THESE

présentée

devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

FORMATION DOCTORALE : MECANIQUE Ecole doctorale des sciences pour l'ingenieur de lyon : mecanique, energetique, genie civil, acoustique (MEGA)

par

Mario MARCHETTI

Magistère Matériaux, Université de Rennes I

ASPECTS GLOBAUX ET LOCAUX DE LA MISE EN ŒUVRE DE LA LUBRIFICATION FLUIDE EN AMBIANCE SPATIALE

Soutenue le 27 Novembre 2000 devant la Commission d'Examen :

Jury M^e M.H. MEURISSE MM. Y. BERTHIER M. DURAND L. FLAMAND H. HERVET J.M. MARTIN A. ROLFO P. VERGNE LMC-INSA Lyon LMC-INSA Lyon Alcatel Space Industries LMC-INSA Lyon LPMC-Collège de France LTDS-Ecole Centrale de Lyon CNES LMC-INSA Lyon

Président

Rapporteur Rapporteur

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Mécanique des Contacts de l'INSA de LYON.



INSA DE LYON DPARTEMENT DES ETUDES DOCTORALES SEPTEMBRE 2000

ECOLES DOCTORALES ET DIPLOMES D'ETUDES APPROFONDIES HABILITES POUR LA PERIODE 1999-2003

ECOLES DOCTORALES N° code national	RESPONSABLE PRINCIPAL	CORRESPONDANT INSA	DEA INSA N° code national	RESPONSABLE DEA INSA
<u>CHIMIE DE LYON</u> (Chimie, Procédés, Environnement) EDA206	M.D. SINOU UCBL1 04.72.44.62.63 sec. 04.72.44.62.64 Fax 04.72.44.81.60	M.P. MOSZKOWICZ 83.45 Sec. 84.30 Fax. 87.17	Chimie Inorganique 910643 Sciences et Stratégies Analytiques 910634 Sciences et Techniques du Déchet 910675	M.J.F.QUINSON Tél 83.51 Fax 85.28 M. P.MOSZKOWICZ Tél. 83.45 Fax 87.17
ECONOMIE ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS (E ² MC) EDA417	M A.BONNAFOUS LYON 2 04.72.72.64.38 Sec 04.72.72.64.03 Fax 04.72.72.64.48	Mme M.ZIMMERMANN 84.71 Fax 87.96	Ville et Sociétés 911218 Dimensions Cognitives et Modélisation 992678	Mme M.ZIMMERMANN Tél. 84.71 Fax 87.96 M. L.FRECON Tél. 82.39 Fax 85.18
ELECTRONIOUE, ELECTROTECHNIOUE, AUTOMATIOUE (E.E.A.) EDA160	M. G.GIMENEZ INSA de LYON 83.32 Fax 85.26.		Automatique Industrielle 910676 Dispositifs de l'Electronique Intégrée 910696 Génie Electrique de Lyon 910065 Images et Systèmes 992254	M. M. BETEMPS Tél. 85.59 Fax 85.35 M. D.BARBIER Tél. 85.47 Fax 60.81 M. J.P. CHANTE Tél. 87.26 Fax 85.30 Mme I.MAGNIN Tél. 85.63 Fax 85.26
EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION (E2M2) EDA403	M. J.P.FLANDROIS UCBL1 04.78.86.31.50 Sec 04.78.86.31.52 Fax 04.78.86.31.49	M. S.GRENIER 79.88 Fax 85.34	Analyse et Modélisation des Systèmes Biologiques 910509	M. S.GRENIER Tél. 79.88 Fax 85.34
INFORMATIOUE ET INFORMATION <u>POUR LA SOCIETE</u> EDA 407	M. J.M.JOLION INSA de LYON 87.59 Fax 80.97		Documents Multimédia, Images et Systèmes D'Information Communicants 910509 Extraction des Connaissances à partir des Données 992099 Informatique et Systèmes coopératifs pour l'Entreprise 950131	M. A.FLORY Tél. 84.66 Fax 85.97 M. J.F.BOULICAUT Tél. 89.05 Fax 87.13 M. A.GUINET Tél. 85.94 Fax 85.38
INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE (EDISS) EDA205	M. A.J.COZZONE UCBL1 04.72.72.26.72 Sec 04.72.72.26.75 Fax 04.72.72.26.01	M. M.LAGARDE 82.40 Fax 85.24	Biochimie 930032	M. M.LAGARDE Tél. 82.40 Fax 85.24
MATERIAUX DE LYON UNIVERSITE LYON 1 EDA 034	M. J.JOSEPH ECL 04.72.18.62.44 Sec 04.72.18.62.51 Fax 04.72.18.60.90	M. J.M.PELLETIER 83.18 Fax 84.29	Génie des Matériaux : Microstructure, Comportement Mécanique, Durabilité 910527 Matériaux Polymères et Composites 910607 Matière Condensée, Surfaces et Interfaces 910577	M. R.FOUGERES Tél. 83.85 Fax 88.30 M. H.SAUTEREAU Tél. 81.78 Fax 85.27 M. G.GUILLOT Tél. 81.61 Fax 85.31
MATHEMATIQUES ET INFORMATION FONDAMENTALE (Math IF) EDA 409	M. NICOLAS UCBL1 04.72.44.83.11 Fax 04.72.43.00.35	M. J.POUSIN 88.36 Fax 85.29	Analyse Numérique, Equations aux dérivées partielles et Calcul Scientifique 910281	M. G.BAYADA Tél. 83.12 Fax 85.29
MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE (MEGA) EDA162	M. J.BATAILLE ECL 04.72.18.61.56 Sec 04.72.18.61.60 Fax 04.78.64.71.45	M. M.MIRAMOND 82.16 Fax 87.10	Acoustique 910016 Génie Ci vil 992610 Génie Mécanique 992111 Thermique et Energétique 910018	M. J.L.GUYADER Tél. 80.80 Fax 87.12 M. M.MIRAMOND Tél. 82.16 Fax 87.10 M. G.DALMAZ Tél. 83.03 Fax 04.78.89.09.80 Mme M.LALLEMAND Tél. 81.54 Fax 60.10

En grisé : Les Ecoles doctorales et DEA dont l'INSA est établissement principal

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Directeur : J. ROCHAT AUDISIO S

BABOUX JC BALLAND B BARBIER D BASTIDE JP BAYADA G BERGER C (MIIe) BETEMPS M BLANCHARD JM BOISSON C BOIVIN M **ΒΟΤΤΑ Η** BOTTA-ZIMMERMAN M (Mme) BOULAYE G (Prof. émérite) BRAU J BRISSAU M BRUNET M BRUNIE L BUREAU JO CAVAILLE JY CHANTE JP CHOCAT B COUSIN M DOUTHEAU A DUFOUR R DUPUY JC EMPTOZ H ESNOUF C EYRAUD L (Prof. émérite) FANTOZZI G FAVREL J FAYARD JM FAYET M FERRARIS-BESSO G FLAMAND L FLEISCHMANN P FLORY A FOUGERES R FOUQUET R FRECON L GERARD JF GIMENEZ G GONNARD P GONTRAND M GOUTTE R (Prof. émérite) GRANGE G GUENIN G **GUICHARDANT M** GUILLOT G **GUINET A GUYADER JL** GUYOMAR D JACQUET-RICHARDET G JOLION JM JULLIEN JF JUTARD A KASTNER R KOULOUMDJIAN J LAGARDE M LALANNE M (Prof. émérite) LALLEMAND A thermique LALLEMAND M (Mme) thermique LAREAL P LAUGIER A LAUGIER C

PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE GEMPPM* PHYSIQUE DE LA MATIERE PHYSIQUE DE LA MATIERE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE MAPLY - MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES DE LYON PHYSIQUE DE LA MATIERE AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE LAEPSI ** VIBRATIONS ACOUSTIQUES MECANIQUE DES SOLIDES Equipe DEVELOPPEMENT URBAIN Equipe DEVELOPPEMENT URBAIN INFORMATIQUE CENTRE DE THERMIQUE DE LYON -Thermique du bâtiment GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE MECANIQUE DES SOLIDES INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE GEMPPM* CEGELY**** - Composants de puissance et applications UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Hydrologie urbaine UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures CHIMIE ORGANIQUE MECANIQUE DES STRUCTURES PHYSIQUE DE LA MATIERE **RECONNAISSANCE DES FORMES ET VISION** GEMPPM* GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE GEMPPM* PRISMa - PRoductique et Informatique des Systèmes Manufacturiers **BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS** MECANIQUE DES SOLIDES MECANIQUE DES STRUCTURES MECANIQUE DES CONTACTS GEMPPM INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION GEMPPM* GEMPPM* INFORMATIQUE MATERIAUX MACROMOLECULAIRES CREATIS** GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE GEGELY**** - Composants de puissance et applications CREATIS ** GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE GFMPPM* **BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE** PHYSIQUE DE LA MATIERE PRISMa – PRoductique et Informatique des Systèmes Manufacturiers VIBRATIONS ACOUSTIQUES GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE MECANIQUE DES STRUCTURES **RECONNAISSANCE DES FORMES ET VISION** UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures AUTOMATIOUE INDUSTRIELLE UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Géotechnique INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE MECANIQUE DES STRUCTURES CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et

UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Géotechnique PHYSIQUE DE LA MATIERE BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE LEJEUNE P LUBRECHT A MARTINEZ Y MAZILLE H MFRIFP MERLIN J MILLET JP MIRAMOND M MOREL R MOSZKOWICZ P NARDON P (Prof. émérite) NAVARRO A NOURI A (Mme) ODET C OTTERBEIN M (Prof. émérite) PASCAULT JP PAVIC G PELLETIER JM PERA J PERACHON G PERRIAT P PERRIN J PINARD P (Prof. émérite) PINON JM PLAY D POUSIN J PREVOT P PROST R RAYNAUD M REDARCE H REYNOUARD JM RIGAL JF RIEUTORD E (Prof. émérite) ROBERT-BAUDOUY J (Mme) (Prof. émérite) ROUBY D ROUX JJ RUBEL P RUMELHART C SACADURA JF Matériaux SAUTERAU H SCAVARDA S THOMASSET D TROCCAZ M UNTERREINER R VELEX P VIGIER G VINCENT A VUILLERMOZ PL (Prof. émérite) ZIMMERMANN M.(Mme) Directeurs de recherche C.N.R.S. : BERTHIER Y COTTE-PATAT N (Mme) FRANCIOSI P MANDRAND MA (Mme) QUINSON JL ROCHE A SEGUELA R Directeurs de recherche I.N.R.A. : FEBVAY G GRENIER S Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M. : PRINGENT AF (Mme) MAGNIN I (Mme) *GEMPPM DES MATERIAUX ** CREATIS TRAITEMENT DE L'IMAGE ET DU SIGNAL ***LAEPSI PROCEDES ET SYSTEMES INDUSTRIELS ****CEGELY

GENETIOUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES MECANIQUE DES CONTACTS INGENIERIE INFORMATIQUE ET INDUSTRIELLE PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE GEMPPM* **GEMPPM*** PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Hydrologie urbaine MECANIQUE DES FLUIDES LAEPSI*** **BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS** LAEPSI*** MAPLY - MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES DE LYON CREATIS*> LEAPSI*** MATERIAUX MACROMOLECULAIRES VIBRATIONS ACOUSTIQUES GEMPPM* UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL – Matériaux THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE GEMPPM* ESCHIL – Equipe SCiences Humaines de l'Insa de Lyon PHYSIQUE DE LA MATIERE INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION CONCEPTION ET ANALYSE DES SYSTEMES MECANIQUES MAPLY - MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES DE LYON GRACIMP - Groupe de Recherche en Apprentissage, Coopération et Interfaces Multimodales pour la Productique CREATIS* CENTRE DE THERMIQUE DE LYON -Transferts Interfaces et Matériaux AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures CONCEPTION ET ANALYSE DES SYSTEMES MECANIQUES MECANIQUE DES FLUIDES GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES GEMPPM* CENTRE DE THERMIQUE DE LYON INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION MECANIQUE DES SOLIDES CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Transferts Interfaces et MATERIAUX MACROMOLECULAIRES AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRIQUE CREATIS** MECANIQUE DES CONTACTS GEMPPM* GEMPPM* MATIERE Equipe Développement Urbain MECANIQUE DES CONTACTS UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE **GEMPPM**^{*} UNITE MICROBIOLOGIE GENETIQUE GEMPPM* MATERIAUX MACROMOLECULAIRES GEMPPM* **BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE** CREATIS** GROUPE D'ETUDE METALLURGIE PHYSIQUE ET PHYSIQUE CENTRE DE RECHERCHE ET D'APPLICATIONS EN LABORATOIRE d'ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DES CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON

<u>Résumé</u>

La lubrification fluide est appliquée dans le domaine spatial depuis les années soixante. Les huiles et graisses utilisées possèdent des caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques adaptées à cet environnement sévère. Néanmoins, d'autres aspects sont à éclaircir avant une mise en œuvre plus sûre. Ils concernent d'abord le nettoyage des organes métalliques et le comportement tribologique et rhéologique des huiles les plus utilisées pour ces applications extrêmes. D'autre part, une compensation des pertes en huile, liées à l'environnement, à leur forte mouillabilité et à l'absence de maintenance est également nécessaire. Des techniques de maintien et d'apport continu de lubrifiant sont donc employées dans les roulements pour garantir la mission du satellite.

La préparation des surfaces pour la lubrification fluide a quatre objectifs. Ce sont : éliminer la contamination qui lui est préjudiciable, obtenir un état de surface reproductible, continuer un nettoyage par solvants et respecter de la législation. La combinaison d'une solution alcaline et d'un azéotrope hydrofluorocarbone-dichloroéthylène a permis de parvenir à une contamination négligeable et à une bonne mouillabilité de l'acier.

En orbite, bon nombre de mécanismes évoluent à des vitesses faibles. La lubrification en régimes élastohydrodynamique ou mixte est alors la plus courante. Deux lubrifiants pour des applications spatiales testés ont montré des comportements différents. Un perfluoropolyalkyléther linéaire forme un film élastohydrodynamique même aux très faibles vitesses. Il est cependant non newtonien aux cisaillements élevés (> 10^5 s⁻¹). Le cyclopentane ramifié demeure newtonien mais le film se rompt en dessous de 10 nm.

Des revêtements anti-migration de très faible tension de surface maintiennent les fluides dans les zones tribologiques utiles (pistes de roulement, ...). On montre qu'une réaction de solubilisation survient néanmoins entre les deux matériaux lorsque le lubrifiant possède une structure chimique proche de celle du solvant du revêtement. Cette réaction entraîne une diminution du pouvoir perlant du film anti-migration.

Une autre solution d'apport de fluide repose sur des structures poreuses imprégnées d'huile. Les phénomènes thermocapillaires n'ont pas été capables d'extraire une quantité significative de lubrifiant. Seule la centrifugation y parvient au-delà d'un seuil de vitesse. Un modèle analytique a été proposé. Le seuil calculé, fonction des caractéristiques du milieu poreux et du lubrifiant, est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, une approche numérique prospective montre une circulation de fluide entre une cage poreuse et les éléments roulants. Cet échange, analogue à celui présent dans les paliers poreux, permet de renouveler le fluide sous l'action de gradients de pression et pourrait inciter à l'utilisation de telles cages.

Ces études contribuent à la mise en œuvre de la lubrification fluide sur des mécanismes pour ambiance spatiale. La suite à donner concerne l'évaluation combinée des différentes solutions envisagées dans notre travail. L'objectif sera de déterminer celles conduisant au meilleur résultat (couple résistant, bruit, durée de vie) et de statuer sur l'efficacité effective des cages poreuses et des revêtements anti-migration.

<u>Abstract</u>

Fluid lubrication is applied for space applications since the sixties. Physico-chemical and rheological properties of lubricants are adapted to such a severe environment. Nevertheless, several aspects have to get clear before a safer use of this lubrication technique. General first ones deal with cleaning procedures of metallic parts and with tribological and rheological behaviour of oils used for these extreme applications. Due to the environment (ultrahigh vacuum, ...), oil spreading, and the absence of maintenance, oil losses must be necessarily compensated. Techniques to continuously feed and to maintain enough lubricant to ensure long lifetime mission are employed in ball-bearings.

Cleaning procedure has four objectives. They include the removal of contaminants harmful for fluid lubrication, a reproducible efficiency, continuity of the use of solvents and the respect of legislation. The combination of an alkaline solution and an azeotrope of hydrofluorocarbon-dichloroethylene allows to reach an acceptable contamination level and a good wettability of stainless steel.

Numerous satellite mechanisms run at low speed. The most common lubrication regimes are so elastohydrodynamic and mixed. Two lubricants for aerospace applications have shown different behaviours. A linear perfluoropolyalkylether can create an elastohydrodynamic film, even at very low speed. It has a non-newtonian behaviour at high shear rates (> 10^5 s⁻¹). The multiply alkylated cyclopentane is newtonian but the film breaks below 10 nm.

Non-wetting coatings with very low surface tension maintain the lubricant in tribological areas (ball-bearings races, ...). We can assume that the oil is able to render low molecular weights fractions constituting the coating soluble when its chemical structure is close of the one of the coating solvent. This reaction causes an increase of the coating wettability.

Another device used to maintain an appropriate lubricant amount is based on oilimpregnated porous structures. Thermocapillary effects are unable to extract a significant quantity of oil. Extraction is only done by centrifugation if a speed threshold is overtaken. This threshold is a function of porous structure and fluid characteristics. A prospective numerical approach, following previous studies in the porous bearing area, has put in evidence a significant exchange of oil between the retainer and the rolling elements. Hydrodynamic pressure gradients allow a renewal of the lubricant outside the porous structure. They could promote the use of porous cages in ball-bearings.

These studies have contributed to develop and evaluate relevant parameters to favor fluid lubrication in mechanisms for space applications. The future objectives will be to determine the ones conducting to the best result (torque, noise, life) and to conclude on the efficiency of porous retainers and non-wetting coatings.

AVANT PROPOS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Mécanique des Contacts de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon. Elle a été conduite en collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales et la Société Alcatel Space Industries.

Je tiens à remercier le Professeur Louis FLAMAND, directeur du Laboratoire de Mécanique des Contacts, pour m'y avoir accueilli et avoir dirigé mon travail de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à Philippe VERGNE, Marie-Hélène MEURISSE et Michel QUERRY pour leur aide quotidienne au cours des longues discussions tout au long de mon travail. La lisibilité du manuscrit doit beaucoup à leurs lectures itératives.

Ses remerciements seraient incomplets sans ceux adressés à Monsieur Georges ROCHE. La quasi-totalité des résultats présentés ici n'existerait tout simplement pas sans son ingéniosité et ses talents pour le développement, la fabrication et la mise au point des différents systèmes expérimentaux que j'ai utilisés. Je n'oublie pas non plus Claude GODEAU pour son aide dans l'utilisation de l'enceinte à ultravide.

Je remercie Monsieur Hubert HERVET, du Collège de France, et Monsieur Jean-Michel MARTIN, de l'Ecole Centrale de Lyon, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie également le CNES de Toulouse, et en particulier Monsieur ROLFO qui a accepté de faire partie du jury de thèse. Ce travail n'aurait pas pu être conduit sans l'aide du Département Mécanismes. Pour cela, je voudrais particulièrement remercier Monsieur Jacques SICRE, tuteur de ma thèse, pour son aide précieuse, son implication et sa bonne humeur.

Mes remerciements s'adressent également à la Société Alcatel Space Industries, et notamment à Monsieur Michel DURAND qui a suivi ce travail, mais aussi à Madame EISENBERG pour son aide dans les nombreuses analyses conduites sous sa responsabilité. Les remerciements s'étendent à l'ensemble du personnel du laboratoire, mais également à d'autres qui m'ont aidé pendant trois années.

Certains du LMC ont même hérité d'un nom "sioux", dont le Docteur Jérôme MOLIMARD, alias "Lémurien Multiple", animal au poil ras mais le seul lémurien crépu, m'a volé la primeur. Sans lui, les mesures d'épaisseurs de film lubrifiant auraient tourné court. N'empêche, deux ans et demi à le côtoyer m'ont beaucoup appris. Et Maria-Laura sait déjà la chance qu'elle a, pour le meilleur, et pour le pire.

Je voudrais parler à nouveau de Georges ROCHE, dit "Renard Argenté" ou encore "H4g4" pour la "justesse" de ses montages mécaniques. Du Kilomètre Lancé, version Nagano réduite, à la centrifugeuse ! Il a réussi à m'apprendre à me servir d'un outil sans blesser les autres, mais aussi sans me blesser moi-même ... Michel QUERRY, "Lama Facétieux", dont les facéties ne sont pas finies, Philippe VERGNE "Courroux Facile", mais jamais très courroucé pour peu qu'on en parle ... Claude GODEAU, dit "Claudius Magnus", le seul être à faire voler les marteaux d'après la légende, transmise oralement par les anciens de la tribu LMC. Georges TOULONIAS, connu sous le pseudo de "Taureau Agile", capable de faire pâlir une vis CHC lorsqu'il s'en approche pour la serrer ... La machine à galets n'a pas fini de trembler ! Ou encore Lionel LAFARGE "and his blackboard", la seule personne qui consomme autant de vélos par an que moi en une vie, Claude COURTOIS qui m'a évité de finir la rédaction dans le noir complet, Anne-Marie COLIN, jamais fatiguée malgré nos visites incessantes pour tout et n'importe quoi, surtout n'importe quoi, Pascal SOUGEY "comptable" plus concentré qu'un coulis de tomate, Thierry DUPASQUIER, Pierre AEBY, Jeannine ALVES-VAZ, et tous les autres, dont Monique CASSARD et Maryvonne LORMAND, ces deux dernières avant préféré la retraite à nos trépidations ...

A Jean-Michel et Christelle DUMONT, l'un pour sa patience et m'avoir donné deux mains gauches de Playmobil[®] en informatique (ce qui est mieux que deux pieds gauches), l'une pour ses recettes de cuisine et sa gentillesse. Couleuvre Lascive, dont l'identité dévoilée par Interpol et le FLNC canal non historique est "Eric Niccolini". Seul corse à faire passer le travail avant la sieste. Si sa thèse n'est pas encore finie au moment où ces lignes paraissent, la paresse n'y est pour rien ! "La Sansan", qui déteste être appelée ainsi mais Sandrine COULON, c'est long. Qui dispose d'un Fan Club mais refuse de signer des photos dédicacées. On comprend que globalement, David "Chérinou" LORNAGE n'aie pas une vie facile ... Au Docteur Christophe DESRAYAUD pour les longues foulées au Parc et son maniement du Sl.. Lé...., et au Docteur Sylvie DESCARTES qui m'ont accueilli dans cette grande ville et initié au Beaujolais (pauvres chasseurs ...). Je n'oublie pas leur petite Chloé ! A Agnès Samuel et au Docteur Daniel NELIAS, qui n'ont pas craint pour leurs biens mobiliers et immobiliers en me permettant de vivre paisiblement à la Croix Rousse. Au docteur Michel CONTE, auprès de qui j'ai toujours dégagé une impression de sous-vitalité, au Professeur Philippe VELEX, qui m'a fait passer de la catégorie poids plume en littérature à celle de poids coq ... Et surtout à toi Docteur Benyebka "Ben" Bou-Said, qui a réussi en une heure ce que d'autres essaient depuis des années.

A Nelly "Zorra" et au Docteur Fabrice "Coyote" VILLE, pour le soutien au cours de trois années de thèse. Les parties de squash, version "les animaux du monde" ou le faucon maltais l'emporte sur la chasse au papillon et le saut du cabri, les soirées à Conzy ...

Dites les amis, c'est loin l'Amérique ? Loin, je ne sais pas, mais long, sans vous tous certainement.....

... Et que faudrait-il faire ?

Chercher un protecteur puissant, prendre un patron, Et comme un lierre obscur qui circonvient un tronc Et s'en fait un tuteur en lui léchant l'écorce, Grimper par ruse au lieu de s'élever par force ? Non, merci. Dédier, comme tous ils le font, Des vers aux financiers ? se changer en bouffon Dans l'espoir vil de voir, aux lèvres d'un ministre, Naître un sourire, enfin, qui ne soit pas sinistre ? Non, merci. Déjeuner, chaque jour, d'un crapaud ? Avoir un ventre usé par la marche ? une peau Qui plus vite, à l'endroit des genoux, devient sale ? Exécuter des tours de souplesse dorsale ?... Non, merci. D'une main flatter la chèvre au cou Cependant que, de l'autre, on arrose le chou, Et donneur de séné par désir de rhubarbe, Avoir un encensoir, toujours, dans quelque barbe? Non, merci ! Se pousser de giron en giron, Devenir un petit grand homme dans un rond, Et naviguer, avec des madrigaux pour rames, *Et dans ses voiles des soupirs de vieilles dames ?* Non, merci ! Chez le bon éditeur de Sercy Faire éditer ses vers en payant ? Non, merci ! S'aller faire nommer pape par les conciles Que dans les cabarets tiennent des imbéciles ? Non, merci ! Travailler à se construire un nom Sur un sonnet, au lieu d'en faire d'autres ? Non, Merci ! Ne découvrir du talent qu'aux mazettes ? Etre terrorisé par de vagues gazettes,

Et se dire sans cesse : "Oh, pourvu que je sois Dans les petits papiers du Mercure François ?"... Non, merci ! Calculer, avoir peur, être blême, Préférer faire une visite qu'un poème, Rédiger des placets, se faire présenter ? Non, merci ! non, merci ! non, merci ! Mais... chanter, Rêver, rire, passer, être seul, être libre, Avoir l'æil qui regarde bien, la voix qui vibre, Mettre, quand il vous plaît, son feutre de travers, Pour un oui, pour un non, se battre, -ou faire un vers ! Travailler sans souci de gloire ou de fortune, A tel voyage, auquel on pense, dans la lune ! N'écrire jamais rien qui de soi ne sortît, Et modeste d'ailleurs, se dire : mon petit, Sois satisfait des fleurs, des fruits, même des feuilles, Si c'est dans ton jardin à toi que tu les cueilles ! Puis, s'il advient d'un peu triompher, par hasard, Ne pas être obligé d'en rien rendre à César, Vis-à-vis de soi-même en garder le mérite, Bref, dédaignant d'être le lierre parasite, Lors même qu'on n'est pas le chêne ou le tilleul, Ne pas monter bien haut, peut-être, mais tout seul ! ...

Edmond Rostand "Cyrano de Bergerac" Acte II, scène 8

A toute ma famillesurtout les petits derniers

A Stéphane, Magali et Chloé A Hervé A Loïc, Emmanuelle, Tanguy et Lisa A Gaëlle, Guillaume et ... A Pascale, Stéphane et Manon A Jacques, Valérie et Ohyan SICRE A Tony, Jenny et Iwan MORTON-BLAKE A Patricia et Nicolas A Stéphanie et Marc A Nelly, Fabrice et ... A Christophe, Sylvie et Chloé A Eric A Jérôme et Maria-Laura A Françoise A Fabienne et Stéphane A Jean-Michel et Christelle A Ben, Dimy et Samir Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale

TABLE DES MATIERES

Notations	19
Introduction générale	23
Chapitre 1 : Situation du problème	25
I- Introduction. La lubrification fluide dans les mécanismes spatiaux	
1- Généralités. Caractéristiques de l'ambiance spatiale	
a- L'environnement spatial	
Phases de pré-vol et de vol	
L'environnement spatial	
b- La lubrification fluide	
c- Avantages de la lubrification fluide	
2- Les roulements	
a- Généralités	
b- Caractéristiques et lubrification	
Caractéristiques	
La lubrification	
c- Cas particulier des applications spatiales	
II- Objectifs et démarche de l'étude	
1- Positionnement du problème. Objectifs	
2- Démarche expérimentale	
a- Préparation des surfaces	
b- Comportement rhéologique et tribologique de lubrifiants	35
c- Migration et confinement du lubrifiant	
d- Rôle d'une structure poreuse dans l'alimentation d'un mécanisme	
e- Perspectives d'applications aux roulements à billes	
Chapitre 2 : La préparation des surfaces	
I- Le nettoyage des surfaces. Implication sur la lubrification fluide	
1- Les objectifs du nettoyage. Les contraintes de la législation	
2- Définition d'une surface. Classification des polluants	41
3- Les remplaçants potentiels des CFC	
a- Les perfluorocarbone (PFC) et hydrofluorocarbone (HCFC)	
b- Les perfluoropolyalkyléthers	43
c- Les méthylsiloxanes	44
d- Les hydrofluoroéthers	45
e- Les hydrofluorocarbones	45
f- Autres solvants organiques	47
g- Récapitulatif	
II- Evaluation de trois remplaçants aux CFC	
1- Approche employée	
a- Sélection des remplaçants des CFC, des substrats et des contaminants	50

Les solvants retenus	50
Les substrats	51
Les contaminants	52
b- Méthodes d'évaluation de l'efficacité employées	52
2- Evaluation des remplaçants du CFC 113 au nettoyage de surfaces d'acier	53
a- Mise en place d'un état de référence	53
La tension de surface	54
L'analyse infrarouge	54
La contamination particulaire	54
b- Résultats avec les remplaçants des CFC 113	54
La procédure "quatre solvants"	56
L'hydrofluoroéther en co - solvant avec le mélange d'hydrocarbures	57
L'hydrofluorocarbone en azéotrope avec le dichloroéthylène	57
III- Discussion	
IV- Conclusion	
Chapitre 3 : Comportement rhéologique et tribologique de deux h pour ambiance spatiale	uiles 61
I. Rannels des connaissances sur ces lubrifiants	62
1- Le cyclopentane ramifié	62
2- Structure chimique	02 62
h-Particularité du démouillage additifs Rhéologie	02 62
2 Le perfluoropolyallyléther linégire	02 63
2- Le perfuoropolyaikyleiner lineaire	
b. Comportement tribochimique	05 64
Dégradation	0 4 64
Degradation establique	0 4 64
Solution non algoillement	04
a Comportament rhéologique : fluide neutonien ou non 2	00
2. A serve a la serve foi mental.	0/
5- Approche experimentale	
11- Etude experimentale de deux inbrittants finides pour applications spatiales	09
1- Comportement rheologique a granas taux de cisatilement	
a- Fresentation du materier	
L og rh formètres	09
Les meometres	1
D- Essais realises et resultats	12
Memarques preniminaires	12
Mesures de viscosite	
c- Interpretation des resultats	
2- Aptitude à la generation de films EHD en roulement et glissement. Interferometrie	en
film mince	
a- Description de la machine JEROTRIB	
L'interferometrie optique en films minces	
Banc d'essais JERUTRIB	
b- Unoix des experiences. Estimation des hauteurs de film	
c- Kesuitats et discussion	80
Epaisseurs de film en roulement pur	80

Epaisseurs de film en roulement/glissement	84
III- Conclusion	87
Chapitre 4 : Les revêtements anti-migration	89
I- Généralités sur le mouillage et le confinement d'un lubrifiant	90
1- Phénomènes impliqués dans l'étalement d'un fluide	91
2- Nature chimique et structure des revêtements non mouillants	
a- Les produits potentiels	93
Les polyméthacryalates fluorés	94
Le revêtement plasma	95
b- Caractéristiques fonctionnelles et morphologiques des revêtements retenus	96
Le mouillage	96
Microscopie à force atomique (A.F.M.)	97
3- Interaction entre un film barrière et un lubrifiant : synthèse bibliographique	
II- Etude de l'interaction entre film barrière et lubrifiant	99
<i>I- Immersion prolongée des revêtements dans le lubrifiant</i>	
a- Comportement en présence d'un perfluoropolyalkyléther linéaire	99
Le polyméthacrylate fluoré	
PIFE plasma C.V.D. radiofrequence	100
b- Comportement avec un cyclopentane ramifié	101
Le polymethacrylate fluore	101
PIFE plasma C.V.D. radiofrequence	102
c- Recherche de traces de l'interaction par analyse chimique elementaire	103
Bilan	103
d- lest de longue durée	104
Observations	104
Mesures d'angles de goutte	104
Conclusion	105
2- Cisallement à un film de lubrifiant sur une surface revetue	105
a- Comportement du polymetnacrylate fluore avec i nulle perfluoropolyalkyletner	106
Intealle	100
<i>b</i> - Componement du porymetriaci yrate nuore avec le cyclopentalle ramme	100
5- Interpretation des resultats	1100
	110
Chanitra 5 · Dâla d'un structura norausa imprégnée dans l'alimentation	n
Chaptere 5 : Kole u un structure poreuse impregnee dans l'annentauc	Ш 112
en lubrifiant fluide	113
I. Introduction revue hibliographique	114
1- Généralités	114
a- Utilisation des structures poreuses	114
h- Aspects tribologiques. Cas particulier des mécanismes spatiaux	114
2- Les movens de libération du fluide	
a- Le mouillage, la capillarité de surface	
b- Les effets thermiques	116
c- La centrifugation	117
d- Action d'un gradient de pression hydrodynamique	118

e- Evaporation - condensation	120
Revue bibliographique	120
Cas d'un fluide libre	122
Lubrifiant emmagasiné dans une structure poreuse	122
3- Recensement des matériaux. Sélection pour l'étude	123
a- Polymères	123
Le PTFE, le Duroïd	123
Les résines phénoliques	123
Le nylon	125
Le polyimide	126
Le polyuréthane	127
Cas particulier d'un polyéthylène	129
b- Métaux et alliages	129
c- Céramiques	130
d- Choix des matériaux retenus	130
4-Cararctérisation des structures poreuses sélectionnées	131
a -Morphologie des structures poreuses	131
Microscopie optique	131
Microscopie électronique à balayage	132
b- Caractérisations de la porosité	134
Porosité volumique	134
Perméabilité	137
II- Imprégnation des structures poreuses	138
1- Modèles d'imprégnation	138
a- Modèle classique	139
b- Approche diffusive	140
2- Mise en œuvre de l'imprégnation	140
III- Evaluation statique de l'apport par des structures poreuses imprégnées	143
1- Approche expérimentale	143
2- Résultats	144
a- Migration causée par la rugosité de surface	144
b- Migration causée par effet Marangoni	146
3- Analyse	147
IV- Evaluation dynamique de l'apport par des structures poreuses imprégnées	150
1- Etude de la centrifugation	150
a- Mise en œuvre expérimentale	150
b- Résultats et discussion	150
c- Développement d'un modèle analytique	152
2- Modélisation de la circulation de fluide dans une cage poreuse	156
a- Approche du problème	157
Mise en équations de l'écoulement entre la bille et la cage poreuse	157
Choix de la méthode de résolution numérique	160
b- Résultats numériques	160
V- Conclusion	163
Conclusion cónónala	177
Conclusion generale	10/
Bibliographie	171

Annexe 1 : Aperçu des différentes techniques et de contrôle	du nettoyage.
Protocole expérimental	
I- Aperçu des différentes techniques de nettoyage	
1- Nettoyage aqueux	
Acides et bases	
Les tensio - actifs	
Les émulsions	
2- Utilisation de solvants organiques	
a- Les solvants seuls	
b-Les co - solvants	
3- Le bombardement d'ions lourds (plasma).	
4- U V /ozone	194
5- Les fluides supercritiques	194
II- Méthodes de contrôle de l'état de propreté	
1- La nesée	195
2- Le mouillage	195
3- Autres méthodes (spectroscopiques traceurs)	
III- Protocole d'évaluation des remplacants du CFC 113	
1- Matériel utilisé	197
2- Protocole expérimental	
a. Création d'un état de référence	
h- Protocole avec les remplacants du CEC 113	
Drocédure quatra solvants	
Procédure quare solvans Procédure avec l'hydrofluoroéther ou l'hydrofluorocarbone	
Annexe 2 : Imprégnation des structures poreuses	
I- Justification des valeurs des paramètres de l'imprégnation	
1- Nettoyage, étuvage	
2- Choix de la température et vitesse de montée capillaire	
3- Pression de travail	
II- Taux d'imprégnation obtenus	
1- Elimination du surplus de lubrifiant	
2- Taux d'imprégnation des structures poreuses	
Annexe 3 : Mise en œuvre et évaluation de la lubrifica	tion dans un
roulement pour ambiance spatiale avec le banc d'essais RAN	11207
I- Objectifs. Paramètres des essais	
1- Paramètres fixés	
2- Paramètres variables	
II- Hiérarchisation des essais	
III- Bilan	

Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale

NOTATIONS

a	: rayon de contact
А	: aire de l'interface liquide-vapeur lors du mouillage d'une surface
A _{pore}	: aire des pores dans une structure poreuse
$\mathbf{B}, \overline{\mathbf{B}}$: conductance et conductance moyenne d'un pore
c	: jeu radial d'une bille de roulement dans son logement de la cage
c_0	: facteur de forme des pores
$\dot{C_i}$, D_i	: constantes de l'expression de la cinétique de fractionnement lors de
1/ 1	l'évaporation
dFcisaillement	: force élémentaire de cisaillement entre deux couches de lubrifiant
dS	: aire d'une couche élémentaire de lubrifiant cisaillé
d _m	: diamètre sur lequel s'effectue le mouvement des billes dans un roulement
D	: coefficient de "diffusion" du fluide dans les pores lors de l'imprégantion
e	: excentration de la bille d'un roulement dans son logement de la cage
E ₁ , E ₂ , E'	: modules d'Young des corps en contact et équivalent $\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left(\frac{(1 - v_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - v_2^2)}{E_2} \right)$
F	: énergie libre de l'interface liquide-vapeur dans la phase de mouillage d'une surface
h	: épaisseur du film lubrifiant
h_c, h_{min}	: épaisseur de lubrifiant au centre et épaisseur minimale dans un contact
H	: épaisseur d'un anneau poreux
h _{cisaillée}	: épaisseur de fluide cisaillée dans un rhéomètre
h_d, h_g	: hauteurs de film respectivement à droite et à gauche d'une bille dans un
2, 8	roulement
Κ	: perméabilité
L	: longueur d'un capillaire supposé rectiligne
L	: longueur d'un élément de cage poreuse entre deux billes
L_{Moes}, M_{Moes}	: paramètres de Moes
m	: masse de fluide
Μ	: masse molaire d'un molécule
M _{couple}	: couple résistant du rhéomètre
m _{mat}	: masse de matière d'une structure poreuse sèche
m _{sat}	: masse de fluide présent dans les pores pour une imprégnation à saturation
M _S	: surface spécifique des pores
n	: nombre de moles
n(P)	: indice de réfraction du lubrifiant en fonction de la pression
N _{S,pore}	: densité surfacique de pores
N _{V,pore}	: densité volumique de pores
Р	: pression du fluide
P*	: pression du fluide lorsqu'il est dans une structure poreuse
P_d, P_g	: pression du fluide respectivement à droite et à gauche de la bille d'un roulement
Q_{epd}, Q_{spd}	: débits entrant et sortant de la cage poreuse à droite de la bille
Qepg, Qspg	: débits entrant et sortant de la cage poreuse à gauche de la bille
Q _{spi} , Q _{sps}	: débits sortant des faces supérieure et inférieure de la cage poreuse
	respectivement
r	: coordonnée radiale dans le système de coordonnées cylindriques
R	: constante des gaz parfaits

$\vec{\mathcal{R}}$: résultante des forces volumiques dans l'équation de Navier-Stokes
R _g	: rayon de giration
\mathbf{R}_{1} , \mathbf{R}_{2} , \mathbf{R}_{x} , \mathbf{R}_{y} ,	: rayons de courbure des corps en contact, selon x, y et équivalent
R'	$\left(\frac{1}{\mathbf{R}'} = \frac{1}{\mathbf{R}_1} + \frac{1}{\mathbf{R}_2}\right)$
r _{bille}	: rayon d'une bille d'un roulement
r_e, r_i	: rayons extérieur et intérieur d'un anneau poreux
r _{pore} , r' _{pore} , R _{pore}	: rayons de pores
r _{sillon}	: rayon de courbure d'un fluide dans un sillon créé par la rugosité
r ₀	: coordonnée radiale de la surface mobile du fluide lors de la centrifugation
S	: pouvoir d'étalement
t T	: temps
	: temperature
T _{ie}	: tortuosité radiale movenne d'un pore
I _r →	
U	: vecteur vitesse du fluide
$ec{\mathrm{U}}_1, ec{\mathrm{U}}_2$: vitesses des corps en contact lubrifié
V _{CS}	: volume correctif de surface
V _{lubrifiant}	: volume de lubrifiant situé dans les pores
V _M	: volume molaire d'un composé organique
V _{MS}	: volume de matière de surface
V _{mat}	: volume occupé par la matière dans une structure poreuse
V _{pore}	: volume occupé par les pores dans une structure poreuse
V _{tot}	: volume macroscopique total d'une structure poreuse
W	: charge appliquée au contact
х, у, Z	. coordonnees cartestennes
α	: piézoviscosité du lubrifiant
$\alpha_{\text{huile}}, \alpha_{\text{mat}}$: coefficients d'expansion thermique respectifs d'une l'huile et de la matière
	solide d'une structure poreuse
β	: paramètre pour la détermination de la vitesse de rotation d'une bille de
	roulement en fonction de celle de l'arbre
ΔH_{v}	: chaleur latente de vaporisation d'une huile
η	: viscosité du fluide
φ	: angle entre le vecteur vitesse de la bille d'un roulement et sa projection sur l'axe
×	de coordonnées cartésiennes x'x
$\Phi_{\rm V}$: porosite volumique
$\Phi_{ m VC}$: porosite volumique corrigee
γ	: deformation de cisaillement
γ _c	: tension de surface critique d'une surface solide
$\gamma_{\rm LV}$: tension de surface de l'interface liquide-vapeur
$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement auquel est soumis le fluide
• γ _{max}	: taux de cisaillement maximum auquel est soumis le fluide
Λ	: taux de glissement $\left(\Lambda = \frac{2.(U_1 - U_2)}{U_1 + U_2}\right)$

- : masse volumique de la matière formant le réseau solide d'une structure poreuse ρ_{mat} : contrainte de cisaillement τ : angle de mouillage du fluide θ : vitesse de rotation angulaire ω : vitesse de rotation angulaire seuil en centrifugation ω_{c}
- : taux de fractionnement d'un fluide lors de son évaporation ω_{i}

Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale

Introduction générale

L'étude conduite et présentée ici constitue une étape supplémentaire dans le souhait du Centre National d'Etudes Spatiales et de ses partenaires industriels de maîtriser la lubrification fluide pour des mécanismes embarqués. Les critères de sélection étant de plus en plus sévères et la durée des missions allant croissant, les phénomènes physiques qui régissent l'apport et le maintien du lubrifiant dans le mécanisme (engrenage, roulement à billes, ...) et son comportement dans le contact ont besoin d'être identifiés afin d'en acquérir la maîtrise.

En particulier, le maintien et l'apport en lubrifiant fluide d'un système s'appuient sur des structures poreuses imprégnées d'huile. Le comportement de ce fluide tant à l'intérieur de ces structures que lorsqu'il en est extrait dépend de la mouillabilité, de la rugosité et de la propreté de la surface sur laquelle il se trouve, mais aussi des sollicitations auxquelles il est ensuite soumis (température, cisaillement, vide secondaire, ...).

Ce travail s'inscrit donc dans un contexte général de compréhension des phénomènes physiques qui interviennent dans la mise en œuvre de la lubrification fluide d'un mécanisme spatial. L'étude se rattache au cas particulier d'un roulement à billes, notamment la cage et le lubrifiant. Cette recherche fait appel à deux disciplines que sont la rhéologie et la physicochimie et elle se décompose en deux niveaux d'observations.

La première échelle est avant tout globale et vise à déterminer :

- comment un lubrifiant peut être emmagasiné dans une structure poreuse et les moyens dont on dispose pour l'en extraire lorsque le besoin s'en fait sentir,

- comment certains revêtements peuvent l'empêcher de s'étaler sur des surfaces non fonctionnelles en le confinant dans les zones tribologiques,

- quelles sont ses caractéristiques rhéologiques dans des conditions sévères de cisaillement.

Il s'agit donc essentiellement de phénomènes et de caractéristiques physico chimiques ou rhéologiques tels que la capillarité, la mouillabilité, l'écoulement de fluides.

La deuxième échelle est plus locale et s'attache aux aspects moléculaires :

- quels sont les facteurs qui affectent la pérennité du contact et des lubrifiants,
- quelles sont les interactions chimiques entre les composés et leurs incidences,
- de quelle la manière le lubrifiant s'organise-t-il dans le cas de très faibles épaisseurs ?

Dans un premier chapitre, nous présentons rapidement la lubrification fluide et son application au domaine spatial. Son intégration dans les roulements est également évoquée. Nous abordons ensuite la problématique de l'étude et la manière dont nous l'avons conduite.

Le second chapitre est consacré à la préparation des surfaces avant lubrification. L'éradication des solvants chloro fluoro carbonés (CFC) a conduit à la recherche et à l'évaluation de remplaçants. Nous procéderons à l'analyse détaillée des solutions de remplacement dans une première partie. La deuxième traitera des méthodes employées pour l'évaluation de trois remplaçants et des résultats obtenus.

L'étude rhéologique, décrite dans le troisième chapitre, porte sur deux huiles les plus utilisées en ambiance spatiale. Après un rappel bibliographique, nous présenterons le comportement de ces lubrifiants à fort taux de cisaillement. Leur aptitude à générer des films élastohydrodynamiques dans des conditions réalistes de contact constitue le second aspect du travail expérimental réalisé dans cette partie. Nous en déduisons leur rhéologie à des taux de cisaillement plus élevés que ceux de la première partie.

Dans le domaine spatial, le confinement d'un lubrifiant s'appuie essentiellement sur l'utilisation de revêtements non mouillants, appelés films barrières, qui constituent l'objet du quatrième chapitre. Outre les produits potentiels et leur mode d'action, les interactions chimiques avec les lubrifiants y seront évoquées, évaluées et analysées.

Le cinquième chapitre porte sur l'utilisation de structures poreuses pour l'apport en huile d'un contact lubrifié. Un rappel bibliographique permettra de faire un état de l'art sur les phénomènes physiques qui permettent la libération du fluide et les matériaux poreux employés. Nous terminons par la sélection des structures poreuses utilisées dans notre étude et leurs caractérisations. La seconde partie traite des conditions et des méthodes d'imprégnation des milieux poreux. L'effet des rugosités d'un substrat, d'un gradient de température, de la centrifugation et les échanges au sein des cages poreuses seront alors étudiés. L'objectif sera d'évaluer et de chiffrer, expérimentalement et numériquement, l'apport de ces réservoirs poreux dans la lubrification d'un mécanisme spatial.

La conclusion générale synthétisera l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude. Nous avancerons quelques perspectives, notamment à propos de tests de durée de vie de roulements. Nous terminerons par quelques solutions technologiques qui semblent envisageables pour des mécanismes simples.

Chapitre 1 SITUATION DU PROBLEME

<u>I- Introduction. La lubrification fluide dans les</u> <u>mécanismes spatiaux</u>

1- Généralités. Caractéristiques de l'ambiance spatiale

a- L'environnement spatial

Cet environnement peut se scinder en deux parties. Pour commencer, il y a ce qu'un mécanisme subit pour accéder à son orbite de travail. Puis viennent les caractéristiques propres au milieu spatial.

Les mécanismes conçus pour des vols spatiaux subissent d'abord les tests de qualification. Ces derniers aggravent les conditions rencontrées en réalité afin de mettre en évidence les marges de dimensionnement (capacité de charge, nombre de cycles, tenue en température). C'est notamment le cas des vibrations, des rayonnements, du vide poussé, de la microgravité, des cycles thermiques et de la durée de vie. Ces différentes conditions sont reprises et détaillées individuellement.

Phases de pré-vol et de vol

Les vibrations interviennent essentiellement durant la phase de lancement (poussée et détachement des étages du lanceur). Les accélérations peuvent atteindre 40 à 50g, en particulier lors du lancement **[182]**. Les fréquences sont basses et dans le domaine acoustique, aléatoires, allant jusqu'au choc. Elles conditionnent parfois les dimensions de certains mécanismes, comme les roulements. Elles sont quelquefois à l'origine de perte de précharge, de détérioration des billes et des pistes.

L'environnement spatial

Les rayonnements rencontrés dans l'environnement spatial sont assez diversifiés. Ils représentent la quasi-totalité du spectre des fréquences (des UV aux rayons X). A ces bombardements de photons s'ajoute celui des particules. Ces dernières proviennent des plasmas, des rayons cosmiques, de la Ceinture de Van Allen, des éruptions solaires, ... Les espèces chimiques présentes sont principalement N2, O2, H2 et He2. L'activité solaire génère de l'oxygène atomique O et des protons H⁺, produits radicalaires extrêmement réactifs. En fonction de leur altitude, les satellites sont plus ou moins affectés par ces rayonnements. Ils induisent généralement des réactions chimiques "parasites" qui affectent essentiellement les composés organiques (polymères, lubrifiants fluides). Cela entraîne le plus souvent une polymérisation radicalaire incontrôlée et un dégazage d'espèces chimiques [66, 214]. Les autres aspects sont les potentiels électriques et les arcs de décharges provoqués par les particules ionisées. Ces phénomènes électriques peuvent provoquer des détériorations de surface et des contaminations. Cependant, il convient de modérer les risques que de tels phénomènes peuvent causer sur les organes à fonction tribologique. En effet, la plupart des matériaux susceptibles d'être détériorés sont rarement soumis à une exposition directe puisque situés au cœur des mécanismes. Un scellement ou des écrans métalliques constituent alors des solutions efficaces.

En raison de l'exposition directe au soleil et des autres irradiations, les équipements sont soumis à des variations thermiques parfois importantes (-25 à +55°C pour des

mécanismes internes, -110 a + 130°C pour des appendices extérieurs tels les panneaux solaires déployés). Bien que supportables par une structure, ces contraintes thermiques doivent être prises en considération pour la détermination des charges, des jeux et des couples de fonctionnement dans les différents roulements et paliers. De plus, la gamme de viscosité à basse et haute température de certains lubrifiants fluides rend leur utilisation impossible.

En raison de leur altitude, les satellites opèrent sous gravité réduite. L'accélération de la pesanteur évolue avec l'altitude selon une loi inversement proportionnelle à l'altitude. Cette gravité réduite est généralement équilibrée par la force d'inertie centrifuge due à la vitesse de rotation du satellite sur son orbite (quelques km.s⁻¹). L'écoulement du lubrifiant est principalement régi par les forces interfaciales (mouillabilité, capillarité). Le confinement du lubrifiant fluide est par conséquent plus difficile. En outre, dans le cas des roulements, les charges dues à la gravité et aux accélérations lors du lancement disparaissent. Seules demeurent les précharges, les effets de balourd et les interactions entre les éléments du roulement (bagues et cage).

Le dernier point est le vide poussé dans lequel vont évoluer les mécanismes. Au-delà de 500 km, la pression est de $1,33.10^{-6}$ Pa et est voisine de 10^{-9} Pa en orbite géostationnaire (≈ 36000 km). Cette absence d'espèces gazeuses ne permet pas la dissipation thermique par convection. La présence de cette atmosphère réduite ralentit le satellite et l'oblige à procéder à des corrections de trajectoire par l'intermédiaire de ses moteurs. La combustion des carburants (ergols) génère des vapeurs de composés azotés (ammoniac, ...) qui s'ajoutent aux espèces citées auparavant et constituent autant de pollution potentielle.

Enfin, à pression ambiante, toute surface est recouverte d'oxydes. Ces derniers se subliment et/ou se décomposent, selon les matériaux, lorsque la pression chute. Ce phénomène est parfois critique avec les métaux. La couche d'oxydes limite les forces d'adhésion à courte portée qui existent entre deux métaux. Son absence peut conduire à des soudures froides et un blocage du mécanisme. La lubrification, fluide ou sèche, permet d'éviter ces avaries.

Ces conditions sont autant de contraintes pour un lubrifiant fluide. Tout d'abord, peu de fluides satisfont les critères (tenue au vide, viscosité correcte sur une plage de température large, compatibilité avec les matériaux, ...). Ensuite, l'évaporation engendrée par le vide poussé constitue une perte non négligeable lorsqu'on considère la durée des missions actuelles et à venir (au moins dix ans). L'évaporation et l'action des espèces radicalaires contribuent à modifier les caractéristiques rhéologiques des huiles. La disparition des couches adsorbées et des oxydes change la mouillabilité. L'étalement et la formation d'un film fluide sont donc modifiés. La condensation des vapeurs de lubrifiant est difficilement maîtrisable et peut survenir sur des éléments sensibles comme des optiques ou des connecteurs.

Un résumé des spécificités de l'environnement spatial est proposé dans le Tableau 1-1.

Environnement	Problème potentiel	Origine
lancement	élimination du lubrifiant solide, "fretting", matage, éjection du lubrifiant fluide, "brinelling" des surfaces en contact	lancement sous fortes charges
vide poussé	perte d'huile contamination d'optiques	évaporation condensation
rayonnement	dégradation des polymères oxydation ou érosion des lubrifiants solides	rayonnements et particules ionisants oxygène atomique
température	mauvaise lubrification aux températures extrêmes	décomposition/évaporation aux hautes températures rhéologie aux températures extrêmes solidification aux basses températures
vie orbitale	contamination des zones sensibles par des particules, perte et migration des lubrifiants fluides	gravité réduite, migration

 Tableau 1-1 : résumé des spécificités de l'ambiance spatiale [182]

b- La lubrification fluide

Historiquement, l'étude et le formalisme de la lubrification ont commencé à la révolution industrielle avec les besoins de fabrication, l'accroissement des vitesses de rotation. C'est à cette époque que Reynolds a développé sa théorie (1886). Cependant, bien avant, Léonard de Vinci et Coulomb s'étaient intéressés au frottement **[33]**. Ce dernier a mis en évidence la relation de proportionnalité entre la charge appliquée et la force de frottement dans un mouvement de glissement pur, conduisant à la définition du coefficient de frottement.

L'objectif de la lubrification est de séparer des surfaces en mouvement relatif à l'aide d'un matériau qui n'endommagera pas ces surfaces. Le cisaillement de ce matériau doit causer le moins de résistance possible. Si la lubrification fluide a été longuement étudiée, celle basée sur la graisse, ou encore la lubrification sèche ne l'ont été que bien plus récemment. Il n'existe pas de formalisme mathématique en décrivant physiquement les mécanismes. On distingue principalement trois grands types de régimes de lubrification, illustrés par la courbe de Stribeck [**214**]:



Figure 1-1. : évolution du coefficient de frottement en fonction du rapport hauteur de film/rugosité quadratique

Les frontières entre les différents domaines ne sont en réalité pas aussi clairement définies. Celles-ci sont fonction des conditions de fonctionnement (vitesse, charge, température) et des réponses du mécanisme comme du lubrifiant. C'est la conjonction de ces deux aspects qui définit le régime de lubrification. Le paramètre lambda employé pour distinguer chacun des régimes est le rapport de la hauteur de film pour des surfaces supposées idéalement lisses et la moyenne quadratique des rugosités de surface.

Pour lambda >> 3, un film complet de lubrifiant sépare les surfaces et couvre totalement les aspérités. Il s'agit alors de lubrification hydrodynamique. Trois paramètres interviennent dans ce régime de lubrification : la viscosité du lubrifiant, la vitesse des surfaces en mouvement relatif, la géométrie du convergent, i.e. l'entrée du contact. Ce régime intervient surtout dans les paliers et les butées **[80]**.

Lorsque lambda est aux environs de 3, on entre dans le régime élastohydrodynamique. Les charges sont plus élevées et agissent sur des surfaces plus réduites. Les pressions sont plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celles rencontrées dans les paliers. Elles engendrent des déformations élastiques significatives (Figure 1-2), ainsi qu'une augmentation de la viscosité des lubrifiants.



Convergent | Zone haute pression| Divergent Figure 1-2. : coupe schématique d'un contact élastohydrodynamique

Dans la zone de haute pression, le film de lubrifiant forme une épaisseur sensiblement constante et le champ de pression est proche de celui obtenu dans un contact sec (théorie développée par Grubin à partir de la superposition des équations de Reynolds et de la théorie de Hertz [182]). La forme des surfaces est voisine de celle obtenue lors d'un contact sec. La faible étendue du convergent conditionne néanmoins l'épaisseur de lubrifiant dans la zone principale de charge. La pression chute rapidement vers celle ambiante en sortie de contact et l'épaisseur minimale représente environ 70 % de celle en région centrale. Les engrenages, les cames et les roulements sont les mécanismes où ce régime de lubrification se rencontre le plus. La résolution d'un problème élastohydrodynamique nécessite par conséquent la prise en compte simultanée des déformations de surfaces, de l'évolution des caractéristiques rhéologiques du lubrifiant en fonction des conditions de fonctionnement et des lois d'écoulement du fluide. La première résolution complète a été réalisée par Dowson et Higginson en 1959, pour des surfaces lisses et un fluide isovisqueux [80].

Pour lambda aux environs de 1, on a simultanément une portance hydrodynamique et des contacts directs entre les rugosités. On est en régime de lubrification mixte. Pour lambda≈1, la portance est assurée pour plus de la moitié par le film hydrodynamique.

Lorsque lambda < 0,8, on passe en lubrification limite. Un contact direct entre les aspérités des surfaces existe. Celles-ci supportent en partie ou totalement la charge. Le film lubrifiant est constitué de molécules d'huile ou d'additifs adsorbées. Ce régime de lubrification intervient aux faibles vitesses, ou aux vitesses modérées avec de fortes charges.

c- Avantages de la lubrification fluide

L'apport continu de lubrifiant dans un mécanisme spatial n'est pas toujours possible. Le film séparateur, solide ou fluide, doit assurer sa fonction durant toute la durée de la mission.

Le comportement du lubrifiant fluide se décrit à l'aide de l'équation de Reynolds. Les performances d'une huile sont par conséquent plus faciles à prévoir.

Les fluides sont généralement plus faciles et plus rapides à appliquer. Sauf cas particulier des lubrifiants fluorés, le nettoyage est réalisable dans de bonnes conditions. Le volume à employer est facilement contrôlable.

Les caractéristiques physiques des huiles (viscosité, mouillabilité, ...) permettent la lubrification de plusieurs zones fonctionnelles, indépendamment de la complexité du mécanisme. Ce type de lubrification peut être réalisé sans aide extérieure. L'énergie générée par échauffement est souvent dissipée par l'huile. Un film d'huile se reforme généralement, même après rupture et avec un volume utilisé faible (1 à 2 ml).

Les lubrifiants solides possèdent généralement une structure lamellaire. Un dépôt solide est souvent réalisé par un appareillage spécifique. Le cisaillement et la déformation plastique sont facilités par la température. Ils sont intrinsèquement générateurs de débris et provoquent des échauffements. Il n'existe pas un formalisme équivalent à l'équation de Reynolds pour en décrire le comportement. La rupture du film solide est généralement irréversible. Le couple obtenu avec une lubrification solide est souvent plus bruité.

Enfin, du point de vue économique, le fluide représente moins de 1 % du prix du roulement et est environ 50 fois moins cher qu'un revêtement classique de MoS_2 .

Lubrification sèche	Lubrification fluide
tension de vapeur saturante négligeable	tension de vapeur finie
insensibilité par rapport à la température	viscosité, tension de surface et tension de
d'utilisation	vapeur fonction de la température
absence de migration	nécessité de scellement ou de confinement
tests accélérés possibles	tests accélérés non validés
faible tenue à l'humidité	opération possible à l'air ou au vide
frottement bruité en raison des débris	frottement plus stable et plus faible
frottament indépendent de la vitage	frottement dépendant de la vitesse et de la
frottement independant de la vitesse	température
durée de vie déterminée par l'usure du	durée de vie déterminée par la dégradation et
lubrifiant	les pertes du lubrifiant
propriétés thermiques médiocres	bonne conductivité thermique
capacité de charge limitée	capacité de charge donnée par le substrat
conducteur électrique	isolant électrique

Jones **[124]** donne une comparaison résumée des qualités et inconvénients de chaque type de lubrification, présentée dans le Tableau 1-2.

 Tableau 1-2 : caractéristiques antagonistes des lubrifications sèche et fluide [124]

2- Les roulements

a-Généralités

Les efforts nécessaires pour déplacer des objets sont moins importants par roulement glissement qu'en glissement pur, même lubrifié. La plupart des mécanismes s'appuyant sur le mouvement de roulement permettent la rotation d'un axe par rapport à une structure fixe. Cependant, le frottement demeurait important et s'accompagnait d'une usure excessive des matériaux impliqués. Les forces de frottement ou les pressions en jeu causaient la rupture d'un des éléments mécaniques au moins. Les principales innovations apportées à la réduction du frottement sont la lubrification et l'adaptation des matériaux. L'introduction d'un palier, élément intermédiaire, capable de résister à la charge et de s'insérer facilement dans le montage, a permis de réduire les frictions dans ces mouvements de rotation.

L'avènement des roulements à billes ou à rouleaux a d'abord été freiné par l'incapacité de fabriquer des éléments roulants tous identiques pouvant supporter les conditions de fonctionnement. Lorsque ces barrières techniques ont été franchies, les roulements ont pris les formes telles qu'elles existent actuellement. Là encore, les différences majeures portent sur la nature des matériaux et le système de lubrification. Ces mécanismes restent constitués d'éléments roulants séparant un arbre en rotation d'une structure support fixe. Ces éléments roulants évoluent entre deux bagues concentriques et sont séparés les uns des autres par une cage (Figure 1-3).



Figure 1-3. : exemples de roulements (a) roulement-butée (Léonard de Vinci) **[80]**, (b) roulement contemporain

b- Caractéristiques et lubrification

<u>Caractéristiques</u>

Les roulements présentent plusieurs avantages par rapport aux paliers :

- le couple résistant est plus faible que dans les paliers hydrodynamiques classiques, réduisant les pertes par frottement et par échauffement,

- le couple de démarrage est légèrement plus élevé que celui de fonctionnement,
- le fonctionnement sont moins sensibles aux variations de charge,
- la quantité de lubrifiant nécessaire au fonctionnement est faible,
- l'encombrement est réduit,
- les performances sont moins sensibles aux variations de vitesse et de température,
- ils peuvent supporter des charges axiales et/ou radiales plus importantes,
- la fonction de guidage est mieux assurée (jeux, calage, ...)

- la gamme de vitesses et de charges accessible est large.

Il existe globalement trois types de chargement des roulements, schématisés sur la Figure 1-4, donnant la répartition des efforts à l'intérieur du roulement :



Figure 1-4. : les trois différents types de mises en charge des roulements [102]

En plus de ces mécanismes, les butées permettent, selon la géométrie, de travailler sous des charges très élevées mais à des vitesses plus faibles.

Etant donné que les surfaces en contact sont plus faibles qu'en glissement et en raison de la cinématique, le frottement est par conséquent plus faible dans les roulements. L'origine de ce frottement se situe dans :

- l'hystérésis élastique du roulement,

- le glissement des corps roulants sur les pistes en raison de la géométrie des surfaces en contact,

- la déformation des éléments en contact,

- le glissement entre la cage et les éléments roulants, entre la cage et l'une des bagues selon le mode de guidage de celle-ci,

- le frottement visqueux du lubrifiant sur la cage et les éléments roulants,

- le frottement des joints d'étanchéité.

La lubrification

La fonction principale du lubrifiant est de séparer les surfaces en contact de roulement et de glissement, améliorant les performances et réduisant l'usure. Ce lubrifiant peut aussi jouer un rôle de caloporteur (réfrigérant ou homogénéisateur thermique), de protection contre la corrosion. Il peut aussi évacuer les débris et empêcher la pollution solide de pénétrer dans le mécanisme.

Les roulements courants utilisent la lubrification fluide. La lubrification solide n'apparaît que dans des cas extrêmes.

Les lubrifiants employés sont généralement des produits fluides issus du pétrole (communément appelées huiles minérales) **[102]**. Cela représente une palette étendue en termes de performances rhéologiques, chimiques et sans tenir compte des additifs. Viennent ensuite les hydrocarbures synthétiques. Ils sont élaborés afin d'avoir une propriété spécifique et répondre à un besoin particulier. Ces huiles peuvent servir de base à différentes graisses, obtenues par ajout d'un épaississant. Le solide mou ainsi obtenu libère théoriquement l'huile à un taux contrôlé pour satisfaire les besoins du roulement. D'une manière globale, on estime que 80 % des roulements sont lubrifiés à la graisse. Le lubrifiant peut être apporté par différentes techniques (bain, jet, système d'alimentation, ...). Une technique assez marginale dans l'utilisation courante des roulements s'appuie sur une cage solide poreuse. Cette dernière emmagasine une quantité donnée de lubrifiant. Il est ensuite libéré par ressuage, oxydation,

évaporation, Deux procédés sont utilisés. Le premier repose sur la formation d'un gel emplissant les "vides" du roulement mais reste très peu employé **[116]**. La seconde solution consiste à usiner une pièce poreuse et à l'assembler imprégnée dans le roulement. La technique de la cage poreuse est abondamment employée dans l'industrie spatiale et fera l'objet d'une grande partie de notre étude dont les objectifs sont présentés au paragraphe II de ce chapitre.

c- Cas particulier des applications spatiales

Il ne s'agit pas ici d'une analyse exhaustive mais d'indiquer la spécificité des roulements dans un contexte spatial. La charge est généralement faible à modérée, sauf dans les phases de lancement. Ensuite, seule demeure la précharge appliquée au montage du roulement. Les billes ont un faible diamètre (< 5 mm) et sont nombreuses (> 20). Cela permet d'accroître la capacité de charge supportable par le roulement. Les bagues sont extrêmement fines afin de limiter la masse. Les déformations potentielles sont compensées par un ajustement très précis du logement du roulement. Le degré de précision requis pour les organes roulants (billes ou rouleaux) est extrêmement élevé (normes AFMA [102]).

Les mouvements sont généralement lents et/ou oscillants. Cela conduit à des films lubrifiants fluides de faible à très faible épaisseur. Il existe aussi quelques applications grande vitesse (gyroscopes, roues à inertie, ...). Cette diversité rend le choix de la lubrification délicat : lubrification sèche pour les rotations lentes et des pressions de contact modestes, fluide pour les autres cas [214].

Les matériaux doivent présenter une bonne résistance à l'usure et à la corrosion. Il s'agit généralement de l'acier Z100CD17. Ce dernier reçoit souvent un revêtement céramique, comme le TiC **[182]**. Les lubrifiants limitent aussi la formation de soudures froides. Le choix de la nature de la cage n'est pas figé et son comportement est mal connu. C'est le plus souvent un polymère ou un composite (sacrificiel pour la lubrification sèche, poreux imprégné pour la lubrification fluide). La définition des logements de billes et du mode de guidage (par bague ou par bille), reste ouverte.

II- Objectifs et démarche de l'étude

1- Positionnement du problème. Objectifs

La mise en œuvre de la lubrification fluide d'un mécanisme spatial concerne plusieurs actions très différentes. Dans le cas particulier d'un roulement à billes, cela commence par la préparation et le nettoyage des différents éléments (bagues, billes et cage). Le deuxième point est le choix et l'application du lubrifiant fluide, en s'assurant qu'il satisfait aux exigences des conditions de fonctionnement. Le maintien de cette huile et les techniques pour assurer un apport continu constituent les derniers aspects. L'objectif commun de toutes ces étapes est d'assurer le fonctionnement du mécanisme pour la durée de la mission. Une solution doit donc être apportée aux interrogations suivantes :

- comment maintenir le lubrifiant dans les zones tribologiques, empêcher sa migration pour éviter des avaries causées par un contact direct, s'assurer de l'efficacité et de l'innocuité des solutions proposées, conservant un frottement minimal et un couple stable ? - de quels moyens dispose-t-on pour apporter une quantité de lubrifiant suffisante en cas de besoin et quelle est leur efficacité ?

- quels sont les autres éléments qui peuvent perturber la lubrification fluide et comment procéder à leur éradication ?

- comment se comporte l'huile lorsqu'elle est soumise à des conditions sévères de fonctionnement ?

- quels sont les impacts sur le mécanisme (configuration, durée de vie, simplicité ou redondance, efficacité, coût ...) ?

Deux échelles d'observation et de vérification apparaissent pour chacune des questions ci-dessus.

La première échelle se rapporte à des considérations macroscopiques. Il s'agit de la mouillabilité, de la solubilisation de polluants, buts principaux de la préparation d'une surface en vue d'une lubrification fluide efficace.

La seconde intervient à un niveau moléculaire. Cela concerne plusieurs points. Le premier est le comportement et l'organisation du lubrifiant en lubrification mixte. Un mécanisme évolue souvent dans ce régime de lubrification et la durée de vie du mécanisme est subordonnée à ce comportement. Le second est l'application de revêtements pour confiner le fluide dans les zones fonctionnelles, solution la plus simple pour y parvenir. Néanmoins, des interactions entre ce revêtement et le lubrifiant ont été signalées. Enfin, la libération de lubrifiant contenu dans une matrice poreuse a été proposée dès les années soixante pour réalimenter un mécanisme. Cependant, l'efficacité desdites structures est controversée. Elles sont assimilées à des puits ou des sources de lubrifiant. La mesure d'un couple de frottement permet de valider le choix d'une combinaison des points précédents en apportant la réponse la plus globale.

Chacune des thématiques abordées peut *a priori* être considérée indépendamment des autres. Notre objectif n'est évidemment pas de réaliser une étude exhaustive pour chacune de ces questions. L'objectif de l'étude présentée ici est de clarifier l'importance des phénomènes physiques et mécaniques qui interviennent aux échelles d'observations mentionnées plus haut. Certains, comme le comportement du fluide aux très faibles épaisseurs et le rôle de structures poreuses, seront quantifiées. La finalité commune à chacune de ces études est la mise en œuvre de la lubrification fluide. Pour chaque étape, nous nous efforcerons de synthétiser les recherches déjà menées et les solutions apportées dans celles-ci, puis nous exposerons comment nous avons décidé d'orienter notre étude pour compléter les travaux antérieurs.

2- Démarche expérimentale

a- Préparation des surfaces

Dans les organes mécaniques lubrifiés fluides, le lubrifiant se doit d'être présent dans les zones fonctionnelles (pistes des roulements, dents d'engrenages, ...). Cela implique en particulier que le fluide mouille totalement les surfaces. Ces dernières doivent par conséquent être exemptes de toute pollution, facteur contribuant à modifier la tension de surface et à perturber l'étalement. Ces aspects requièrent une préparation adéquate des surfaces pour l'élimination de la pollution afin d'obtenir des conditions optimales et reproductibles de mouillabilité. Par ailleurs, les produits employés doivent respecter la législation en vigueur.

Une surface propre n'est définie qu'en fonction des besoins d'un utilisateur donné. Chaque finalité implique un certain degré de tolérance **[160, 29]**. Des études cristallographiques, de catalyse ou d'adsorption de surface n'admettent que quelques monocouches de particules étrangères. La jonction ou l'adhésion de surfaces accepte, dans un cadre général, une pollution grossière. Le dépôt d'un revêtement sur un substrat nécessite quelquefois la présence d'une couche intermédiaire de nature donnée.

Quoi qu'il en soit, la préparation des surfaces nécessite comme préliminaire la connaissance de l'historique des pièces à nettoyer, et donc de la nature des différents polluants potentiels, axiomatique incontournable. L'objectif est de définir une procédure de nettoyage aussi polyvalente et reproductible que possible, mais en aucun cas exhaustive (il n'est pas question de contamination biologique et bactériologique ici).

L'éradication des solvants chloro-fluoro-carbonés (CFC) a rendu obsolète la quasitotalité des procédures de nettoyage en vigueur, dont celles dans le domaine spatial **[50]**. L'objectif de cette partie de l'étude est d'obtenir après nettoyage un état de référence reproductible afin de toujours mettre en œuvre la lubrification fluide dans les mêmes conditions. De nombreuses techniques et d'autres solvants ont été pressentis et une alternative devait au moins être esquissée, à défaut d'être évaluée. Cette étape demeure indispensable compte tenu des contraintes de propreté inhérentes au contexte spatial dans lequel se place l'étude. De plus, avant de l'évaluer sur des mécanismes complets, il convenait d'obtenir des résultats préliminaires probants.

Ce second chapitre débutera par la présentation des exigences et des objectifs du nettoyage. Nous poursuivrons par la définition des contaminants, particulièrement ceux préjudiciables à la lubrification fluide. Nous évoquerons ensuite les remplaçants du CFC 113 puis les moyens retenus pour vérifier l'efficacité et la réussite du nettoyage. Enfin, une évaluation de trois produits sera proposée et s'appuiera sur les points précédents. Elle aboutira sur le choix d'un remplaçant du CFC 113.

b- Comportement rhéologique et tribologique de lubrifiants

Le lubrifiant doit être stable chimiquement vis-à-vis de son environnement de travail mais également des conditions dans lesquelles il opère. Il doit être en mesure de générer un film pour séparer les surfaces en contact. Peu de lubrifiants fluides satisfont les critères autorisant leur utilisation en milieu spatial (tenue au vide, viscosité à différentes températures, ...). Ils ont fait l'objet d'études importantes en termes de rhéologie et de tribologie : l'approche adoptée visait à déterminer les caractéristiques dans des conditions conventionnelles de taux de cisaillement ou d'épaisseurs **[123, 228]**. Cependant, il existe peu d'informations sur le comportement de ces produits pour des cas plus extrêmes et néanmoins réalistes de conditions de contact. Il s'agit notamment des grands taux de cisaillement et de l'aptitude à générer des films élastohydrodynamiques aux faibles vitesses. A grand taux de cisaillement, les interactions et arrangements moléculaires peuvent en effet conduire à un comportement non newtonien **[189]**.

Nous évoquerons d'abord les derniers travaux concernant la stabilité physico-chimique des deux huiles les plus employées en milieu spatial. Nous chercherons ensuite à caractériser le comportement de ces lubrifiants spatiaux. Certains auteurs attribuent un caractère non newtonien [37, 111, 219], alors que d'autres le considèrent comme newtonien, notamment pour les perfluoropolyalkyléthers [98, 204, 170].

c- Migration et confinement du lubrifiant

Le fluide doit autant que possible rester confiné dans les zones utiles alors qu'il tend naturellement à s'étaler. Des lubrifiants fluides comme les perfluoropolyalkyéthers et le cyclopentane ramifié [214, 144] mouillent bien les matériaux sur lesquels ils sont appliqués lorsque leur nettoyage est réussi. Si cette aptitude s'avère bénéfique puisque toutes les zones

sensibles d'un mécanisme sont effectivement recouvertes (pistes des roulements, billes, dents d'engrenages, ...), elle peut se révéler parfois désastreuse et cela à deux points de vue.

D'une part, cette migration "intempestive" cause un appauvrissement dans les zones soumises au frottement. Lorsque nous nous plaçons en régime élastohydrodynamique, l'épaisseur du film fluide est extrêmement faible (au plus quelques dixièmes de μ m). Une perte d'huile dans ces régions critiques, accentuée par une dégradation potentielle de celle-ci dans des conditions de fonctionnement sévères, peut provoquer une avarie irréversible.

D'autre part, le lubrifiant peut se placer à des endroits indésirables, comme des systèmes optiques et perturber leurs mesures, ou dans des "poches" (angles trous, ...) des différents jeux entre les pièces assemblées (Figure 1-5). C'est par ailleurs une des raisons avancées lorsque la solution "lubrifiant fluide" est écartée [5, 64, 65, 67, 70, 235].



Figure 1-5. : exemple de mécanisme protégé avec des revêtements anti-migration et des joints labyrinthes [223]

Peu de travaux ont porté sur les films anti - migration [13, 21, 30, 45, 68, 69, 70, 71, 136, 137, 223] ou sur les moyens physiques de maintenir le lubrifiant dans des zones déterminées [79]. Le Space Tribology Handbook (1997) [214] ne cite que les évolutions commerciales. Il n'y a pas de réel souci dans cet ouvrage d'optimiser, de développer ou de fixer de façon même semi - définitive (dans le sens où il est indispensable de tenir compte de l'évolution des lubrifiants) un produit donné. Peu d'indications sont données sur la façon dont on peut orienter le choix d'un revêtement. Même après avoir trouvé le produit adéquat, deux problèmes se posent :

- le lubrifiant et le revêtement anti-migration sont-ils inertes l'un par rapport à l'autre ? Dans le cas contraire, la fonctionnalité du film barrière est-elle conservée ? Des travaux ont déjà été conduits dans ce sens et ont apporté des réponses négatives **[21, 109, 182]**.

- le mode d'application de ces revêtements est-il optimal ? Le risque de souiller des zones sensibles est-il négligeable ?

Notre objectif est double. Nous voulons mettre en évidence une éventuelle interaction et en déterminer la cause. En parallèle, nous souhaitons apporter une solution autre que les revêtements classiques, tout aussi efficace et plus pratique, notamment pour la détection et l'application correcte du revêtement.

d- Rôle d'une structure poreuse dans l'alimentation d'un mécanisme

L'environnement spatial (apesanteur, ultravide) est propice aux fuites de lubrifiant dans les mécanismes. De nombreuses missions n'ont pu être remplies en raison d'une mauvaise lubrification, en dépit d'un nettoyage correct et de techniques de confinement adaptées. Shapiro et al. en donnent un imposant recueil [201, 202]. Des réservoirs poreux imprégnés de lubrifiant ont alors été intensivement employés pour résoudre ce problème. Ils sont supposés permettre des missions de 5 ans au moins dans la mesure où une maintenance n'est pas envisageable. Le principe s'appuie sur les facultés d'absorption et de rétention d'une structure poreuse. La manière dont le lubrifiant est extrait n'est pas clairement comprise. L'autre aspect, auquel nous sommes plus attachés, est la rétention et la circulation de lubrifiant dans le milieu poreux. Cette technique a été étudiée en lubrification par Morgan et Cameron [164] dès la fin des années cinquante. Les travaux ont surtout été développés autour de l'analyse des paliers poreux et font l'objet d'une abondante littérature résumée par Meurisse et al. [158, 159]. Les matériaux poreux ont été introduits comme réservoirs ou cages dans les roulements à partir du milieu des années soixante [192]. Ils ont été l'objet d'études jusqu'à la fin des années soixantedix afin de comprendre comment "disposer" de ce lubrifiant. Cet intérêt s'est tari pendant presque deux décennies, certainement pour des raisons de rentabilité. L'équipe de Bertrand [23-26] a repris leur étude depuis le début des années quatre-vingt-dix, notamment en terme de comportement. La structure n'est plus seulement considérée dans un roulement assemblé mais étudiée individuellement [23, 25 26]. Des réservoirs permettent de maintenir une tension de vapeur saturante en huile suffisante dans l'environnement immédiat du mécanisme. L'huile peut être aussi acheminée vers les pistes des roulements par des phénomènes physiques (mouillage, capillarité, effets de la température, ...). Une cage poreuse agit directement au niveau des éléments roulants. Aux phénomènes cités précédemment viennent s'ajouter la centrifugation et une circulation potentielle au sein même de la matrice poreuse sous l'action de gradients de pression hydrodynamique.

Dans le dernier chapitre, nous recenserons d'abord les différents phénomènes physiques impliqués dans la libération et la circulation de fluide au sein d'une structure poreuse. Les différents matériaux poreux employés comme cages et réservoirs dans les mécanismes spatiaux seront présentés. Cinq d'entre eux seront sélectionnés et leurs caractérisations réalisées. Nous analyserons les paramètres de l'imprégnation des structures poreuses et définiront nos choix dans une seconde partie. Ensuite, par l'examen individuel des phénomènes physiques identifiés et à partir d'expériences élémentaires, nous tenterons d'évaluer et autant que possible de quantifier le rôle de chacuns. Les couplages entre les différents paramètres ne seront en revanche pas évalués. Cette approche permettra d'accéder à une meilleure compréhension du fonctionnement d'un roulement équipé d'une structure poreuse. Elle nous est apparue comme la meilleure source d'informations, bien que très en amont des interrogations d'utilisateurs de ces mécanismes.

e- Perspectives d'applications aux roulements à billes

Ce paragraphe évoque les perspectives de nos travaux. Considérons un roulement équipé d'une cage poreuse. Pour une combinaison de conditions de fonctionnement donnée (charge, température, vitesse, nature du lubrifiant et de la cage, technique de confinement, durée, ...), le suivi du couple de frottement, son analyse fréquencielle et des expertises permettront de valider ou d'infirmer les choix effectués. Cependant, il s'agira d'une réponse globale et il sera très difficile de déterminer dans quelle mesure chaque phénomène intervient favorablement ou pas, indépendamment ou pas d'autres phénomènes. A l'issue des études citées dans les paragraphes précédents, un certain nombre de tendances et d'orientations possibles se dégagent. Il sera possible de tester les combinaisons les plus pertinentes sur des paires de roulements, par exemple en s'appuyant sur le travail de Lauer [146]. L'objectif sera de parvenir à confirmer la technique de nettoyage proposée, le rôle et l'efficacité des films barrière d'une part, des structures poreuses d'autre part, pour les deux lubrifiants fluides les plus utilisés dans le domaine spatial.
I- Introduction. La lubrification fluide dans les mécanismes spatiaux	
1- Généralités. Caractéristiques de l'ambiance spatiale	
a- L'environnement spatial	
Phases de pré-vol et de vol	
L'environnement spatial	
b- La lubrification fluide	
c- Avantages de la lubrification fluide	
2- Les roulements	
a- Généralités	
b- Caractéristiques et lubrification	
Caractéristiques	
La lubrification	
c- Cas particulier des applications spatiales	
II- Objectifs et démarche de l'étude	
1- Positionnement du problème. Objectifs	
2- Démarche expérimentale	
a- Préparation des surfaces	
b- Comportement rhéologique et tribologique de lubrifiants	
c- Migration et confinement du lubrifiant	
d- Rôle d'une structure poreuse dans l'alimentation d'un mécanisme	
e- Perspectives d'applications aux roulements à billes	

Chapitre 2 LA PREPARATION DES SURFACES

La lubrification fluide de mécanismes spatiaux présente des contraintes qui lui sont propres en termes de pollution résiduelle et de reproductibilité de l'état de surface. A ces exigences viennent se greffer les impératifs liés à la législation, comme l'éradication de solvants chloro-fluoro-carbonés (CFC). Le CFC 113 était largement employé dans les protocoles de préparation des surfaces pour un environnement spatial. Des solutions ont donc dû être trouvées pour le remplacer.

Nous exposerons dans un premier temps quels sont les objectifs et les contraintes du nettoyage des surfaces en vue d'une lubrification fluide. Des solvants susceptibles de remplacer le CFC 113 seront présentés. Dans un second temps, nous évaluerons trois remplaçants potentiels. Les résultats obtenus seront alors discutés et nous en tirerons un choix de remplaçant du CFC et une procédure de préparation des pièces métalliques.

<u>I- Le nettoyage des surfaces. Implication sur la lubrification fluide.</u>

1- Les objectifs du nettoyage. Les contraintes de la législation

Une surface propre n'est définie qu'en fonction des besoins d'un utilisateur donné. Chaque finalité implique un certain degré de tolérance **[32, 160]**.

Des études cristallographiques, de catalyse ou d'adsorption de surface n'admettent que quelques fractions de monocouches de particules étrangères. Dans un cadre général, la jonction ou l'adhésion de surfaces accepte une pollution grossière. Le dépôt d'un produit sur un substrat nécessite quelquefois la présence d'une couche intermédiaire de nature donnée.

Quoi qu'il en soit, la préparation des surfaces demande comme préliminaire la connaissance de leur historique, et donc de la nature des différents polluants potentiels. Cette axiomatique posée, les étapes sont alors les suivantes :

- le choix d'une méthode pour éliminer les contaminants,
- la définition d'une procédure,
- l'utilisation de cette procédure,
- la mise en place d'un (des) critère(s) de réussite,
- la validation de la procédure.

L'objectif est de parvenir à un état de référence reproductible par la procédure validée et de le garantir.

Le protocole de Montréal (1995) et la conférence de Kyoto (1998) ont défini les calendriers généraux d'élimination des solvants entraînant une destruction de la couche d'ozone (CFC, HCFC, ...), ainsi que les critères d'acceptation de leurs successeurs. Dans le cas des CFC, plusieurs problèmes se présentaient **[114]** : une distillation difficile lorsque pollués, un coût de stockage important car considérés comme dangereux, une menace pour l'environnement. Cette éradication programmée a eu pour conséquence directe de rendre caduques à plus ou moins long terme bon nombre de procédés industriels. Le nettoyage d'organes mécaniques compte parmi ceux-ci, et notamment dans le cas des mécanismes spatiaux. Ce domaine était en effet grand consommateur de CFC 113 (1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoroétahne CCl₂F-CF₂Cl), clé de voûte des procédures de nettoyage de la plupart des agences spatiales (NASA, CNES ...). L'éradication de ce solvant n'a pas été immédiate et de nombreuses dérogations ont été accordées.

La recherche de remplaçants a donc pu se mettre en place de façon certes progressive mais malgré tout précipitée. La production des CFC a en effet été arrêtée. La première attitude des utilisateurs a alors consisté à constituer des stocks [27]. Cela a permis de mener à bien les préparations de mécanismes à venir, de rechercher des successeurs, de les évaluer afin de mettre en place une nouvelle procédure de nettoyage. Un problème majeur demeurait néanmoins : l'absence ou le faible recul vis-à-vis des nouveaux solvants. Le volume des études conduites sur ces remplaçants et en relation avec le milieu spatial est faible par rapport aux autres secteurs comme l'électronique. De plus, l'expérience acquise dans le nettoyage est principalement basée sur l'utilisation de solvants. Aussi notre étude s'inscrit-elle dans cette continuité.

Les exigences d'une surface en vue d'une lubrification fluide sont les suivantes : - elle doit être mouillante, i.e. sa tension de surface supérieure à celle du fluide et permettre à ce dernier de former un film, - elle doit être chimiquement stable. Les espèces présentes ne doivent pas provoquer de modification de la tension de surface, ni être capables de détériorer le lubrifiant,

- elle doit être exempte de particules solides. La tolérance pour certains roulements de précision est inférieure à $5 \mu m$ [115], voire plus faible encore [214].

Afin de répondre à ces exigences, la définition des contaminants (potentiels et effectifs) et les paramètres (modification de la chimie de surface, instabilité) incompatibles avec une lubrification fluide est indispensable. Cela concerne :

- les éléments qui empêchent la formation d'un film fluide d'épaisseur suffisante, en premier lieu la mouillabilité.

- les particules solides, d'origines et de formes diverses, indésirables et pouvant causer la détérioration du mécanisme **[230]**.

- les facteurs qui affectent le lubrifiant au sens chimique du terme. Certaines conditions favorisent la dégradation de fluides comme les perfluoropolyalkyléthers **[152]**.

- la stabilité de la surface nettoyée. Les problèmes précédents résolus, la procédure peut laisser la surface dans un état plus fragile (joints de grains attaqués, passivation altérée, ...). Cette remarque s'applique aux techniques de nettoyage trop agressives (nettoyage acide par exemple), ou bien si une nouvelle contamination peut de nouveau survenir.

- la non-reproductibilité de la physico-chimie de la surface nettoyée, et/ou son altération par rapport à l'état originel.

Une solution détergente et un (des) solvant(s) organique(s) permettent d'émulsionner et/ou de solubiliser les différents contaminants décrits ci-dessus. Leurs modes d'action sont définis en Annexe 1.

2- Définition d'une surface. Classification des polluants

On peut décrire une surface (ici principalement métallique) par les espèces présentes et qui en constituent la pollution, illustrée Figure 2-1



Figure 2-1. : schéma d'une pollution de surface [160]

On distingue quatre types de contaminants [32, 160] :

- type 1 : les couches de réaction (oxydes, sulfures, carbures, nitrures, hydrures, etc...). Elles proviennent de l'extérieur ou du massif. Elles sont chimiquement liées au substrat. Les oxydes sont inévitables pour les organes métalliques à partir du moment où un contact avec l'air ambiant se produit. L'épaisseur de ces couches s'étend de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.

- type 2 : les couches physi- ou chimisorbés. Leur origine se trouve dans l'environnement ou bien dans la diffusion de surface. Les liens avec le substrat sont moins intimes. Ce sont les hydroxydes métalliques provenant de l'humidité de l'atmosphère, les acides organiques, les constituants laissés par les traces de doigts et les autres produits intervenant dans l'usinage et les manipulations des pièces. Cette contamination peut atteindre quelques dizaines de nanomètres [52].

- type 3 : les produits de compositions diverses. Il s'agit de régions ou de couches près de la surface. Cela inclut les phases parasites du matériau, les produits ou phases indésirables susceptibles de resurgir par des processus de diffusion ou par abrasion chimique et/ou mécanique. Ces défauts proviennent de l'élaboration et sont généralement répartis de façon aléatoire. Par exemple, les aciers employés dans la technologie ultravide libèrent aux très basses pressions l'hydrogène dissout dans la masse.

- type 4 : les contaminants isolés. Cette dénomination englobe les contaminants particulaires (poussières, les inclusions de carbure, nitrure selon l'outillage utilisé, les particules arrachées), les fibres de papier et/ou de textiles, les cheveux, les résidus de lubrification sèche. Whitfield [239] a démontré que la poussière, constituée de particules de 1 à 140 µm, était d'autant plus difficile à éliminer que l'atmosphère est humide (RH \geq 50 %).

L'objectif du nettoyage pour la lubrification fluide est d'éliminer en particulier deux types de contaminants.

Le **type 2** est constitué d'éléments qui vont influencer la mouillabilité de la surface et la pérennité du lubrifiant en termes de réactivité chimique. On conçoit donc aisément que des résidus de fluide de coupe doivent être éliminés. Leur apparition ou présence est étroitement liée à l'environnement.

Le **type 4** est souvent à l'origine d'indents dans les surfaces. Ces derniers entraînent une fatigue et une décroissance de la durée de vie **[230]**. De plus, les particules solides retiennent les fluides par capillarité. Les quantités de lubrifiant fluide employées étant faibles, ces pertes ne sont pas négligeables.

Une manière simple et exhaustive de déterminer la provenance des pollutions rencontrées est de retracer la "vie" d'une pièce manufacturée. On obtient un recensement exhaustif résumé dans le Tableau 2-1 :

Type de	Exemples de polluant	Cause de la
contaminant	de ce type	contamination
1	oxydes, sulfures, carbures, nitrures, hydrures	nature du matériau, stockage
2	huiles et graisses (moteur, pompe, lubrification), résidus de soudure, eau, solvants, traces de doigts, cosmétiques, résidus de corrosion	atmosphère de fabrication, nature du matériau, nature de l'outillage, lubrifiant d'usinage, stockage, nettoyage, conditionnement
3	oxydes, gaz dissous	nature du matériau, stockage long
4	poussières, fibres textiles, cheveux, fumées, particules et copeaux métalliques, résidus de lubrification sèche, air ambiant ou air conditionné	atmosphère de fabrication, nature du matériau, nature de l'outillage, lubrifiant d'usinage, stockage, nettovage, conditionnement

Tableau 2-1 : résumé des types, des causes et d'exemples de pollution

Les techniques les plus courantes s'appuient sur des détergents, des solvants organiques, et des méthodes chimiques et mécaniques [160]. Si la présence de monocouches et de particules micrométriques est tolérée, ces techniques sont acceptables. Notre effort se portera donc surtout sur de celles-ci.

L'emploi d'une solution détergente et d'un solvant organique est encore en vigueur dans le nettoyage d'organes mécaniques au C.N.E.S. [50]. D'autre part, nous disposons de davantage de recul et de savoir-faire avec ces moyens conventionnels [182, 206]. Si le C.N.E.S. s'appuyait encore sur le CFC 113, nous allons exposer ici les possibles substituts fluides. Parmi eux, on trouve les azéotropes. Ils possèdent l'avantage de l'efficacité d'un mélange et ceux d'un corps pur pour le recyclage

La réduction de la contamination s'appuie quelques fois sur des procédés spécifiques, en majorité thermiques : laser, bombardement U.V./ozone, Ils sont présentés en Annexe 1.

3- Les remplaçants potentiels des CFC

a- Les perfluorocarbone (PFC) et hydrofluorocarbone (HCFC)

Slinn [211] présente les HCFC 123, 141b et 225. Ils sont employés à l'occasion du nettoyage et du séchage de précision où des solvants aqueux ne peuvent agir. Cependant, l'utilisation du HCFC 123 présente des soucis de stabilité, de toxicité et de compatibilité. Le HCFC 141b instaure un coefficient de dégradation de la couche d'ozone (O.D.P. : Ozone Depleting Power) proche de celui du CFC 113, donc trop élevé. Ces deux produits sont donc à exclure d'une future procédure, bien que leur utilisation soit permise jusqu'en 2025 environ. L'achat d'un appareil fonctionnant avec ce type de solvant serait sans doute amorti à ce moment-là mais cela impliquerait aussi de recommencer la recherche de substituants.

La solution proposée par Slinn est un mélange alcool - solvant perfluorocarboné (PFC), réduisant le point éclair. Le mélange permet d'avoir une couche de vapeur riche en PFC à la surface de la pièce nettoyée. Ce solvant mixte peut s'employer par immersion ou par pulvérisation. Les systèmes sont proches de ceux présentés auparavant. Cette technique semble surtout développée pour des composants électroniques.

Kitamura et *al.* **[141]** présentent le HCFC 225 comme remplaçant potentiel du CFC 113, mélange d'isomères HCFC 225 ca et cb. En général, l'équipement utilisé avec le CFC 113 peut être employé avec les HCFC 225 sans modification majeure de l'installation. Les auteurs conseillent un circuit fermé, les doses limites d'exposition étant assez faibles : 25 ppm/8 h pour le HCFC 225ca, 20 ppm/8 h pour le HCFC 225cb et 50 ppm/8 h pour le AK 225 (évaluation par la méthode NIOSH 1020).

Les solvants AK 225 et AK 225 AES ont une capacité comparable à celle du CFC 113, par exemple pour éliminer l'huile de référence Houghton. Dans le cas des résidus de soudure sur les cartes imprimées, le AK 225 laisse des traces blanches.

Dans l'ensemble, il n'y a pas de problèmes constatés avec les métaux. La compatibilité est plus réduite avec les plastiques et les élastomères. Les différents AK 225 ne sont pas utilisables avec les polyméthacrylates. Des fractures sont apparues avec les polycarbonates sur les zones porteuses de contraintes résiduelles créées lors de l'injection des pièces.

b- Les perfluoropolyalkyléthers

Les informations concernant ces solvants sont moins nombreuses [231]. Il s'agit des fractions de faible masse moléculaire de perfluoropolyalkyléthers (PFPE), de structure analogue aux huiles de même structure chimique. Leur nature fluorée risque de limiter leur solubilité dans certains contaminants. En particulier, ces produits, appelés Galden, sont

faiblement solubles dans les alcanes au-delà de l'hexane. Ils peuvent laisser des résidus non volatils, de faible tension de surface. La mouillabilité de la surface peut être rendue difficile. Cependant, comme les alcanes (cyclohexane, heptane, ...) solubilisent aisément les huiles hydrocarbonées, ce solvant a la même faculté avec les huiles fluorées.

c- Les méthylsiloxanes

Campbell **[34]** a testé ces solvants, de formule brute $Si(CH_3)_3$ -O- $(Si(CH_3)_2$ -O)_n- $Si(CH_3)_3$ (n \geq 0), en vue de leur utilisation pour le nettoyage de précision des roues inertielles de navigation. Le diamètre des particules polluantes ne doit pas dépasser 5 µm.

Les méthyl siloxanes possèdent un taux de N.V.R. (Non Volatile Residue) inférieur à 1 ppm, sont sans odeur et ne sont pas considérés comme des composés organiques volatils depuis décembre 1994. La présence de dérivés siliconés sur les pièces nettoyées peut avoir un effet néfaste sur le mouillage et en particulier la lubrification. Ces produits ont en effet une tension de surface qui rend les matériaux non mouillants.

L'évaluation conduite par Campbell portait sur cinq points :

- le taux de N.V.R. et la mouillabilité,
- la compatibilité des solvants avec les matériaux,
- le dégazage,
- la combustion et l'inflammabilité,
- la toxicité.

Une quantité connue de solvant est évaporée sur un substrat. Les analyses ont porté sur les substrats et les gaz évaporés par infrarouge, microscopie électronique à balayage, EDax et ESCA (analyse par spectroscopie d'électrons). Il s'avère qu'une espèce cyclique du méthylsiloxane reste présente à la surface des échantillons nettoyés. Un raffinage du solvant permet d'éliminer cette espèce. La compatibilité des solvants OS-10 et OS-30 a été évaluée pour les métaux (béryllium, alliages étain/plomb) et les colles époxy. Les matériaux ont été soumis aux solvants à haute et basse température, puis aux mêmes conditions sous ultrasons. Pour les adhésifs, la tenue au cisaillement, la dureté (Shore D), le changement de masse et la température de transition vitreuse sont vérifiés. Seules l'analyse de surface et la facilité d'usinage sont considérées pour les métaux. Campbell affirme que l'impact sur ces matériaux étudiés est insignifiant.

Moore [162] a conduit de son côté des tests de compatibilité en immergeant 3 heures à 50° C des plastiques et des élastomères dans de l'OS-10. Les acryliques et les polycarbonates donnent satisfaction. Pour les caoutchoucs, les zones non réticulées sont extraites. Les plastifiants et autres additifs sont extraits des élastomères, modifiant la dureté de quelques pour cent. Aucun effet marquant n'a été constaté sur les adhésifs époxy et cinq métaux pour usage aérospatial. Cependant, des pièces nettoyées avec les méthylsiloxanes et placées à une pression de 10^{-8} torr dégazent quatre fois plus qu'avec le CFC 113. Un étuvage de 48 heures permet de tout éliminer.

Du point de vue de l'environnement et de la santé des utilisateurs, Campbell **[34]** donne les caractéristiques suivantes :

- 10 à 30 jours de durée de "vie" dans l'atmosphère avec formation de CO₂, H₂O et SiO₂,

- exposition limite de 100 ppm pour l'OS-30. Pour les solvants OS-10 et OS-20, leur caractère inflammable oblige à travailler dans des zones ventilées ou avec des appareils adaptés.

Les tests de bio - compatibilité (inhalation orale, respiratoire et contact dermique), l'action sur des cultures de tissus et les tests de génotoxicité ont respectivement montré l'absence de

toxicité, de cytotoxicité, et d'action mutagène. Les résultats concernant l'inhalation chronique ne sont pas donnés.

La capacité à nettoyer, avec une légère agitation de 3 mn à température ambiante, des éprouvettes en acier contaminées a été évaluée. L'efficacité est totale pour les souillures apolaires et les huiles silicones. Pour les huiles très visqueuses, une agitation plus vigoureuse, une augmentation de la température et une immersion plus longue permettent d'obtenir un meilleur résultat **[162]**. La nature et la viscosité des contaminants testés ne sont cependant pas spécifiées.

La création d'azéotropes est possible par mélange avec des alcools, des éthers, des esters et des siloxanes. Cela permet un ajustement possible des fonctions polaires et non polaires du solvant tout en conservant une température d'ébullition constante.

d- Les hydrofluoroéthers

La molécule contient une partie fluorée et une autre hydrogénée liées entre elles par un atome d'oxygène. Sa miscibilité avec certains autres solvants et polluants fluides est par conséquent plus délicate [175]. Les HFE décrits par Kenyon [132] sont en particulier insoluble dans l'eau [132]. Cependant, il est capable de former des azéotropes avec certains solvants conventionnels.

Les HFE ne sont pas inflammables, peu toxiques (600 ppm de dose admissible) et ne nécessitent pas de modification des installations [104, 105]. Leur efficacité à nettoyer est analogue à celle du CFC 113. La compatibilité avec les métaux et les plastiques ne pose de problèmes majeurs pour une heure d'exposition à température d'ébullition (gonflement réversible par étuvage du PTFE, jaunissement du liquide avec du caoutchouc siliconé, oxydation du cuivre en surface) [157].

Les hydrofluoroéthers semblent plus efficaces avec la technique des co - solvants [104, 105, 175]. Le principe en est donné en Annexe 1. Cependant, la nature du second solvant employé avec le HFE dépend étroitement de la nature du polluant. Le HFE 7100 [27] a été testé pour le nettoyage de roulements pour applications aérospatiales. L'auteur affirme que l'efficacité est analogue au CFC 113, mais aucun test n'est venu étayer cette affirmation. Besson *et al.* [27] ont comparé le HFE 7100 aux CFC 113 et à un azéotrope d'hydrofluorocarbone et de dichloroéthylène. Il semble donner satisfaction, bien que les auteurs ne concluent pas explicitement dans leur article.

e- Les hydrofluorocarbones

Le principal est un mélange d'isomères du $C_5F_{10}H_2$, le HFC 43-10 mee, commercialisé sous le nom Vertrel XF **[132]**. La présence d'hydrogène dans la molécule permet de décroître sa durée de vie dans l'atmosphère. Il n'attaque pas la couche d'ozone et sa participation aux risques globaux (G.W.P.) est faible. Sa forte teneur en fluor le rend ininflammable (point flash et limite de combustion). Un rapport fluor/hydrogène plus faible rendrait sa combustion possible.

Son aptitude à nettoyer est plus sélective que le CFC 113 (Tableau 2-2), et l'utilisation d'un azéotrope est parfois nécessaire (alcool, trichloroéthylène). Les Vertrel XM et XF sont adaptés aux impuretés polaires, aux particules, traces de doigts et saletés légères. Ils sont utilisables dans le dégraissage en phase vapeur. Le Vertrel MCA est stabilisé avec du nitrométhane. De plus ce solvant ne serait pas autorisé dans tous les pays, notamment en Allemagne. Le Vertrel MCA est employé dans le nettoyage des parties métalliques, optiques, des systèmes avec huiles et graisses, des cires, ... Le Vertel SMT (contenant du trans-dichloro-éthylène et du méthanol) est plus adapté aux résidus ioniques et ceux propres à l'électronique.

La compatibilité vis-à-vis des plastiques n'est pas très bonne lors d'un contact prolongé (deux semaines à 50°C) pour les Vertrel XF, XE, XM, MCA et SMT [60]. Besson et *al.* [27] ont souligné des problèmes d'inflammabilité du Vertrel MCA stabilisé par le nitrométhane lors d'impact mécanique dans l'oxygène liquide. Ajoutée à sa toxicité, il semble donc poser quelques soucis d'utilisation. Cette conclusion est également celle de Ross [195] qui reconnaît l'efficacité du Vertrel MCA mais affirme que le HFE 7100 semble présenter des qualités analogues.

Enfin, ces solvants ont été évalués dans certaines procédures de nettoyage. Hanson et *al.* **[100]** ont comparé le Vertrel SMT avec des mélanges de CFC 113 - chlorure de méthylène, notamment par pulvérisation du solvant sur des "feuilles" métalliques en vue d'un soudage et en phase vapeur sur des substrats d'alumine avant un dépôt C.V.D.. Dans le cas du soudage, les feuilles nettoyées avec le Vertrel présentent plus de fuites à l'hélium que celles traitées avec la technique habituelle. En revanche, les substrats d'alumine ont montré une meilleure adhésion après nettoyage par le Vertrel.

Wittman [241] s'intéresse aux résidus non volatils. La procédure repose sur la contamination, le nettoyage avec un volume donné de solvant (40 ml) et le contrôle par pesée précise. Les pièces sont des parallélépipèdes rectangles d'alliages d'aluminium 6061-T6 souillés par des produits représentatifs de ceux employés par la navette spatiale, et caractéristiques de ce qu'il y a de pire à nettoyer (Tableau 2-2). Les échantillons sont lavés, rincés à l'eau chaude puis séchés. Le contaminant est alors appliqué sur l'éprouvette, puis elle est rincée avec un volume déterminé du solvant à évaluer. Les pièces d'aluminium sont nettoyées avec de CFC 113 et de l'acétone puis, utilisées pour un autre test. Cette étape est d'ailleurs critiquable car l'état de référence est perdu. Le Tableau 2-2 donne les pourcentages de polluants enlevés.

Fluide	DC 33 graisse siliconée	Braycote 601 graisse base PFPE, chargée PTFE	Houghton-draw lubrifiant à base hydrocarbonée pour acier inox
aucun	3	0	0
Fréon TF $^{\mathbb{C}}$	80	91	100
hexane	96	1	100
cyclohexane	95	1	99
azéotrope acétate d'éthyle-eau-éthanol	70	4	99
Vertrel XF	7	75	5
Vertrel MCA	43	24	100
HCFC 225	85	87	100
90 % Vertrel XF + 10 % HCFC 225	9	60	11

Tableau 2-2 : pourcentages massiques des polluants enlevés [241]

Bien qu'aucun solvant ne soit totalement efficace, le Fréon TF^{\odot} (CFC), le Vertrel MCA et l'hexane donnent de bons résultats. Cependant, la démarche pose différents problèmes. Les tests restent d'une part grossièrement indicatifs de la solubilité. Ensuite, les formes complexes ne sont pas aussi faciles à nettoyer. Ces tests doivent de plus être complétés par ceux de compatibilité entre le solvant et divers matériaux en immersion. Après la sortie du bain et une semaine de séchage, les tests de dureté doivent être conduits. L'analyse des N.V.R. est faite par spectroscopie infrarouge et E.D.S. (énergie dispersive par spectroscopie de rayons X). Si le faible pouvoir oxydant est retenu comme critère, seuls le Vertrel MCA et le AK 225 sont utilisables [241].

Thom [224] a évalué l'aptitude d'un Vertrel pour enlever les résidus de graisses à base de PFPE, de PTFE et de MoS_2 utilisées dans la lubrification de pièces d'appareils militaires. Les critères sont : l'élimination à température ambiante de l'huile de base PFPE sans autre action, la facilité de recyclage. Le Vertrel a été comparé principalement aux perfluoropolyalkyléthers, à des solutions alcalines, à des hydrocarbures aliphatiques et au HFE. Seuls le Vertrel et un solvant aqueux alcalin ont satisfait aux exigences. Cependant, ce dernier pose des problèmes quant à la durée du séchage et la quantité des effluents pollués.

Didziulis et *al.* **[59]** ont comparé l'efficacité du Vertrel XF à celle du Fréon TF^{\odot} et à une solution aqueuse détergente suivie par de l'heptane. Leur démarche consiste à nettoyer des roulements à billes avec chaque solvant puis de vérifier lequel conduit à la plus longue durée de vie. Le principal contaminant est une huile de stockage. La solution détergente donne les plus mauvais résultats (\approx 2 millions de cycles), puis viennent le Fréon TF (\approx 5,8 millions de cycles) et enfin le Vertrel XF (\approx 8 millions de cycles). Cependant, une remarque vient tempérer la conclusion des auteurs. Des analyses par infrarouge et X.P.S. ont montré que le Vertrel XF laissait des traces importantes d'huile de stockage. On obtient un bon résultat malgré la présence d'un polluant résiduel.

f- Autres solvants organiques

Les quatre solvants

Cette procédure type repose sur quatre solvants **[56, 206]**. Elle consiste en :

- immersion dans un bac à ultrasons contenant une solution à 1 % en volume de détergent alcalin, pendant typiquement une dizaine de minutes, à 60°C. Cette étape a pour objectif d'éliminer la contamination la plus grossière (particules, polluants organiques moins liés à la surface, ...)

- rinçage sous courant d'eau froide,
- rinçage à l'eau bidistillée,
- immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'hexane, pendant 20 mn à 60°C,
- immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'acétone, pendant 20 mn à 60°C,
- immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'éthanol, pendant 20 mn à 60°C.

Elle apparaît pour l'évaluation de l'implantation ionique de l'acier 440C lubrifié par un perfluoropolyalkyléther. Les trois dernières étapes permettent de solubiliser et/ou d'émulsionner les derniers polluants présents grâce aux caractères polaires et protoniques des solvants employés.

Le Shellsol, le Wynn' Solv70

Le Shellsol est un mélange d'hydrocarbures aliphatiques dont les chaînes contiennent de 10 à 12 atomes de carbone (indications du fabricant). Il est dépourvu d'agents aromatiques ou chlorés. D'après la documentation fournie, il est apte à ôter les résidus de lubrifiant (huiles et graisses), la suie, la rouille, goudrons, Compatible avec les métaux, il est sans effet nuisible sur les plastiques et les élastomères.

Pour le Wynn' Solv 70, la nature et les caractéristiques sont sans doute voisines puisqu'il s'agit d'une "coupe" pétrolière, avec des molécules de 10 - 12 atomes de carbone **[186]**.

L'ABZOL

Ce solvant est basé sur le bromure de n-propyle (données du fabricant). Il contient d'autres éléments couverts par le secret de fabrication. Il n'a qu'un faible impact sur la couche d'ozone et son coefficient GWP est acceptable (14000 fois moins nocif que le CFC 11 et 10 fois moins que le CO_2). Il n'a pas de point éclair mais le pourcentage volumique dans l'air pour la limite d'inflammation ne doit pas dépasser 3 à 8 %. Les résultats donnés ici sont extraits de la documentation commerciale.

Sa capacité à nettoyer semble moins sélective que, par exemple, les Vertrel ou les HFE. Cependant, l'ABZOL est toxique par inhalation et la dose limite d'absorption est de 100 ppm/8 h. Il est conseillé de l'utiliser dans des récipients fermés et avec une ventilation ainsi que des gants et des lunettes de protection. Des tests de compatibilité avec différents matériaux ont été conduits sur les polymères et les métaux.

Ce solvant nécessite des tests de résistance des gants en contact prolongé et intermittent avec le solvant (ASTM F739, ASTM F1383).

Enfin, des essais de nettoyage simples ont été conduits. Des éprouvettes sont immergées dans un polluant donné puis égouttées. Elles sont ensuite séchées à 100°C pendant 30 mn. Les échantillons sont alors lavés avec 3 ml de solvant et le pouvoir détergent est évalué par pesée.

Pour des évaluations plus consistantes, des éprouvettes d'acier recouvertes de polluants sont étuvées à 250°C durant une heure. Les pièces sont alors immergées durant 5 mn dans le solvant en ébullition. Le pouvoir détergent est là encore estimé par pesées.

Ce solvant semble avoir donné satisfaction pour les composants et cartes électroniques, les prothèses, les verres, les stators des moteurs électriques et les boîtiers en aluminium des condensateurs.

Cependant, nous devons admettre que nous manquons énormément de recul pour ces produits (Shellsoll, Wynn'Solv 70, ABZOL), notamment le dernier pourtant prometteur. Hormis leurs documentations commerciales, nous ne disposons pas d'autres informations au travers de publications où le produit aurait été évalué.

g- Récapitulatif

Aucun des solvants organiques présentés ne constitue la solution idéale. Chacun nécessite visiblement un couplage avec une solution détergente aqueuse et/ou un autre solvant organique. En particulier, les Galden, de structure identique à celle des PFPE, semblent avoir une efficacité sélective. D'autre part, certains comme les HCFC (225 et leurs prédécesseurs) sont déjà interdits en production et d'utilisation ou en passe de l'être dans un avenir proche (2000 à 2025). Les méthylsiloxanes, l'ABZOL semblent en revanche les plus efficaces et se rapprochent de solutions conventionnelles (alcanes, acétones, éthers, acétates, trichoro et dichloro....).

Les HFE sont essentiellement conseillés en co - solvants. L'efficacité des Vertrel est très dépendante de la nature du contaminant à éliminer, ce qui explique la variété d'azéotropes proposés.

Le Tableau 2-3 ci-dessous rassemble les caractéristiques chimiques générales que doivent remplir des remplaçants des CFC et leurs influences sur leur comportement.

Modification de la structure chimique	Influence sur le comportement du solvant
	augmentation de la vitesse de disparition dans
augmentation du nombre d'atomes	l'atmosphère et du caractère combustible du
d'hydrogène	produit, de la polarité de la molécule,
	tassement de la molécule sur elle-même
	préservation de la couche d'ozone,
élimination du chlore	baisse de la toxicité,
	diminution du point d'ébullition
	stabilisation de la molécule,
	diminution du caractère combustible,
augmentation du nombre	baisse de la toxicité,
d'atomes de fluor	solubilité plus spécifique,
	complexité de la fabrication,
	augmentation des coûts
	augmentation de la taille des molécules,
augmentation du nombre	accroissement du point d'ébullition,
d'atomes de carbone	réduction de la solubilité,
	augmentation des coûts
ajout d'hétéro atomes	augmentation de la solubilité, de la miscibilité,
(oxygène, azote, soufre)	de l'inflammabilité et de la toxicité

Tableau 2-3 : relations entre la structure chimique et les propriétés des remplaçants des CFC

Tous posent des problèmes de compatibilité avec les matériaux, notamment les matières plastiques (PTFE surtout), et parfois avec les métaux (détergents, HFE et cuivre). Les questions de sécurité et de toxicité n'ont que très peu été évoquées. La priorité était d'abord de trouver des remplaçants existants et si possibles efficaces. Les critères de toxicité et de sécurité entreront en compte lors des choix.

De plus, rien ne garantit un maintien de la législation en vigueur et un durcissement est possible. Auquel cas, certaines des solutions évoquées deviendraient caduques.

II- Evaluation de trois remplaçants aux CFC

1- Approche employée

L'objectif principal de notre travail était d'obtenir des premiers résultats sur l'efficacité des trois remplaçants potentiels du CFC 113. A court terme, il s'agit aussi de mettre en place une procédure de nettoyage des organes mécaniques spatiaux lubrifiés fluide. Celle-ci se doit d'être simple, efficace (autant que celle basée sur les CFC), reproductible et transposable à une échelle industrielle.

Nous nous plaçons dans le cadre d'un nettoyage à l'aide de solvants, en continuité de la technique en vigueur au C.N.E.S.. Nous avons exposé en Annexe 1 comment ces solvants, aqueux ou organiques agissent et éliminent la pollution. Le paragraphe I-3 de ce chapitre a résumé de manière non exhaustive quels solvants organiques sont susceptibles de remplacer le CFC 113.

Les exigences et les objectifs de la lubrification fluide ne peuvent être remplis par l'utilisation de solvant(s) organique(s) uniquement. La contamination la plus grossière,

notamment les particules, est difficilement éliminée par ces solvants. Nous avons alors opté pour une solution plus réaliste et plus largement éprouvée :

- immersion dans un détergent, pendant 20 mn, à 60°C, sous ultrasons, afin d'émulsionner et de solubiliser la pollution la plus grossière.

- rinçage sous eau courante, puis eau distillée pour d'éliminer les sels minéraux et les traces de savon.
- immersion à chaud dans un (plusieurs) solvant(s) organique(s).

La méthode mise en œuvre dans ce travail a porté sur l'aptitude du couple "solution détergente - solvant(s) organique(s)" à éliminer des contaminants déposés sur des substrats. Comme dans les travaux de Thom [224] et Wittman [241], il s'agit de contaminants connus et considérés comme difficiles à éliminer. Les substrats associent des formes géométriques complexes afin de se rapprocher de celles des mécanismes réels. L'efficacité est évaluée par des techniques de contrôle après nettoyage. Elle se base sur un état de référence donné.

a- Sélection des remplaçants des CFC, des substrats et des contaminants

Les solvants retenus

Le remplaçant du CFC 113 doit pouvoir remplacer les trois autres (hexane, acétone, éthanol). Ces solvants permettent de couvrir une palette suffisamment large de solubilisation des contaminants (solvant polaire, présence d'hétéro atomes). Cette procédure basée sur trois solvants organiques n'est cependant pas viable industriellement. L'hexane et métabolisé, l'éthanol est inflammable, et elle est de plus trop lourde. Cependant, comme nous l'avons évoqué, il n'y a pas de solution unique, même si la solution s'oriente vers l'hydrofluoroéther ou l'hydrofluorocarbone. Lorsque ce ne sont pas des obstacles de compatibilité avec des matériaux, ce sont des soucis de sécurité ou de coût qui freinent le choix.

Compte tenu des impératifs d'efficacité, de compatibilité avec les matériaux (polymères notamment), d'écologie et de sécurité (toxicité, inflammabilité), deux seuls ont été retenus :

- un hydrofluoroéther (HFE 7100) utilisé en co-solvant avec un hydrocarbure saturé

(Shellsol C153). Les proportions respectives sont de 30 % -70 % en volume.

- le Vertrel MCA+, azéotrope formé d'un hydrocarbure fluoré ($C_5F_{10}H_2),$ de transdichloroéthylène et de cyclopentane

Leurs formules et caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 2-4 ci-dessous, avec un comparatif par rapport au CFC 113.

	CFC 113	HFE 7100	Shellsol C153	Vertrel MCA+
Composition	chloro-fluoro- carbone	hydrofluoroéther	mélange d'alcanes C ₁₀ à C ₁₂	hydrofluorocarbone dichloroéthylène
Caractéristiques		CO-SC	olvant	azéotrope
formule	$C_2Cl_3F_3$	C ₄ F ₉ OCH ₃		$\begin{array}{c} C_5F_{10}H_2 \\ trans-1,2 \ C_2H_2Cl_2 \\ cyclopentane \ C_5H_{12} \end{array}$
point d'ébullition (°C)	47,6	60	184-198	39
masse volumique (g/cm ³)	1,56	1,52	0,78	1,41
tension de vapeur saturante (kPa)	63	28	0,06	464
tension de surface (mN/m)	17,3	13,6	25	15,2
point de congélation (°C)	-35	-135	1 1 1	<-50
chaleur latente de vaporisation à l'ébullition (kJ/kg)	146	125	330	43,3
chaleur spécifique à 20°C (kJ/kg.K)	0,92	1,17	2,0	0,27
viscosité (centipoise)	0,68	0,61	1,65	0,49
Potentiel de destruction de l'ozone (ODP)	0,80	0,00		non donné
Potentiel de réchauffement terrestre (GWP)	5000	500		non donné
Durée de vie dans l'atmosphère (années)	85	4,1		non donné

Tableau 2-4 : caractéristiques physiques des solvants testés par rapport au CFC 113

Si nous considérons les critères pour le choix d'un solvant organique donné en Annexe 1 et ceux du Tableau 2-3, les deux candidats possèdent bien une faible tension de surface, une volatilité correcte (température d'ébullition raisonnable), une faible viscosité et les structures chimiques correspondantes. La solubilité vis-à-vis des polluants est extrêmement difficile à appréhender car il existe trop de contaminants possibles.

Les substrats

Certaines surfaces sont plus propices à la contamination que d'autres. Bien que choisir et évaluer plusieurs matériaux permettraient d'être exhaustif, il nous a donc paru raisonnable de nous borner à l'acier Z100CD17, principal matériau des roulements pour applications spatiales. En effet, en plus de cet acier, il nous faudrait tenir compte de polymères (PTFE, résines phénoliques, polyimide, ...), de céramiques (TiC, SiC, Si₃N₄, ...) et d'autres métaux (cuivre, bronze, autres nuances d'acier,) [214].

La réalité des organes mécaniques est naturellement une combinaison des formes géométriques simples et complexes. Nous avons opté pour des parallélépipèdes comportant une face rectifiée (Ra=0,10 μ m), deux rainures et des trous taraudés (débouchants et borgnes) comme représentés sur la Figure 2-2.



Figure 2-2. : schémas des éprouvettes en acier Z100CD17 à contaminer

<u>Les contaminants</u>

L'une des premières interrogations est le nombre de contaminants à considérer. Ils doivent être représentatifs de ce que nous voulons éliminer : poussières et particules solides, huiles et graisses, cires, feutres indélébiles, vernis, antistatiques, traces de doigts, résidus de cosmétiques. Avec une contamination simultanée, il sera difficile de savoir qui enlève quoi et dans quelle proportion. Il nous paraît donc plus judicieux de les considérer individuellement.

Le choix des contaminants est fonction de leur représentativité dans l'industrie spatiale et mécanique en général, leur difficulté à être éliminés et leur facilité de détection. La sélection comporte alors :

- **deux lubrifiants** : un perfluoropolyalkyléther linéaire (PFPE) (Fomblin Z25), un cycloalpentane ramifié (Pennzane SHF X-2000), tous deux présentés au I du chapitre 3.

- **un fluide de coupe non siliconé** étuvé à 120°C après son application sur la pièce en acier. Il contient une huile minérale paraffinique, un savon d'acides gras d'alcanolamines, des émulgateurs anioniques et ioniques, un fongicide, un colorant et de l'eau

- des traces de doigts laissées par des manipulations à mains nues.

Les pièces sont contaminées avec 300 µl des produits présentés précédemment, plus les traces de doigts. Ils sont généreusement appliqués sur la face rectifiée et particulièrement dans les rainures et les trous taraudés (sauf pour les traces de doigts). L'état fluide des contaminants n'a pas rendu possible un suivi par pesées sans générer des pertes différentes d'un essai à l'autre.

b- Méthodes d'évaluation de l'efficacité employées

Quelles que soient la nature des contaminants à ôter et la technique retenue pour y parvenir, il convient de s'assurer que l'objectif est atteint. Il existe plusieurs techniques, présentées en Annexe 1. Cependant, compte tenu du type de contaminants et des moyens disponibles, trois seulement ont été prises en compte. Le choix des techniques de contrôle s'est porté sur :

- des mesures de tension de surface. Un appareil permet de déterminer la tension de surface par la mesure d'angles de gouttes de fluides étalons déposées sur la surface à analyser. Leurs tensions superficielles sont connues (eau bidistillée et diiodométhane pur à 99,99 %). Pour chaque fluide, 8 gouttes sont déposées en différents endroits de la surface rectifiée.

- des analyses qualitatives par spectroscopie infrarouge. Elles sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. La surface est rincée avec du dichlorométhane CH₂Cl₂, qui agit par déplacement chimique (voir en Annexe 1). Le solvant est recueilli puis

évaporé sur des pastilles de bromure de potassium KBr. L'analyse porte essentiellement sur la contamination moléculaire (résidus d'hydrocarbures, d'esters et de silicones). L'incertitude est de l'ordre de $\pm 10^{-8}$ g.cm⁻². Les résultats sont donnés en pourcentages transmis en rapportant la valeur mesurée à une surface nettoyée de 100 cm². Le seuil admis pour la contamination moléculaire est de 5.10⁻⁷ g.cm⁻² [**186**].

- des mesures de contamination particulaire. Pour chaque éprouvette, une surface de référence de dimensions connues est rincée avec 200 ml d'alcool isopropylique (filtré à 0,2 μ m). Un comptage particulaire est effectué sur trois volumes de 30 ml sur un appareil Nicollet 740 FTIR. Les particules (de 5, 10, 15 μ m etc ...) sont assimilées à des disques. Chaque catégorie de particules occupe donc une surface totale égale au produit du nombre de particules dénombrées par la surface du disque auquel la particule est assimilée. Cette surface est ensuite ramenée à celles de la pièce nettoyée. Le résultat est généralement exprimé en ppm en raison de la faible contamination. Cette technique possède une incertitude d'environ 20 %. Le niveau général retenu est de 100 ppm [**186**]. Cette technique est également employée par Didziulis et *al.* [**59**]

Pour calibrer l'état de référence, les éprouvettes sont contrôlées par les trois techniques. La mesure de contamination particulaire donne une estimation de ce type de contamination dans un environnement non protégé.

Ensuite, après chaque séquence de contamination-nettoyage, une première éprouvette sera contrôlée par analyse infrarouge afin de déterminer des résidus de contaminants. La seconde subira un test de mouillabilité pour mesurer son énergie de surface et vérifier si on retrouve celle de l'acier. Le contrôle de la contamination particulaire n'a pas été effectué après les opérations de contamination-nettoyage.

2- Evaluation des remplaçants du CFC 113 au nettoyage de surfaces d'acier

a- Mise en place d'un état de référence

L'efficacité d'une procédure et la propreté ne peuvent être déterminées qu'en se basant sur un état de référence donné. Aussi, tous les substrats en acier Z100CD17 ont-ils été nettoyés selon un protocole proposé par Shogrin *et al.* **[206]** et ne faisant pas appel au CFC 113. Cette procédure s'appuie sur "quatre solvants" (détergent + 3 solvants organiques), et est utilisée pour la mise dans l'état de référence. Elle intervient à deux niveaux dans notre travail :

- se fixer un "zéro", c'est à dire le seuil de propreté à atteindre en termes d'énergie de surface, de contamination moléculaire et de contamination particulaire.

- évaluer l'aptitude de la procédure à éliminer les contaminants sélectionnés, et à retrouver cet état de référence.

Ce paragraphe est consacré à l'évaluation du premier niveau.

A la fin du paragraphe I-3-g, nous avions signalé que le nettoyage uniquement basé sur un (plusieurs) solvant(s) organique(s) était insuffisant pour éliminer les contaminants d'une manière générale. Le nettoyage commence donc dans une solution détergente. C'est seulement après cette étape que les solvants organiques (hexane, acétone et éthanol) sont employés.

A la fin du nettoyage en phase aqueuse, le bain détergent ne présente aucune particularité. Au plus une poussière gris foncé, vraisemblablement des copeaux d'acier provenant des trous taraudés, sédimente au fond du bac à ultrasons. Dans le cas des solvants organiques, cette poudre d'acier n'apparaît plus. Les liquides restent limpides.

La tension de surface

mouillabilité	éprouvette n°14	éprouvette n°15	éprouvette n°16
angle moyen eau bidistilllée (°)	91,4	85,9	85,2
angle moyen diiodométhane (°)	49,6	47,0	47,4
$\begin{array}{c} \text{énergie de surface } \gamma_c \\ (mN.m^{-1}) \end{array}$	33,9	35,8	35,7
analyse infrarouge	éprouvette n°8	éprouvette n°9	éprouvette n°10
hydrocarbures	0,68	4,00	0,78
esters	0,22	0,48	0,20
silicones	0,15	aucun signal	0,15
contamination	éprouvette n°11	éprouvette n°12	éprouvette n°13
particulaire (ppm)	65	155	89

Trois éprouvettes avaient été prélevées afin de subir cette évaluation. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau 2-5 : résultats des analyses après la mise dans l'état de référence

La moyenne obtenue est donc une énergie de surface $\gamma_c = 35,1 \text{ mN.m}^{-1}$. Une précédente mesure [153] avait donné une valeur de 36,6 mN.m⁻¹. Le résultat obtenu est donc satisfaisant dans la mesure où les deux aciers ne proviennent pas du même lot.

<u>L'analyse infrarouge</u>

Trois éprouvettes avaient été prélevées pour suivre l'analyse infrarouge. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2-5 et expriment les pourcentages transmis pour 100 cm².

La contamination particulaire

Cette mesure est conduite sur trois éprouvettes prélevées à cet effet. Les résultats sont essentiellement indicatifs dans la mesure où il s'agit du seul cas où cette analyse est conduite. Nous avons indiqué que l'incertitude est de 20 %. Cependant, il est à noter qu'aucune précaution particulière visant à se prémunir de la contamination particulaire n'a été prise (salle ou hotte de classe 100, etc ...), exceptions faites des emballages en PEHD classe 100 et du soufflage par air sec.

Le taux de contamination particulaire auquel nous arrivons est par conséquent satisfaisant. De plus, le test n'a pas été conduit sur un nombre suffisant d'éprouvettes pour pouvoir réaliser une étude statistique. Cette dernière nécessite en effet plus de temps et pourrait être envisagée à l'avenir.

La procédure de nettoyage par les quatre solvants et retenue ici pour la mise dans l'état de référence semble donc correcte. Elle permet de retrouver la tension de surface de l'acier et conduit à des taux de contamination moléculaire très faibles et rejoint le seuil de contamination particulaire généralement admis pour un nettoyage dans ces conditions.

b- Résultats avec les remplaçants des CFC 113

Les trois procédures testées pour l'élimination des contaminants sont :

- "quatre solvants" (solution détergente + 3 solvants organiques)

- solution détergente + hydrofluoroéther en co - solvant avec un mélange d'hydrocarbures

- solution détergente + azéotrope d'hydrofluorocarbone et de trans dichloroéthylène

La solution détergente est une solution alcaline à 1 % en volume à 60°C pendant 20 mn, avec ultrasons. Les éprouvettes sont ensuite rincées avec de l'eau courante, puis par aspersion d'eau distillée, et enfin soufflées avec de l'air sec. Les observations suivantes ont été faites pour tous les cas lors du nettoyage alcalin :

Contaminant	Observations de la solution alcaline
	Le lubrifiant se rassemble en grosses gouttes. Puis il se détache des
perfluoropolyalkyléther	faces rectifiées, alors qu'il reste piégé dans les sillons et les trous
linéaire	taraudés. Le lubrifiant éliminé forme de grosses gouttes restant au
inicalie	fond du bac d'eau savonneuse. Des traces de PFPE sont encore
	présentes à la fin du cycle lessiviel près du sillon et du trou taraudé.
	Ce lubrifiant forme des gouttes laiteuses démouillant la surface
	d'acier une fois dans le bain. Une sorte de "brouillard" est émis par
cyclopentane ramifié	ses gouttes sous l'action des ultrasons. En revanche, l'huile reste
	bloquée au niveau des sillons. Les gouttes qui se détachent prennent
	une teinte laiteuse et flottent à la surface du bac à ultrasons.
	Le contaminant, rouge avant étuvage, a pris une teinte bordeaux à la
	sortie de l'étuve. Lors de l'immersion dans la solution alcaline, il est
fluide de coupe	enlevé par lambeaux et forme ensuite des filaments restant en
concentré, étuvé à	suspension dans le bac. A la fin du nettoyage alcalin, quelques zones
120°C	sur les faces rectifiées sont encore contaminées.
	Après rinçage, des traces de polluant sont observées ponctuellement
	sur les faces rectifiées.
	De part la nature et le volume de contaminant, aucune modification
traces de doigts	notable de l'état du bain n'a été observée. Les traces de doigts,
	visibles sur les faces rectifiées après la contamination, ont disparu
	après cette phase de nettoyage.

Tableau 2-6 : résumé des observations lors du nettoyage par la solution alcaline

Après ce nettoyage lessiviel et le rinçage, les éprouvettes sont soumises à l'action du solvant organique. Les pièces sont ensuite soufflées avec de l'air sec, puis emballées sous vide dans un sac en PEHD classe 100 thermosoudé. Dans tous les cas, les pièces sorties du nettoyage n'ont présenté aucune trace visible de contamination.

La procédure ''quatre solvants''

1- La tension de surface

La tension de surface moyenne est de 40,5 mN.m⁻¹. Nous sommes donc assez éloignés de la valeur obtenue après l'état de référence (35,1 mN.m⁻¹). Notons que les éprouvettes contaminées avec le perfluoropolyalyléther linéaire et le fluide de coupe concentré présentent en fin de procédure des traces visuelles de contamination. D'autre part, il est surprenant de ne pas retrouver la tension de surface de l'acier avec l'éprouvette contaminée par le cyclopentane ramifié, polluant soluble dans l'hexane.



Figure 2-3. : tensions de surface des éprouvettes nettoyées par les remplaçants des CFC

2- L'analyse par infrarouge

Les signaux obtenus sont les pourcentages transmis. Ils sont tous dans la gamme d'incertitude de l'appareil. Cependant, le signal infrarouge obtenu pour l'éprouvette contaminée par le perfluoropolyalyléther linéaire présentait des pics aux nombres d'onde caractéristiques des fonctions fluorées de cette huile (aux alentours de 1200 et 700 cm⁻¹). Ce contaminant n'a donc pas été totalement éliminé.

	éprouvette n°1	éprouvette n°3	éprouvette n°5	éprouvette n°7
contaminant	PFPE linéaire	fluide coupe étuvé	cyclopentane ramifié	traces de doigts
hydrocarbures	0,56	0,97	0,52	1,00
esters	0,34	0,24	0,26	0,20
silicones	aucun signal	0,07	0,07	0,11

 Tableau 2-7 : pourcentages transmis en analyse infrarouge des pièces nettoyées par les quatre solvants

L'hydrofluoroéther en co - solvant avec le mélange d'hydrocarbures

La répartition en volume était de 30 % - 70 % d'hydrofluoroéther et de mélange d'hydrocarbures. Cela représente des volumes respectifs de 5,4 l et 12,6 l pour la cuve de lavage.

1- La tension de surface

Une importante dispersion a été constatée sur les angles de gouttes déposées $(34^{\circ}-52^{\circ})$ pour l'eau bidistillée, $54^{\circ}-59^{\circ}$ pour le diiodométhane). Néanmoins, la tension de surface moyenne (54,5 mN.m⁻¹) (Figure 2-3) obtenue est très différente de la valeur donnée après l'état de référence. Cette huile avait été mélangée dans un tube à essai avec l'hydrofluoroéther. Ce dernier ne parvient qu'à émulsionner le cyclopentane ramifié, pas à la solubiliser.

	éprouvette n°33	éprouvette n°35	éprouvette n°37	éprouvette n°39
contaminant	PFPE linéaire	fluide coupe étuvé	cyclopentane ramifié	traces de doigts
hydrocarbures	1,29	2,00	1,36	1,27
esters	0,07	0,24	0,17	0,17
silicones	0,14	0,27	0,16	0,00

2- L'analyse par infrarouge

Tableau 2-8 : pourcentages transmis en analyse infrarouge des pièces nettoyées avecl'hydrofluoroéther en co - solvant

Les signaux enregistrés sont là encore extrêmement faibles. Les éléments proches chimiquement des hydrocarbures sont les espèces chimiques les plus présentes mais on demeure dans le domaine des incertitudes de la mesure. Le seuil est de 5.10^{-7} g.cm².

L'hydrofluorocarbone en azéotrope avec le dichloroéthylène

La cartouche filtrante et le tamis moléculaire de la machine de nettoyage en phase vapeur ont été changés pour l'évaluation de l'hydrofluorocarbone (Vertrel). Il n'y a donc pas de mélange entre les différents solvants.

1- La tension de surface

Comme dans le cas de l'hydrofluoroéther, une dispersion importante sur les mesures d'angle de gouttes a été enregistrée $(68^{\circ}-75^{\circ}$ pour l'eau bidistillée, $50^{\circ}-54^{\circ}$ pour le diiodométhane). Cependant, la tension de surface moyenne de l'acier, 41,1 mN.m⁻¹ (Figure 2-3), tout en demeurant supérieure à celle de l'état de référence, est plus proche de celle-ci. La mouillabilité est donc meilleure que celle obtenue avec l'hydrofluoroéther

2- L'analyse infrarouge

La conclusion est la même que dans le cas de l'hydrofluoroéther en co-solvant. Les pourcentages transmis sont très faibles. L'azéotrope d'hydrofluorocarbone et de dichloroéthylène est moins efficace pour éliminer les hydrocarbures que le produit précédent.

	éprouvette n°25	éprouvette n°27	éprouvette n°31	éprouvette n°29
contaminant	PFPE linéaire	fluide coupe étuvé	cyclopentane ramifié	traces de doigts
hydrocarbures	1,78	3,16	2,14	1,42
esters	0,24	0,27	0,12	0,13
silicones	0,15	0,11	0,08	0,05

 Tableau 2-9 : pourcentages transmis en analyse infrarouge des pièces nettoyées avec l'hydrofluorocarbone

III- Discussion

Les observations faites lors de la phase de nettoyage en solution alcaline montrent qu'un déplacement chimique des contaminants se produit uniquement si ces derniers ne sont pas bloqués par des géométries particulières (trous taraudés, angles vifs). En revanche, quel que soit le solvant organique considéré, il ne reste aucune trace de polluant détectable à l'œil.

Du point de vue de l'analyse infrarouge, il n'y a pas de différence flagrante entre l'efficacité de l'hydrofluoroéther en co-solvant, et celle de l'hydrofluorocarbone en azéotrope avec le dichloroéthylène. Les deux solvants conduisent à des taux de contamination moléculaires voisins et proches de l'état de référence. Les valeurs de contaminants détectés sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure $(\pm 10^{-8} \text{ g.cm}^{-2})$. La spectoscopie infrarouge a montré que les solvants ont une aptitude comparable à éliminer les esters et les silicones. L'hydrofluoroéther en co-solvant ôte mieux les hydrocarbures. L'état de référence a montré ses limites notamment avec le lubrifiant fluoré. Ceci ne constitue pas une surprise car ce type de produit n'est généralement soluble qu'à l'aide d'un fluide de même nature chimique. Il s'agit du seul cas où des traces de contaminant ont été détectées par l'analyse infrarouge. Le perfluoropolyalkyléther linéaire est par contre bien éliminé par les autres remplaçants du CFC 113. Les résidus moléculaires les plus significatifs ont été observés pour le fluide de coupe étuvé. Cela confirme que, malgré son caractère ingrat, le nettoyage des pièces mécaniques doit commencer dès leur cycle de fabrication. La présence de tels résidus peut favoriser la contamination par des particules.

Les mesures de mouillabilité ont conduit à une importante dispersion pour les angles de goutte. Après nettoyage, aucun des trois remplaçants n'a conduit à la tension de surface de l'acier (35,1 mN.m⁻¹). L'hydrofluorocarbone en azéotrope donne une valeur plus proche (41,1 mN.m⁻¹) que l'hydrofluoroéther en co-solvant (54,5 mN.m⁻¹). La valeur trouvée pour l'hydrofluorocarbone se rapproche d'ailleurs de celle donnée par Joanny **[120]** pour des radicaux chlorocarbonées, et indiquées dans le Tableau 4-1. Il est possible que des traces de trans-dichloroéthylène de l'azéotrope d'hydrofluorocarbone soient encore présentes. Cependant, à titre de comparaison, Wittman **[241]**, avec un autre hydrofluorocarbone, avait eu plus de difficultés pour éliminer l'équivalent du perfluoropolyalkyléther linéaire retenu ici, et aucune pour une huile hydrocarbonée (Tableau 2-4).

La tension de surface de l'acier après nettoyage par les différents solvants de remplacement des CFC est supérieure à celle choisie pour état de référence. Nous obtenons donc une surface plus mouillante qu'au départ. Elle est donc favorable à la formation d'un film lubrifiant. Cette augmentation est soit imputable à une pollution résiduelle ou extérieure, soit

le signe d'un niveau de propreté supérieur à celui de référence sélectionné. Dans le premier cas, la reproductibilité de la procédure de nettoyage est remise en question. Dans le second cas, le choix de la référence n'est pas adapté.

Considérons que l'augmentation de la tension de surface γ_c de l'acier soit due à la présence de contaminants. Même en quantité infime, ils suffisent à modifier ce paramètre. Trois causes peuvent alors être avancées:

- l'inefficacité du produit et la présence d'une pollution résiduelle. En raison de la nature très différente des polluants les uns par rapport aux autres, les mesures de tension de surface ou les analyses par infrarouge auraient permis d'identifier leurs traces. Leur efficacité ne semble pas en cause directement. Aucune des techniques de contrôle n'a indiqué la présence de résidus des contaminants.

- une erreur lors de la mesure des tensions de surface. Cela serait conforté par la forte dispersion enregistrée lors des mesures. Cependant, les mesures ont été conduites simultanément pour les pièces nettoyées avec l'azéotrope d'hydrofluorocarbone et l'hydrofluoroéther (même eau distillée, même diiodométhane). L'erreur aurait naturellement dû se répercuter sur les deux lots d'échantillons.

- une contamination par un autre facteur "extérieur". A l'exception des traces de doigts volontairement laissées, les manipulations et les phases de contamination ont été faites à l'aide de gants non poudrés. Toutes les pièces nettoyées ont connu le même environnement (atmosphère, température) avant d'être conditionnées sous pression réduite. L'origine de la pollution se situe donc dans les solvants eux-mêmes (peu probable) ou dans l'appareil de nettoyage en phase vapeur. Ce dernier est équipé de deux filtrations en série (Annexe 1) : une cartouche filtrante et un tamis moléculaire. La première est un treillis de coton, a priori non vecteur de contamination. Le tamis moléculaire est une zéolithe. Il s'agit de granules d'alumino-silicate. Il en existe de très nombreux grades et les données techniques font bien état d'une possible interaction avec les solvants fluorocarbonés. Des traces d'alumino-silicate ont donc bien pu se placer sur les surfaces en acier. Or, une très faible quantité de produit suffit à modifier la tension de surface. Cela reste par conséquent cohérent avec l'absence de détection par spectroscopie infrarouge, renforcée par le caractère minéral des zéolithes. Ces dernières contiennent de plus un ou plusieurs éléments métalliques et sont particulièrement sensibles aux résidus soufrés. Ces derniers se retrouvent notamment dans les mélanges d'hydrocarbures de composition non définie, tels que le co-solvant de l'hydrofluoroéther.

La seconde possibilité est d'avoir un état de surface de meilleure qualité que l'état de référence. Nous avons en effet des surfaces plus mouillantes. Or, la tension de surface de l'acier que nous utilisons comme référence correspond à une mesure effectuée dans des conditions "non idéales" en raison des produits utilisés et des pollutions du milieu ambiant. A titre d'exemple, la tension de surface du fer pur est de 2400 mN.m⁻¹, d'après les travaux d'Israelachvili cités par Prat [**182**]. La tension de surface d'un acier "propre" devrait donc tendre vers cette valeur élevée. L'hydrofluoroéther en co-solvant et l'azéotrope d'hydrofluorocarbone conduisent donc tous deux à un meilleur état de surface que la procédure des quatre solvants, à la condition que les espèces chimiques rencontrées ne différent pas significativement de celles détectées après la mise dans l'état de référence.

Aussi il conviendrait de mieux quantifier les espèces chimiques à la surface de l'acier, tant pour l'état de référence qu'après contamination-nettoyage, par exemple par TOFF-SIMS. Il serait alors possible de déterminer si l'augmentation de la tension de surface constitue une régression ou une amélioration du niveau de propreté.

IV- Conclusion

Cette évaluation ne constitue pas une étude exhaustive. Cette dernière demandait plutôt une étude statistique, lourde à la fois en temps et en moyens. Notre travail a permis cependant de dégager des tendances. La tension de surface γ_c de l'acier choisie pour référence n'a jamais été retrouvée. Cela pourrait être considéré comme un défaut de reproductibilité de la procédure de nettoyage. Des analyses de surface complémentaires permettraient de déterminer si l'augmentation de la tension de surface peut être considérée comme favorable, compte tenu des conditions dans lesquelles la préparation des surfaces est réalisée. Les résultats de contamination moléculaire font apparaître une efficacité comparable entre l'hydrofluoroéther en co-solvant et l'azéotrope de l'hydrofluorocarbone par rapport à notre état de référence. L'utilisation de l'hydrofluorocarbone est cependant moins contraignante. Elle semble aussi poser moins de problèmes de pureté des produits, comme celle du co-solvant, vis-à-vis du matériel employé. L'utilisation des différents remplaçants sélectionnés est fiable dans les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés.

Une tendance en faveur de l'azéotrope de l'hydrofluorocarbone se dessine cependant, comme dans les travaux de Thom [224] et Wittman [241]. Une procédure de nettoyage est proposée en fin de l'Annexe 1.

L'évaluation a porté sur des contaminants "modèles" dont le choix est bien évidemment discutable, notamment pour les lubrifiants. En effet, les mécanismes (roulements, etc ...) font plus souvent appel à une lubrification à la graisse. Ces dernières contiennent des épaississants (savons, poudre de PTFE ou de MoS_2 , ...) mélangés intimement à l'huile de base. Les tests possibles sont encore plus vastes que ceux pour les huiles seules. Le comportement du solvant peut s'avérer tout autre, bien que les particules solides puissent être émulsionnées et donc éliminées de manière assez importante lors du cycle lessiviel, quel qu'il soit.

Enfin, nous avons considéré ici une pollution artificielle. Qu'en est-il des cas réels, par exemple le nettoyage de pièces lubrifiées par une graisse où les additifs et épaississants auront créé un film protecteur sur la surface fonctionnelle métallique ? Il est parfois bon de l'y maintenir [224]. Nous nous sommes donc pour l'instant placés dans un contexte assez éloigné d'un mécanisme réel. Mais cela n'en demeure pas moins un passage obligé. Nous proposons dans la dernière annexe une évaluation de l'influence de la technique de nettoyage sur le fonctionnement de roulements lubrifiés fluide. Ce paramètre intervient au même titre que la nature du lubrifiant ou celle de la cage.

Pour finir, la législation a subi des durcissements importants dans le domaine de l'utilisation des solvants et d'autres contraintes peuvent de nouveau survenir. Cependant, les choix effectués et les produits retenus présentent suffisamment de flexibilité. Il existe en effet plusieurs grades d'hydrofluorocarbone, ou d'hydrofluoroéther, pour que la procédure demeure viable durant une période suffisante.

I- Le nettoyage des surfaces. Implication sur la lubrification fluide	
1- Les objectifs du nettoyage. Les contraintes de la législation	
2- Définition d'une surface. Classification des polluants	
3- Les remplaçants potentiels des CFC	
a- Les perfluorocarbone (PFC) et hydrofluorocarbone (HCFC)	
b- Les perfluoropolyalkyléthers	
c- Les méthylsiloxanes	
d- Les hydrofluoroéthers	
e- Les hydrofiluorocarbones	
q- Récapitulatif	
5 Recupituluit	
II- Evaluation de trois remplaçants aux CFC	
1- Approche employée	
a- Sélection des remplaçants des CFC, des substrats et des contaminants	
Les solvants retenus	
Les substrats	51
Les contaminants	
b- Méthodes d'évaluation de l'efficacité employées	
2- Evaluation des remplaçants du CFC 113 au nettoyage de surfaces d'acier	
a- Mise en place d'un état de référence	53
La tension de surface	
L'analyse infrarouge	
La contamination particulaire	
b- Résultats avec les remplaçants des CFC 113	
La procedure quatre solvants	
L'hydrofluorocarbone en azéotrone avec le dichloroéthylène	
III- Discussion	
W. Conclusion	7 0

Chapitre 3 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET TRIBOLOGIQUE DE DEUX HUILES POUR AMBIANCE SPATIALE

Nous évoquons dans ce chapitre les caractéristiques et la stabilité de deux huiles les plus utilisées pour des applications spatiales, un cyclopentane ramifié et d'un perfluoropolyalkyléther linéaire. Le premier objectif de ce chapitre est de statuer sur leur caractère newtonien à grand taux de cisaillement (jusqu'à 10^5 s^{-1}). Le second objectif est d'établir leur aptitude à générer des films en régime élastohydrodynamique. Nous déduirons de cette étude leur comportement pour des taux de cisaillement supérieurs à 10^5 s^{-1} .

<u>I- Rappels des connaissances sur ces lubrifiants</u>

1- Le cyclopentane ramifié

a- Structure chimique

La synthèse de ce lubrifiant date du début des années 90 **[226]**. Il est produit par l'hydrogénation par catalyse du résultat de l'alkylation du cyclopentadiène. Il est commercialisé sous l'appellation Pennzane SHF X-2000. La structure peut être assimilée à un "disque" de diamètre égal à la taille du cycle pentane auquel vient s'ajouter celle du radical alkyle $C_{10}H_{21}$, soit 1 nm environ, et d'épaisseur égale à deux fois la taille de la chaîne $C_{10}H_{21}$, soit 1 nm. La structure chimique est représentée en Figure 3-1.



Figure 3-1. : structure chimique du cyclopentane ramifié (tris (2-octyldodecyl) cyclopentane)

Elle confère au fluide les caractéristiques rendant son utilisation en ambiance spatiale possible. Ce lubrifiant a par ailleurs déjà été employé dans des mécanismes embarqués **[31, 85, 188]**.

b- Particularité du démouillage, additifs. Rhéologie

Bien que cette huile présente des caractéristiques intéressantes, elle démouille les surfaces en acier poli et de faible tension de surface **[182, 207]**. Cette particularité a été attribuée à une autophobie du produit, renforcée. par une tension de surface élevée.

D'autre part, afin d'améliorer son comportement en lubrification limite, de nombreux additifs développés pour les huiles minérales ont été utilisés avec le cyclopentane ramifié. Il s'agit notamment du tricrésylphosphate (TCP) et du naphtalate de plomb **[58, 110]**. Ce dernier tend à se dégrader en fonctionnement et à former un film carboné épais. Il cause alors des couples bruités, rédhibitoires pour des applications sensibles. Le TCP, bien que plus volatil, satisfait mieux les applications.

Très peu de travaux ont porté sur son aptitude à générer des films élastohydrodynamiques **[226]**. En roulement pur, le comportement déduit est celui d'un fluide newtonien dans les conditions classiques de température et d'effort au contact (29°C, 35 N) (Figure 3-2).



Figure 3-2. : mesure d'épaisseur de film du cyclopentane ramifié d'après Venier et *al.* [226] indiquant un comportement newtonien

2- Le perfluoropolyalkyléther linéaire

a- Structure chimique

Les huiles fluorées ont globalement deux structures distinctes possibles : linéaire et ramifiée. Parmi les molécules linéaires, une distinction apparaît sur le nombre de ponts C-O-C qu'elles contiennent. Deux techniques de synthèse se dégagent : la fluoration de cycles et la réaction de l'oxygène O_2 sur C_3F_6 . Dans chaque cas, le procédé utilise une lumière ultraviolette. Nous donnons ci-dessous la formule chimique et le nom correspondant pour la structure linéaire. La taille, basée sur le carré de la distance de points au centre de gravité de la molécule, est d'environ 2,8 nm [111] et implique une structure ramassée sur elle-même.

$$F_3C \longrightarrow O + CF_2 \longrightarrow CF_2 \longrightarrow O + CF_2 \longrightarrow O + CF_2 \longrightarrow CF_3$$

Figure 3-3. : structure chimique du perfluoropolyalkyléther linéaire (Fomblin Z25, x/y=0,6 à 0,7)

L'huile à structure linéaire (Fomblin Z) est très largement répandue dans les mécanismes spatiaux depuis la fin des années 70. Elle a été le thème de nombreux articles comme nous le verrons ensuite, des points de vue rhéologique, tribologique et chimique.

Les principales caractéristiques physiques et rhéologiques du perfluoropolyalkyléther linéaire et du cyclopentane ramifié, et employés dans la suite de notre étude, sont rassemblées dans le tableau ci-après. Les deux huiles sont des produits purs à 99 %, en termes de composition chimique, et ne contiennent aucun additif. Le perfluoropolyalkyléther linéaire possède une distribution de masse molaires très large.

	Perfluoropolyalkyléther linéaire	Cyclopentane ramifié	
masse molaire movenne (g mol ⁻¹)	13000	912	
	(de 4000 à 40000)	<u></u>	
masse volumique (kg.m ⁻³) [228]			
20°C	1842	846	
40°C	1805	834	
60°C	1766	822	
	1,294 (25°C)*	1,467 (24,5°C)	
indice de réfraction	1,285 (47°C) [215]	1,460 (45°C)	
	1,281 (60°C) [215]	1,455 (60°C)	
viscosité (Pa.s) [228]			
20°C	0,54	0,27	
40°C	0,30	0,09	
60°C	0,18	0,04	
piezoviscosité (GPa ⁻¹) à 60°C	17,9 [35, 36, 228]	14,6 [228]	

*donnée fabricant

Tableau 3-1 : caractéristiques physiques et rhéologiques des deux lubrifiants pour ambiance spatiale

b- Comportement tribochimique

Dégradation

Des échauffements ponctuels et locaux peuvent survenir au cours du fonctionnement lorsqu'un contact direct se produit entre les surfaces. Ces brutales variations de température peuvent provoquer des ruptures de liaisons dans les composés chimiques.

Cependant, un échauffement n'est pas l'unique cause de dégradation du lubrifiant. Parmi les plus connues et les plus étudiées, nous pouvons citer :

- la décomposition catalytique à la surface des parties métalliques,

- la scission mécanique des chaînes polymériques induite par la contrainte de cisaillement à laquelle le fluide est soumis.

Transformation catalytique

Cette cause de décomposition du matériau est la plus communément citée. L'une des premières allusions à ce processus de décomposition des PFPE par réaction avec des surfaces métalliques est citée par Richardson 1971 [191], dès les premiers développements de ces produits [209]. De nombreux auteurs signalent ce phénomène à la surface de différents types d'acier employés pour la conception de roulements, tant pour des mécanismes spatiaux que pour d'autres systèmes plus courants (100C6, Z100CD17, ...) [39, 41, 42, 103, 108, 148, 155, 166, 167]. Ce problème a été également soulevé par des personnes utilisant les PFPE comme lubrifiant dans les disques durs [130, 165, 216].

La décomposition est d'autant plus rapide quand on se place en glissement pur [42, 103, 165-167, 216] et à charges élevées. L'énergie est transmise à l'huile et/ou à la graisse par compression/cisaillement et les échauffements locaux dus à la friction prédominent. Nous sommes alors confrontés à une voie de décomposition thermiquement activée. La présence d'humidité, même à des pourcentages faibles, entraîne l'apparition d'acides carboxyliques fluorés, R-COOH (R radical fluoré) [42, 108, 148, 155, 156]. Il attaque l'acier d'une part dans

ses zones les plus abrasées. D'autre part, il interagit avec le lubrifiant et en facilite la dégradation. Le processus n'est pas connu avec certitude. La principale hypothèse repose sur une catalyse par des acides de Lewis (accepteurs de doublets électroniques). Ces derniers se trouvent à la surface des billes et des pistes.

Le principal processus que nous puissions dégager se décompose en deux réactions :

- réaction lente des oxydes résiduels Fe_2O_3 des surfaces avec le fluide [243]. Le fluide fluoré subit les premières ruptures et la réaction libère des radicaux COF_2 , mis en évidence par spectroscopie de masse. Les polymères ayant une structure ramifiée réagissent moins vite en raison de l'encombrement stérique causé par les chaînes latérales. Plus la structure comporte de ponts chimiques carbone-oxygène-carbone, plus le processus de dégradation est rapide [176].

$$Fe_2O_3 + (...-F_2C-O-F_2C-O-F_2C...) \longrightarrow ...F_2C-O-CF_2^{\oplus} + {}^{\Theta}O-F_2C-O-...$$

Ces composés COF_2 réagissent alors avec l'oxyde métallique pour conduire aux fluorures métalliques FeF_3 .

 $Fe_2O_3 + 3COF_2 \longrightarrow 2FeF_3 + 3CO_2$

L'enthalpie libre de cette réaction ΔG° est négative à 230°C (\approx 123kcal.mol⁻¹). Cette réaction constitue l'étape limitante sur le plan cinétique.

- réaction des fluorures métalliques avec le fluide. C'est la phase la plus rapide de la dégradation [243]. Le processus est favorisé par la polarisation des liaisons chimiques causée par les atomes de fluor.



Figure 3-4. : dégradation auto-catalytique des perfluoropolyalkyléthers

Le composé A est assez instable et subit une scission au niveau de sa terminaison de chaîne. Il libère une nouvelle entité OCF_2 selon le même processus que celui décrit dans l'équation. Ces molécules OCF_2 continuent de réagir avec les oxydes de surface pour former d'autres fluorures métalliques. On obtient alors une dégradation auto-catalytique. Une atmosphère humide même très légèrement conduira les molécules OCF_2 à former l'acide carboxylique correspondant FCOOH.

Néanmoins, ce phénomène peut parfois s'avérer bénéfique, ainsi que l'ont prouvé Mori *et al.* **[167]**. L'analyse XPS de la marque d'usure a mis en évidence trois strates successives à partir du substrat métallique :

- une couche d'oxyde métallique,

- un dépôt de fluorures métalliques,

- un polymère fluoro-carboné, insoluble et formé aussi de carbone pyrolytique et souvent appelé dans la littérature "brown sugar".

Ces divers produits constituent une protection du métal mais induisent un coefficient de frottement important et incontrôlable. Aussi, les résultats concernant ce paramètre et le couple de torsion sont-ils variables et non reproductibles en présence de ces matériaux **[17, 103, 108]**. Certains auteurs ont notamment signalé la présence dans les débris d'usure du chrome et du vanadium. Ces éléments passivent les aciers. Leur présence parmi les scories d'usure indique que les propriétés oxydo-réductrices de l'acier sont altérées en surface **[17]**.

La température n'est pas contrôlée dans la majorité des études. Dans le cas contraire, elle sert à déterminer une plage seuil dans laquelle on considère que le lubrifiant entame sa décomposition **[155, 156, 176, 209]**. Cependant, comme la température au sein du contact n'est pas accessible directement, sa connaissance et sa détermination ne sont qu'indicatives. A la lumière de la température de décomposition des différents PFPE, lors de la détection de celle-ci, l'expérimentateur ne peut que supposer que la température dans le contact s'en est approchée. Cependant, il est très délicat de discerner un processus (tribologie, chimie ou mécanique) **[165, 216]**.

L'amélioration de la durée de vie des organes lubrifiés par des PFPE s'appuie d'une part sur des additifs dans l'huile afin de neutraliser les acides de Lewis responsables de la dégradation. Les produits cités sont le P-3, le C2PN3, le TCP, le silane ClSi-(CH₃)₃ [**125**, **156**, **163**, **208**], ou bien des produits fluorés avec une terminaison fonctionnelle (amine ou alcool) [**82**, **118**, **121**, **208**, **244**, **245**]. Ils forment un film protecteur en bloquant les sites métalliques et permettent d'obtenir une protection contre l'usure. La seconde possibilité s'appuie sur l'emploi de revêtements. Ceux proposés sont le Si₃N₄, le TiC, le TiN, ou encore une implantation ionique d'azote, de carbone et de titane [**24**, **125**, **156**, **163**, **206**].

Scission par cisaillement

Le fluide compris dans un contact lubrifié et en amont de celui-ci peut être soumis à un fort taux de cisaillement. Ce dernier dépend essentiellement de l'épaisseur de fluide [212, 213], de la vitesse, et de la géométrie du contact. Une partie de cette énergie peut être absorbée et dissipée sous forme de chaleur par le fluide et par le milieu ambiant respectivement. Cependant, dans le cas d'une ambiance spatiale, cette énergie supplémentaire est mal absorbée par le lubrifiant qui joue difficilement son rôle caloporteur. Avec de forts cisaillements ($\approx 10^4$ à 10^6 s⁻¹) [37, 129, 173], l'ordre de grandeur atteint est celui des énergies de liaisons dans les chaînes fluorocarbonées. Des ruptures dans la structure peuvent donc se produire.

Pour des lubrifiants fluorés, les liaisons sont fortement polarisées en raison des atomes de fluor qui se trouvent tout le long de la structure. Elles prennent alors un léger caractère iono-covalent et sont sensiblement affaiblies. Il en résulte donc une certaine fragilité dans une structure au départ stable, notamment pour les ponts éthers C-O-C.

Tous les composés auxquels nous nous intéressons possèdent une structure linéaire, assortie ou non de ramifications de taille faible avec le groupement - CF_3 . Dans des conditions de température et de pression ambiantes, ces chaînes tendent plus ou moins à se replier sur elles-mêmes. Elles forment alors des "pelotes" [173]. Une chaîne dans une telle configuration contient un nombre significatif de liaisons carbone-carbone en configuration "étirée", opposée à "pelote" qui est celle hors équilibre (Figure 3-5).



Figure 3-5. : conformations des chaînes de carbone hybridé sp³

D'un point de vue énergétique, $\Delta E = E_{\text{étirée}} - E_{\text{pelote}}$ est de l'ordre de 800 J/mol. Cela implique que les molécules constitutives du fluide "étirées" ne sont pas dans un état de moindre énergie. Lorsque nous imposons un cisaillement, l'énergie fournie est absorbée par les chaînes carbonées pour les placer dans une configuration "étirée". La population des configurations "pelote" diminue progressivement. Si l'effort se poursuit, on tend à étirer de plus en plus les molécules. Ceci est possible jusqu'à ce que la déformation maximale critique soit atteinte. Celle-ci est définie comme proportionnelle à la masse molaire du composé élevée à la puissance 1,7 (loi empirique) [**173**]. Au-delà, la structure ne peut plus absorber l'énergie qui lui est fournie et une ou plusieurs liaisons se brisent, préférentiellement au niveau des ponts éther. Si nous tenons compte des remarques faites précédemment à propos de la réactivité des résidus issus de la dégradation des PFPE, nous nous retrouvons alors confrontés au processus précédent de décomposition auto-catalytique.

Deux temps sont à considérer dans les schémas de scission par cisaillement. Le premier temps est celui d'une transition *"pelote-étirée"* du squelette carboné (Figure 3-5). Le second est celui pendant lequel la molécule demeure dans la zone cisaillée. La transition est rapide et peut être donnée en première approximation par l'inverse du taux de cisaillement critique (de 10^6 à 10^8 s⁻¹) [173]. Le temps de passage dans la zone de contact, fonction de la charge, de la vitesse et de l'élasticité des matériaux, est de l'ordre de la microseconde.

Ces deux "durées" peuvent donc être du même ordre de grandeur. Lors d'un contact suffisamment rapide, donc adiabatique, l'apport énergétique du cisaillement est capable de rompre une molécule en empêchant une relaxation par transition *"pelote-étirée"*. Les modèles proposés sur la scission mécanique se basent sur des ruptures statistiques en milieu de chaîne ou avec des longueurs minimales **[129, 139, 173]**.

c- Comportement rhéologique : fluide newtonien ou non ?

Peu de lubrifiants sont capables d'opérer dans des conditions de vide, de températures extrêmes et de fort taux de cisaillement (> 10^5 s^{-1}) comme c'est le cas dans les mécanismes spatiaux. La capacité à séparer des surfaces n'est pas toujours certaine. On se situe souvent à proximité des limites où le comportement du fluide newtonien est indépendant du taux de cisaillement. Ce changement de comportement rhéologique du perfluoropolyalkyléther linéaire a été suspecté dans quelques études sans toutefois être clairement mis en évidence. Cantow et *al.* [37] ont souligné un début de comportement non newtonien avec baisse de la viscosité pour des taux de cisaillement à partir de 10^4 s^{-1} . D'autre part, Homola et *al.* [111], à l'aide d'un appareil à force de surface, ont montré que, pour des épaisseurs de quelques nanomètres, l'organisation des molécules entre elles entraînait une augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement.

L'aptitude à générer des films élastohydrodynamiques a été étudiée pour plusieurs Fomblin Z par interférométrie optique **[3, 219, 238]**. Les résultats sont présentés Figures 3-6 a et b, et n'incluent pas les très faibles épaisseurs. Cependant, aucun comportement non newtonien n'a été enregistré. D'autre part, dans le cas des Fomblin Z, Spikes a mis en évidence un palier entre 3 et 4 nm, valeur très proche du rayon de giration proposé par Homola et *al.* **[111]**. Dans les travaux de Sugimura *et al*, la Fomblin n'a pas un comportement correspondant à la loi de Hamrock et Dowson. Cette particularité est attribuée à une dépendance du coefficient de piézoviscosité avec la vitesse [219]. Cependant, Baskerville et *al.* [14] estiment que ce paramètre n'a pas une influence très importante sur l'épaisseur de film lubrifiant.



Figure 3-6. : caractéristiques EHD de quelques PFPE pour deux régimes de lubrification (a) d'après Aderin *et al.* [3], (b) d'après Sugimura *et al.* [219]

3- Approche expérimentale

Le démouillage du cyclopentane ramifié, attribué à l'autophobie, a fait l'objet de travaux très récents. Compte tenu des moyens expérimentaux disponibles pour notre étude, la mise en évidence de la dégradation des PFPE, du moins en fonctionnement, n'est pas envisageable. D'autre part, comme nous l'avons vu, cette thématique a été à l'origine d'une récente et abondante littérature. Au mieux on peut espérer conduire des analyses chimiques sur les produits de dégradation ("brown sugar"). Une extrapolation à partir des espèces chimiques obtenues permet éventuellement de retrouver le processus potentiel.

En revanche, il nous a paru plus réaliste et plus utile dans un premier temps d'évaluer le comportement rhéologique de ces deux huiles à grand taux de cisaillement $(10^5-10^7 \text{ s}^{-1})$. Ce travail s'appuie sur des rhéomètres conventionnels mais avec des cellules de cisaillement haute performance. La littérature consacrée à ce thème traite de l'interface entre un disque dur

et une tête de lecture (quelques nanomètres). Les matériels simulent ce dispositif et le taux de cisaillement s'obtient de manière indirecte, contrairement à un rhéomètre conventionnel.

Lorsqu'on se positionne dans le cadre de mécanismes, deux aspects sont à vérifier. Le premier est que les lubrifiants susceptibles d'être employés ont des comportements newtoniens. Leur caractérisation est donc possible à l'aide d'outils rhéologiques. Le second est leur aptitude à générer des films élastohydrodynamiques connaissant les caractéristiques des lubrifiants dans des conditions données (pression température essentiellement). Ces deux points complémentaires ont donc été considérés et sont détaillés dans le paragraphe suivant.

II- Etude expérimentale de deux lubrifiants fluides pour applications spatiales

1- Comportement rhéologique à grands taux de cisaillement

a- Présentation du matériel

Rappels de rhéologie

La rhéologie s'intéresse à l'écoulement des matériaux sous l'action de contraintes **[53]**. Elle est utilisée en particulier pour décrire et expliquer les propriétés des produits dont le comportement se situe entre le solide élastique parfait et le fluide newtonien. On l'applique notamment aux suspensions, boues, polymères et en lubrification (huiles et graisses). Le mouvement fréquemment imposé aux fluides est un écoulement laminaire de cisaillement. Dans un tel écoulement, on attribue au matériau étudié une structure lamellaire. La déformation s'effectue alors par un glissement relatif des différentes couches les unes par rapport aux autres, excluant ainsi la turbulence du fluide dans son volume. Les différentes "couches" frottent donc les unes par rapport aux autres, créant des forces tangentielles aux strates et appelées forces de cisaillement.

Pour deux éléments de surface infinitésimaux en mouvement de cisaillement, chacun exerce sur l'autre une force élémentaire $dF_{cisaillement}$.



Figure 3-7. : schéma de principe d'un mouvement de cisaillement [53]

On définit la contrainte élémentaire de cisaillement τ par :

$$\tau = \frac{dF_{\text{cisaillement}}}{dS} \quad \textbf{(3-1)}$$

 $dF_{cisaillement}$ est la projection algébrique du vecteur force sur un axe parallèle au mouvement. La contrainte de cisaillement varie d'une couche à l'autre et est définie en tout point. Les forces normales au déplacement et présentes dans le matériau n'interviennent pas dans le cas qui nous intéresse. Afin de décrire la déformation subie par le matériau, on définit la déformation de cisaillement γ par :

$$\gamma = \frac{dU(x,t)}{dx} \quad (3-2)$$

On regarde à une date t>0 comment deux points, initialement l'un au-dessus de l'autre, ont évolué dans l'espace.



Figure 3-8. : schéma d'une déformation de cisaillement [53]

La vitesse ou taux de cisaillement est par définition :

$$\dot{\gamma} = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}t}$$
 (3-3)

Les expressions de la déformation et de la vitesse de cisaillement sont à adapter à chaque configuration en prenant en compte la symétrie éventuelle de l'écoulement. La description de ce dernier, comme pour tout système mécanique, peut se faire par son équation d'état γ =f(τ ,T,P,t).

Dans les cas les plus simples, l'écoulement se traduit par une équation linéaire, dite loi de Newton :

$$\tau = \eta. \dot{\gamma} \qquad (3-4)$$

 η est une constante et est définie comme la viscosité dynamique du fluide. Elle est fonction de la température et de la pression. On est alors en présence d'un fluide newtonien.

Dans le cas général, la viscosité peut être fonction de la contrainte et de la vitesse de déformation. Les fluides non newtoniens peuvent être fluidifiants, épaississants, plastiques, ... On distingue généralement deux catégories. D'une part les fluides où le cisaillement affecte l'orientation et la configuration des molécules constitutives, mais sans modification structurelle. Le deuxième type subit une transformation structurelle et, d'une manière générale, des ruptures - reformations.

Les rhéomètres

La caractérisation du comportement rhéologique s'appuie sur des rhéomètres. Nous insisterons essentiellement sur ceux fonctionnant en régime permanent conduisant à la détermination des viscosités. Avec de tels appareils, les fluides sont soumis à un écoulement laminaire de cisaillement. Il est suivi à l'aide du rhéogramme donnant la vitesse de déformation en cisaillement en fonction de la contrainte.

Nous employons en premier une géométrie de type Couette où le matériau est cisaillé entre deux cylindres coaxiaux, l'un mobile et l'autre fixe comme l'illustre la Figure 3-9 a.



Figure 3-9. : schéma de principe d'un rhéomètre [53] (a) de type Couette, (b) de type plan - plan

Le fluide se décompose en couches concentriques de hauteur h, dont la vitesse de rotation varie de 0 à ω_0 . Dans le cas de la symétrie cylindrique, il vient alors :

(contrainte de cisaillement)= $\tau(\mathbf{r}) = \frac{M_{couple}}{2.\pi \cdot \mathbf{r}^2 \cdot \mathbf{h}_{cisaillée}}$ (3-5)

$$\dot{\gamma} = r.\frac{d\omega}{dr}$$
 (3-6)

M est le couple résistant. L'entrefer est généralement étroit (R_2 - R_1 << R_1 , R_2). Il est alors possible de procéder à une première approximation. On obtient alors :

$$\tau = \frac{M_{\text{couple}}}{4.\pi.h_{\text{cisaillée}}} \cdot \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1^2 \cdot R_2^2} \qquad (3-7) \text{ et} \qquad \stackrel{\bullet}{\gamma} = \frac{R_1 \cdot \omega_0}{R_2 - R_1} \qquad (3-8)$$

Le second type est une géométrie plan - plan. Il est formé de deux disques parallèles (Figure 3-9 b). Pour un tel appareil, les expressions de la contrainte et de la vitesse de cisaillement sont alors :

$$\tau = \frac{2.r.M_{couple}}{\pi .R^4}$$
 (3-9) et $\gamma = \frac{r.\omega_0}{h}$ (3-10)

Ainsi, dans les deux cas, pour atteindre de grands taux de cisaillement, on peut accroître la vitesse de rotation ou le rayon extérieur, réduire l'entrefer.

b- Essais réalisés et résultats

Le rhéomètre employé est un modèle SR-2000 de Rheometrics, à contrainte imposée. Le couple maximal est de 0,02 N.m, et la viesse de rotation maximale $\omega_0=1100$ tr/mn. Les caractéristiques des outils employés sont résumées dans le Tableau 3-2.

Rhéomètre	Caractéristiques	$\dot{\gamma}_{max}$ (s ⁻¹)
Couette	R ₂ =37,74 mm	
	$h_{cisaill\acute{e}e}=3,28 \text{ mm}$	43100
	entrefer=87 μm	
plan - plan	plateau supérieur ø=25 mm	
	plateau inférieur ø=40 mm	50000
	$25 < h_{cisaillée} < 100 \ \mu m$	

 Tableau 3-2 : caractéristiques des rhéomètres

Ces outils ont été développés spécifiquement pour cet appareil afin d'atteindre des taux de cisaillement élevés. Compte tenu de la viscosité élevée du perfluoropolyalkyléther linéaire, le couple résistant est extrêmement fort. Pour remédier à ce problème et exploiter au mieux les géométries, les expériences ont été conduites à 25, 50 et 75°C. Les taux de cisaillement ne sont pas aussi élevés que ceux généralement évoqués dans la littérature (10^5 s^{-1} et au-delà). Cependant, les expériences sont conduites avec une parfaite maîtrise des différents paramètres en jeu, contrairement aux dispositifs susceptibles d'en effectuer indirectement la mesure et généralement employés [**111**].

<u>Remarques préliminaires</u>

Dans le cas de l'outil plan-plan, le taux de cisaillement n'est pas uniforme dans l'échantillon. Ainsi, pour une vitesse de rotation donnée, la contrainte enregistrée par l'appareil n'est pas constante sur un rayon (équation 3-10). La viscosité du lubrifiant alors déduite est déterminée à l'aide de la correction de Burgers [53].

D'autre part, l'entrefer est faible (25 à 100 μ m). Son remplissage entraîne l'apparition d'un ménisque et peut ainsi perturber la mesure.

Le dernier point a trait à l'état de surface des outils employés. La rugosité des surfaces est de l'ordre de $R_a=2,3 \ \mu m$. Or, comme nous l'avons signalé, la réduction de l'entrefer est un moyen d'accéder à de forts taux de cisaillement. Nous avons des défauts de surface un ordre de grandeur en-dessous celui de l'entrefer lorsqu'il est inférieur à 50 μm . A ces défauts viennent s'ajouter ceux de planéité et de coaxialité de l'appareil bien qu'ils soient minimisés avant les expériences.

Dans les cas extrêmes d'entrefer et de température, la viscosité mesurée est constante mais légèrement plus basse que celle attendue. Elle était toujours la même pour différentes mesures. Nous avons donc appliqué à chaque viscosité mesurée un coefficient multiplicateur correctif. Ce facteur est déterminé en supposant que, dans les régions de faibles taux de cisaillement, la viscosité demeure constante (fluide newtonien). Pour les taux de cisaillement
plus importants, si une baisse significative de la viscosité apparaît, la correction effectuée conserve l'allure de la variation. Cette méthode revient à appliquer une correction systématique à une erreur supposée systématique. Cependant, à température ambiante et pour des entrefers de plus de 25 μ m, aucune correction n'a été nécessaire.

Mesures de viscosité

Les figures ci-dessous montrent l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes températures.







Figure 3-11. : viscosité en fonction du taux de cisaillement pour l'outil plan - plan (a) du perfluoropolyalkyléther linéaire, (b) d cyclopentane ramifié

Aucun comportement non newtonien n'a été observé pour des taux de cisaillement inférieurs à 5.10^4 s⁻¹. La viscosité reste constante dans tous les cas, et égale aux valeurs trouvées dans des conditions d'essais plus traditionnelles. Les viscosités mesurées avec les deux outils restent bien continues et les variations sont de l'ordre du millième de Pa.s, soit une précision de 0,5 à 2 % selon les cas, et assimilables à de la dispersion.

c- Interprétation des résultats

Comme nous l'avions vu au paragraphe I de ce chapitre, le comportement à grand taux de cisaillement, notamment du perfluoropolyalkyléther linéaire, est sujet à caution. Au-delà d'une gamme classique $(10^3-10^4 \text{ s}^{-1})$, le comportement newtonien n'est pas parfaitement

déterminé. Un tel comportement à fort taux de cisaillement est souvent attribué à un "entrelacement" entre elles des molécules constitutives du fluide, à leur orientation ou leur déformation **[189]**. Cette dernière approche se rapporte surtout aux solutions diluées de polymères. Les travaux de Eyring **[53]** ont établi dans quelques cas simples une relation entre la viscosité et les énergies de conformation. Cependant, la complexité des produits étudiés ici rend l'utilisation de cette approche théorique peu réaliste.

Le cyclopentane ramifié, bien qu'il s'agisse d'une macromolécule, ne peut être considéré comme un polymère. Il ne possède pas une chaîne très longue. Il s'agit de plus d'un alcane très pur (99,9 %). Les seules interactions moléculaires existantes au sein du fluide sont des liaisons hydrogène, très faibles puisqu'il n'y a pas d'éléments chimiques comme l'oxygène pour les renforcer. D'autre part, l'orientation des molécules résulte d'un équilibre entre le flux laminaire et le mouvement brownien. L'orientation est par conséquent d'ordre statistique. Or, la molécule constitutive de ce lubrifiant est ramifiée (alkyles en C₈ et C₁₂). L'orientation "stable" dans le sens du flux pour certaines ramifications correspond à des conformations "repliées" instables pour les autres. Nous n'avons donc pas, et ce à double titre, les conditions favorables à un entrelacement souvent à l'origine d'un comportement non newtonien.

Le comportement newtonien du perfluoropolyalkyléther linéaire peut paraître plus surprenant bien que le taux de cisaillement atteint ne soit pas très élevé. Ce lubrifiant présente en revanche une structure linéaire (Figure 3-2) et une masse molaire moyenne deux ordres de grandeur au-dessus de celle du cyclopentane ramifié. Les conditions conduisant à un entrelacement et à l'alignement sont par conséquent plus favorables. Cependant, ses molécules ne possèdent pas là encore une structure qui les prédispose à créer d'autres liaisons que celles covalentes. Le "démêlage" [53, 189] des chaînes n'est donc pas aussi entravé que sur des molécules plus diversifiées. De plus, la distribution des masses molaires de ce produit est extrêmement large (de 4000 à 40000 g.mol⁻¹) et seuls 10 % environ ont la masse molaire moyenne [228]. Les chaînes plus courtes ont moins tendance à s'emmêler. Celles-ci, en raison de leur nombre, peuvent masquer des comportements rhéologiques particuliers. Cette caractéristique peut par ailleurs expliquer la faible réduction de la viscosité du perfluoropolyalkyléther linéaire avec la température, chaque gamme de longueur de chaîne pouvant assurer un relais progressif.

2- Aptitude à la génération de films EHD en roulement et glissement. Interférométrie en film mince

a- Description de la machine JEROTRIB

L'interférométrie optique en films minces

La détermination des épaisseurs de film lubrifiant par des méthodes optiques date des années soixante. Elle se base sur des radiations X, l'U.V., l'infrarouge ou la spectrométrie Raman. L'interférométrie optique a été appliquée à la même époque **[90, 138]**.

Le contact est observé à travers l'un des solides, transparent pour la circonstance (verre ou saphir). L'autre surface est réfléchissante. Comme l'a montré l'expérience de Newton, l'éclairement d'un tel système conduit à des interférences entre le rayon réfléchi à l'interface matériau transparent-lubrifiant et celui par le corps non transparent. La différence de marche est donc directement liée à l'épaisseur du film. Les indices de réfraction du verre (ou du saphir) et du lubrifiant sont souvent proches et le contraste est par conséquent assez médiocre entre les différentes franges d'interférences. Une amélioration consiste à placer une couche semi-réfléchissante sur la face inférieure du verre en contact avec le lubrifiant. Les ordres d'interférence, alternance de franges claires et sombres, apparaissent à chaque multiple entier de $\lambda/2$, où λ désigne la longueur d'onde de la lumière émise. La gamme d'épaisseur mesurable dépend de la nature de la lumière utilisée. Avec une lumière "blanche" ou chromatique, la correspondance entre couleur et hauteur de film s'appuie sur un étalonnage (échelle des teintes de Newton par exemple). Cet étalonnage est à faire chaque fois qu'un des paramètres est modifié (éclairage, verre, lubrifiant, ...). Classiquement, la hauteur minimale est de 100 nm. La distance associée à une interfrange est de 40 nm. La détermination des épaisseurs plus faibles nécessite l'introduction d'une cale optique d'épaisseur connue et invisible par interférométrie (généralement de la silice). L'épaisseur de cette cale est choisie de manière à ce que la première frange apparaisse pour une hauteur de quelques nanomètres de lubrifiant. La détermination des hauteurs de film lubrifiant à partir d'interférogrammes permet de reconstituer le profil d'un contact.



Figure 3-12. : (a) interférence entre rayons lumineux dans un contact bille-disque [161] (b) interférogramme d'un contact lubrifié

Banc d'essais JEROTRIB

Les lubrifiants pour ambiance spatiale ont été caractérisés à plusieurs niveaux rhéologiques. La viscosité à différentes températures et pressions à été établie [123, 215, 228]. Cependant, la capacité de ces huiles à générer des films élastohydrodynamiques dans des conditions de contact réalistes n'a pas été clairement établie, surtout aux faibles épaisseurs. Plusieurs travaux ont montré par exemple que le perfluoropolyalkyléther linéaire pouvait former des films très minces [196, 225]. Le cyclopentane ramifié démouille lorsque la couche de lubrifiant devient de l'ordre de quelques couches moléculaires [182]. Notre objectif est ici double. Il consiste d'abord en la détermination de l'aptitude de ces huiles à former un film lubrifiant capable de séparer des surfaces lisses en contact dans différentes conditions (roulement et roulement/glissement). Ensuite, il s'agit d'établir si ces lubrifiants se comportent comme des fluides newtoniens, y compris pour de très faibles épaisseurs.

La technique employée repose sur l'interférométrie optique en lumière blanche, couplée à une analyse d'images. Le dispositif est un simulateur, représenté Figure 3-13, constitué d'une bille en acier (diamètre 25,4 mm) et d'un disque de verre doté d'un revêtement semi-réfléchissant de chrome. La mesure des très faibles épaisseurs a été possible avec l'utilisation d'une cale optique de silice de 100 nm d'épaisseur. Une chaîne d'acquisition et de traitement numérique des interférogrammes est liée au banc d'essais pour une détermination rapide et précise des épaisseurs de film.



Figure 3-13. : banc d'essais JEROTRIB

L'étalonnage est basé sur l'image d'un contact statique. Les hauteurs h de film à l'extérieur de ce contact sont données par la théorie de Hertz :

$$h(r) = \frac{r^2}{2.R'} - \frac{a^2}{R'} + \frac{1}{\pi . R'} \left[\left(2.a^2 - r^2 \right) \arcsin\left(\frac{a}{r}\right) + r^2 \left(\frac{a}{r}\right) \sqrt{1 - \left(\frac{a}{r}\right)^2} \right] (3-11)$$

R' est le rayon de courbure équivalent. Le rayon a et le centre du contact établis, on peut alors associer les hauteurs de film aux variations de l'intensité lumineuse. Ces variations diffèrent d'avec le modèle optique d'interférence à deux ondes en raison de la non-ponctualité de la source lumineuse, des défauts de collimatation de la chaîne optique, ... La lumière est décomposée en trois couleurs primaires : rouge vert et bleu. Pour le contact statique, on dispose pour chacune d'elle de la variation de l'intensité en fonction de la hauteur de lubrifiant, comme le montre la Figure 3-14.



Figure 3-14. : courbe d'étalonnage des trois composantes de couleur rouge - vert - bleu (RGB)

Il a été démontré que, dans l'espace colorimétrique RGB, la relation entre épaisseur de film et triplet d'intensités est bijective **[161]**. D'autre part, en raison des défauts d'optique (illumination, alignement, ...), chaque intensité possède une incertitude. Chaque hauteur correspondant à un triplet est donc comprise dans un intervalle. Ainsi, pour l'intensité lumineuse de chaque plan de couleur, on recherche sur la courbe d'étalonnage les bandes de hauteurs correspondantes. La hauteur cherchée se situe donc à l'intersection des intervalles trouvés pour chaque plan de couleur.

(intervalle solution) = $\cap_{\text{rouge, vert, bleu}}(\cup \text{ intervalles de chaque couleur})$ (3-12)

Une incertitude ± 5 unités d'intensité entraîne une incertitude de 3 nm sur l'épaisseur mesurée. Le codage des intensités est réalisé sur 256 unités. Le Tableau 3-3 rassemble les caractéristiques du banc d'essais JEROTRIB.

Paramètre	Gamme	Précision	
vitesse	0,001 à 5,8 m.s ⁻¹	0,03 % à 0,011 m.s ⁻¹	
épaisseur de film	1-800 nm	3 nm	
$^{\circ}\gamma_{ m moyen}$	$10^3 - 10^8 \text{ s}^{-1}$		
taux de glissement [*]	0-200 %		
température	20-100°C	0,1°C	
charge	0-40 N (disque de verre)	0,16 N	
pression de Hertz	0-0,5 GPa (disque de verre)		
rugosité	1 nm (disque de verre) 3 nm (bille d'acier)		

^{*} rapport de la différence des vitesses et de la vitesse moyenne.

Tableau 3-3 : caractéristiques du banc d'essais JEROTRIB

L'indice de réfraction et la masse volumique sont des fonctions de la pression et de la température. Ces paramètres varient donc dans le contact. Ils sont alors corrigés par deux lois. La première est celle de Lorentz-Lorenz liant la masse volumique du lubrifiant à son indice de réfraction, quelle que soit la pression :

$$\frac{1}{\rho(P)} \cdot \frac{n(P) - 1}{n(P) + 2} = \text{constante}$$
 (3-13)

La seconde est la loi de Dowson-Higginson donne l'évolution de la masse volumique avec la pression. Les corrections sont réalisées en considérant que le lubrifiant conduirait à une épaisseur différente s'il n'était pas sous pression. Il vient donc **[161]** :

 $n(P).h(P) = n(P_0).h(P_0)$ (3-14)

b- Choix des expériences. Estimation des hauteurs de film

Les caractéristiques typiques d'un roulement lubrifié fluide pour ambiance spatiale sont résumées dans le Tableau 3-4.

Paramètres	Valeurs
diamètre extérieur	55 mm
diamètre intérieur	35 mm
nombre de billes	26
diamètre bille	3,969 mm
largeur	10 mm
effort au contact	100 N (± 10 %)
vitesse	$10-150 \text{ tours.min}^{-1} \Leftrightarrow 0,02-0,40 \text{ m.s}^{-1}$

Tableau 3-4 : caractéristiques d'un roulement pour ambiance spatiale

Les paramètres contrôlables du banc d'essais JEROTRIB sont les vitesses, la géométrie du contact, la température, la nature du lubrifiant et la charge. La géométrie du contact, tout en restant ponctuelle, diffère de celle réelle. La simulation directe de l'ensemble des conditions auxquelles le lubrifiant est soumis n'est pas possible. La détermination du comportement du lubrifiant peut néanmoins être accomplie par l'utilisation de modèles élastohydrodynamiques et la mesure des épaisseurs de film. L'approche est donc limitée au comportement rhéologique et tribologique de ces lubrifiants. L'étude porte alors sur deux points :

- l'aptitude du lubrifiant à rester dans le contact et à générer un film d'huile, y compris aux très faibles vitesses dans des conditions de roulement pur. Ces aspects interviennent directement dans un roulement.

- le comportement en roulement-glissement. Ce test est plus intéressant d'un point de vue rhéologique que mécanique dans la mesure où le taux de glissement demeure faible dans un roulement à billes d'une manière générale. Le cisaillement est important aux interfaces bille-bague et bague-cage.

D'après la loi de Hamrock et Dowson et en supposant les fluides newtoniens, l'épaisseur de lubrifiant au centre, en fonction des conditions de contact, est donnée par l'expression **[161]** :

(épaisseur au centre du contact (modèle de Hamrock et Dowson))=

$$h_{c,H\&D} = 1,69 \left(1 - e^{-0.73 \left(1.03 \left(\frac{Rx}{Ry} \right)^{0.64} \right)} \right) U^{0.67} . W^{-0.067} . (\alpha E')^{0.53}$$
(3-15)

où R_x , R_y sont les rayons de courbure des surfaces. U et W sont des paramètres adimensionnés incluant la viscosité, la vitesse d'entraînement moyenne et la charge respectivement. α est la piézoviscosité et E' le module d'Young équivalent

En revanche, cette approche s'accommode assez mal des comportements extrêmes comme c'est le cas pour les épaisseurs minimales. Pour cela, le modèle de Moes, Venner et Chevalier **[44]** basé sur des comportements asymptotiques aux limites de son domaine est plus adapté.

(épaisseur au centre du contact (modèle de Moes, Venner et Chevalier))=

$$h_{c,MVC} = \left[\left(H_{RIc}^{3/2} + \left(H_{EIc}^{-4} + H_{00}^{-4} \right)^{-3/8} \right) \right]^{2s/3} + \left[H_{RPc}^{-8} + H_{EPc}^{-8} \right]^{1/s}$$
(3-16)

avec H_{RIc}, H_{EIc}, H₀₀, H_{RPc} et H_{EPc} fonction des paramètres de Moes L et M, et $s = 1,5 \cdot \left(1 + \exp\left(-1,2 \cdot \frac{H_{EIc}}{H_{RIc}}\right)\right)$ (E pour élastique, R pour rigide, I pour isovisqueux, P pour piézovisqueux) [161].

L'épaisseur minimale est fonction des conditions et est liée à la hauteur de film au centre du contact. Les valeurs du rapport entre l'épaisseur au centre et celle minimale sont données dans le Tableau 3-5. Ces paramètres L_{Moes} et M_{Moes} englobent les caractéristiques physiques du lubrifiant et celles de fonctionnement. On cherche donc le couple (L_{Moes} , M_{Moes}) pour lequel le modèle est le plus proche des points expérimentaux.

		M _{Moes}				
		10	30	100	300	1000
	0	1,26	1,25	1,33	1,48	1,93
	2	1,35	1,48	1,80	2,23	3,28
L _{Moes}	5	1,35	1,57	1,92	2,42	3,43
	10	1,35	1,54	1,87	2,33	3,20
	20	1,31	1,46	1,72	2,08	2,79

Tableau 3-5 : rapport h_c/h_{min} en fonction des paramètres L_{Moes}, M_{Moes} du modèlede Moes, Venner et Chevalier [44]

La charge intervient peu. La pression de contact est alors fixée à 0,5 GPa, pression maximale accessible (Tableau 3-3).

D'autre part, le banc d'essais JEROTRIB permet de mesurer des épaisseurs de film entre 1 et 800 nm, pour des vitesses comprises entre 1 mm.s⁻¹ et 1 m.s⁻¹ et à partir des données du Tableau 3-1. Aussi, en raison de la viscosité élevée des lubrifiants, la température sélectionnée est-elle de 60°C. Ainsi, ce choix et les conditions de sur-alimentation permettront-ils de moins ressentir les échauffements locaux causés par les forts taux de cisaillement subis par les lubrifiants à l'entrée du et dans le contact.

Par ailleurs, la structure chimique des lubrifiants est connue. Aux très faibles épaisseurs (≤ 10 nm), le film lubrifiant est constitué de quelques couches moléculaires. La hauteur d'une telle couche est étroitement liée au rayon de giration de la molécule. C'est une caractéristique propre aux polymères. Or, le perfluoropolyalkyléther et, dans une moindre mesure le cyclopentane ramifié, possèdent une taille et une masse molaire relativement élevées. Ce dernier est une macromolécule mais n'est pas un polymère. Il est donc extrêmement délicat de parler de rayon de giration pour une telle structure.

Ces considérations sont à rapprocher d'études antérieures dont le perfluopolyalkyléther linéaire et le cyclopentane ramifié étudiés ici ont fait l'objet **[196, 215, 225]**. Elles portent sur les couches adsorbées dont Molimard **[161]** propose un comportement rhéologique. Il est donc possible de savoir si et quand ces couches adsorbées apparaissent. Il convient cependant de rester prudent quant à l'estimation de leur épaisseur (Tableau 3-6). En effet, pour le perfluoropolyalkyléther linéaire, la "hauteur" minimale est donnée par l'encombrement du groupement CF_2 , soit environ 1 nm. Ces couches adsorbées, formées lors du fonctionnement, sont maintenues par les forces de Van der Waals entre les surfaces et le lubrifiant **[161]**.

Lubrifiant (à 60°C)	Gamme d'épaisseur au centre du contact (modèle de Hamrock et Dowson)	Rayon de giration R _g (nm)	Epaisseur d'apparition du film adsorbé (nm) (5Rg à 7Rg)
perfluoropolyalkyléther linéaire	4 à 790 nm	2,8 [111]	14 à 20
cyclopentane ramifié	1 à 240 nm	0,6 [72]	5 à 7

Tableau 3-6 : épaisseurs minimales estimées, rayons de giration et épaisseurs adsorbées

c- Résultats et discussion

Epaisseurs de film en roulement pur

Les résultats en roulement pur sont rassemblés sur les Figures 3-15 a et b. Les épaisseurs au centre restent voisines des résultats donnés par la loi de Hamrock et Dowson. Pour les deux

lubrifiants, les épaisseurs minimales mesurées sont chaque fois inférieures à celles données par les modèles, qu'il s'agisse de Hamrock et Dowson ou bien de Moes-Venner-Chevalier. Cette particularité peut s'avérer critique en terme d'avarie potentielle et de durée de vie. Cependant, comme l'a souligné Molimard [161], les domaines de validité de ces approches numériques théoriques sont inférieurs au domaine couvert par les expériences.



Figure 3-15. : épaisseurs de film à 60°C en fonction de la vitesse en roulement pur pour (a) le perfluoropolyalkyléther linéaire, (b) le cyclopentane ramifié

D'après la courbe de la Figure 3-15 a, le perfkluoropolyalkyléther linéaire ne suit ni la loi de Hamrock et Dowson, ni celle de Moes-Venner-Chevalier. Les épaisseurs au centre sur l'ensemble du domaine de vitesse évoluent selon une loi puissance en 0,59 de la vitesse, et non l'usuel 0,67. En échelles logarithmiques, l'épaisseur de lubrifiant évolue linéairement en fonction de la vitesse, contrairement au résultat de Sugimura et *al.* **[219]**.

Or, l'épaisseur au centre du contact est conditionnée par le comportement du fluide dans le convergent. Dans cette zone, le lubrifiant est soumis à un cisaillement maximal d'après Westlake [238] et Greennwood [92]. Westlake et *al.* [238] ont évalué le taux de cisaillement moyen dans le contact pour expliquer un comportement non newtonien du fluide. Ces derniers considèrent le cisaillement maximal lorsque l'épaisseur est double de celle dans le centre du contact. Selon Greenwood [92], ce cisaillement a lieu à une distance du centre supérieure à deux fois le rayon de contact. Il est donc intéressant de considérer comment ce taux de cisaillement en amont du contact influence l'épaisseur générée.

On se place dans la zone de cisaillement définie par Greenwood. Pour deux vitesses de roulement U_1 et U_2 ($U_1>U_2$), il vient deux épaisseurs correspondantes h_1 et h_2 . Les taux de cisaillement moyens à l'entrée du contact sont alors rangés dans le même sens que les vitesses. D'après l'équation 3-15, il vient les équations suivantes selon que le fluide est newtonien ou pas :

fluide newtonien		fluide non newtonien	
$h_{1,N} = k.\eta_1^{0,67}.U_1^{0,67}$	(3-17)a	$h_{1,NN} = k.\eta_1^{0.67}.U_1^{0.67}$	(3-17)c
$h_{2,N} = k.\eta_2^{0,67}.U_2^{0,67}$	(3-17)h	$h_{2,NN} = k.\eta_2^{0,67}.U_2^{0,67},$	(3-17)d
$\eta_2 = \eta_1$	(5-17)0	$\eta_2 > \eta_1$	(J-17)u

Alors η_1 =C. η_2 avec C≤1. L'équation (3-17)c devient $h_{1,NN}$ =K.C. $\eta_2^{0,67}$.U $_1^{0,67}$ < $h_{1,N}$. Lorsque la vitesse croît, le taux de cisaillement croît également et la viscosité tend vers celle à plus grand taux de cisaillement. L'épaisseur est une fonction puissance de la viscosité et de la vitesse d'après la loi de Hamrock et Dowson. La baisse de l'épaisseur de h_1 à h_2 , par rapport aux prédictions du modèle, sera plus forte pour un fluide non newtonien. En échelle logarithmique, la pente de la droite h=f(u) pour un fluide non newtonien sera plus faible que celle prédite par le modèle de Hamrock et Dowson. Nos observations expérimentales avec une puissance de 0,59 pour le perfluoropolyalkyléther suggèrent donc un comportement non newtonien de cette huile.

L'épaisseur minimale chute brutalement pour des vitesses inférieures à 7 mm.s⁻¹. Des paliers apparaissent à 8 et 6 nm (Figure 3-16). Ces valeurs correspondent respectivement à des épaisseurs de quelques couches moléculaires. Elles sont compatibles avec la description de Tyndall **[225]**, où les molécules sont orientées parallèlement aux surfaces. L'incertitude de 3 nm liée à la méthode ne nous permet d'aller au-delà dans la description de l'organisation du film de perfluoropolyalkyléther linéaire. Un écart de quelques nanomètres est en effet associé à une variation importante, c'est-à-dire plusieurs couches moléculaires.

L'huile fluorée possède une distribution de masses molaires très large (Tableau 3-1) et seuls 10 % environ des molécules ont la masse molaire moyenne. Les molécules fluorée n'ont pas toutes acquis une configuration parallèle aux surfaces et les plus grosses (masses molaires supérieures à 20000 g.mol⁻¹) ont encore une configuration emmêlée. Leur encombrement ne leur permet pas d'entrer dans le contact et ces fractions molaires s'accumulent à l'entrée du contact ainsi que l'ont décrit Baskerville *et al.* **[14]**. Cette accumulation perturbe le passage des fractions molaires les plus faibles. Il s'ensuit une sous-alimentation du contact et une chute de l'épaisseur mesurée en conséquence.



Figure 3-16. : épaisseurs aux très faibles vitesses pour le perfluoropolyalkyléther linéaire en roulement pur à 60°C

Une asymptote pour les épaisseurs minimales à 2 nm est d'autre part observée pour les plus faibles vitesses, suggérant la présence d'un film résiduel. Ce palier n'apparaît pas pour les épaisseurs au centre et serait atteint pour des vitesses de quelques centaines de μ m.s⁻¹. Les travaux de Molimard **[161]** ont mis en évidence des couches adsorbées au centre du contact. Elles se manifestent pour des épaisseurs de 5 à 7 fois le rayon de giration (Tableau 3-6). Le comportement rhéologique de ces couches n'est plus exactement celui du fluide "volumique" et leur viscosité est plus élevée. La pente de la courbe donnant l'épaisseur de film en fonction de la vitesse change par rapport à celle donnée par Hamrock et Dowson. Expérimentalement, le changement de pente survient aux environs de 25 nm dans nos tests, soit 8 fois le rayon de giration (Figure 3-16). Les paliers aux épaisseurs minimales se situent également à des multiples de ce rayon de giration défini par Homola **[111]**. Nous ne pouvons donc pas conclure à ce stade sur l'existence de couches adsorbées comme il en existe avec des perfluoropolyalkyléthers avec fonction alcool -OH ou acide carboxylique -COOH.

Le cyclopentane ramifié (Figure 3-15 b) est un fluide newtonien si on se réfère aux épaisseurs au centre. En échelles logarithmiques, la pente est de 0,65, comparée aux 0,67 de la théorie de Hamrock et Dowson et 0,68 des travaux de Venier *et al.* **[226]**. Aucun infléchissement de la courbe n'a été détecté, synonyme de couches adsorbées. En revanche, dans le cas des épaisseurs minimales, on observe une chute brutale de l'épaisseur. On s'oriente vers une rupture du film lubrifiant (épaisseur nulle) pour une vitesse de l'ordre de quelques cm.s⁻¹. Il n'y aurait donc plus de sortie possible par la zone de striction pour le fluide entrant dans le contact. Cette rupture du film dans la zone de striction correspond à une légère "surépaisseur" au centre du contact (Figure 3-15 b).

Le caractère autophobe du cyclopentane ramifié a déjà été souligné par le passé [182, 207]. Cette propriété se manifeste essentiellement pour les surfaces polies et pour des épaisseurs de quelques couches moléculaires. Or, la disparition du film séparateur se produit dans cette configuration puisque l'épaisseur est inférieure à 10 nm (Figure 3-15 b). Le contact

étant un système ouvert, le fluide peut s'en échapper. Supposons la rupture du film séparateur dans les zones d'épaisseurs minimales effectivement liée à l'autophobie. Le débit de fuite peut se produire par les bords extérieurs ainsi que par le centre, où il tend à se regrouper. Cependant, la disparition de ce débit de sortie enserre le fluide dans un "fer à cheval". En l'absence d'un écoulement tel qu'usuellement rencontré en élastohydrodynamique dans le centre du contact, et avec des conditions d'alimentation continue, une surpression est générée au centre. L'effondrement de l'épaisseur au centre ne se produit donc pas comme dans la zone d'épaisseurs minimales. La portance s'accroît et la hauteur de film augmente. De plus, le regroupement du fluide de la zone de striction vers le centre du contact contribue à augmenter la hauteur du film au centre. L'accroissement mesuré est de 5 nm environ. Cette description est compatible avec l'absence de dégradation des premiers corps (bille en acier et piste du disque) qu'aurait dû causer la disparition du fluide en sortie de contact.

La vérification de cette assertion n'est pas facile. Si nous négligeons le débit de fuite vers l'extérieur du contact, la conservation de la matière pour la surépaisseur générée au centre du contact, par rapport à la loi de Hamrock et Dowson, devient :

$$\begin{pmatrix} \text{aire du centre} \\ \text{du contact} \end{pmatrix} x \begin{pmatrix} \text{surépaisseur} \\ \text{observée} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{aire de la zone} \\ \text{de striction} \end{pmatrix} x \begin{pmatrix} \text{différence entre } h_{\min}(H \& D) \\ \text{et } h_{\min}(\text{mesuré}) \end{pmatrix}$$
(3-18)

Les deux obstacles sont les échelles en compétition (trois ordres de grandeur de différence entre le contact et le film) et la définition des différentes frontières entre les domaines. Considérons en première approximation que la zone de striction représente 10 % de la surface du centre du contact. La surépaisseur générée au centre sera alors de l'ordre de 10 % de l'épaisseur mesurée en sortie du contact, en supposant une répartition uniforme. Malgré la différence d'ordre de grandeur et les incertitudes, les tendances confortent la description illustrée par l'équation 3-18.

Epaisseurs de film en roulement/glissement

Il nous a paru intéressant d'évaluer le comportement des lubrifiants en glissement, bien qu'il soit assez faible dans les roulements. Il est revanche présent dans d'autres mécanismes spatiaux comme les engrenages [214]. Le glissement permet de plus d'atteindre des taux de cisaillement supérieurs à 10^6 s⁻¹ dans la zone d'entrée du contact. En raison de la fragilité du revêtement de chrome et de la cale optique en silice, les essais sont conduits à une vitesse d'entraînement moyenne modérée. Elle est choisie de telle manière que l'épaisseur de film donnée par la loi de Hamrock et Dowson (en roulement pur) soit suffisamment importante à la température de travail considérée ici (60° C). Les risques de dégradations des revêtements sont alors minimisés. Au cours de nos essais, la température, mesurée à l'aide d'une sonde à proximité du contact, est restée constante. Les résultats en roulement glissement sont rassemblés sur les Figures 3-17 a et b. Les Figures 3-18 a à c sont des interférogrammes respectifs obtenus pour le perfluoroplyalkyléther linéaire en roulement pur, et des taux de glissement de 80 et 160 %. Le rapport des vitesses des corps roulants est donc respectivement de 1, 2,3 et 9. La différence de couleur au centre du contact et dans la zone d'épaisseur minimale est nette, indiquant un changement de l'épaisseur de film.



Figure 3-17. : épaisseur de film à 60°C en fonction du taux de glissement pour (a) le perfluoropolyalkyléther linéaire, (b) le cyclopentane ramifié



(a) : roulement pur



(c) : glissement 160 %



La hauteur de film d'huile pour le cyclopentane ramifié demeure quasi constante. L'écart enregistré est de l'ordre de quelques pour cent par rapport à la hauteur en roulement pur. Cette variation est très inférieure aux valeurs habituellement citées pour ce type d'essais (20 à 30 %). Smeeth *et al.* **[213]** généralement l'attribuent à un échauffement du lubrifiant et à une chute de sa viscosité.

Le perfluoropolyalkyléther linéaire a un tout autre comportement. La variation enregistrée est de près de 35 % en épaisseurs (au centre du contact et en zone de striction). La température du fluide à proximité du contact est restée constante et égale à 60°C (\pm 0,1°C). Or, pour les deux vitesses de roulement retenues (0,40 et 0,09 m.s⁻¹), et d'après les travaux de Westlake **[238]** et Greenwood **[92]**, le taux de cisaillement maximal se situe en amont du contact. L'épaisseur de film y est alors double de celle au centre du contact. Il vient alors :

$$(\text{taux de glissement}) = \Lambda = \frac{\Delta U}{U_{\text{moyen}}} = \frac{\Delta U}{2.h_{\text{c,moyen}}} \cdot \frac{2.h_{\text{c,moyen}}}{U_{\text{moyen}}} = \frac{2.h_{\text{c,moyen}} \cdot \gamma_{\text{moyen}}}{U_{\text{moyen}}}$$
(3-19)

•

Le taux de cisaillement moyen s'écrit alors :

•
$$\gamma_{\text{moyen}} = \frac{\Lambda.U_{\text{moyen}}}{2.h_{\text{c,moyen}}}$$
 (3-20)

La température restant constante et la hauteur de film étant une fonction puissance de la viscosité, on en déduit donc une baisse de la viscosité avec le taux de cisaillement. Le fluide est donc bien non newtonien.

En roulement pur (taux de glissement nul), la relation entre hauteur de film au centre du contact et viscosité, issue de nos expériences avec le perfluoropolyalkyléther linéaire, s'écrit :

$$h_c = k.\eta^{0.59}$$
 (3-21)

Lorsqu'on introduit du glissement (Λ entre 0 et 200 % d'après la relation 3-19), la hauteur mesurée au centre vérifie l'équation (3-20) en adaptant la viscosité. On obtient donc :

$$\eta(\dot{\gamma} \neq 0) = \eta(\dot{\gamma} = 0) \left(\frac{\dot{h_c}(\dot{\gamma} \neq 0)}{\dot{h_c}(\dot{\gamma} = 0)} \right)^{1/0.59}$$
(3-22)

Les équations (3-20) et (3-22), et la mesure de l'épaisseur au centre du contact avec glissement permettent d'obtenir la viscosité des lubrifiants en fonction d'un taux de cisaillement moyen. Ces résultats sont présentés sur la Figure 3-19 avec ceux obtenus à l'aie du rhéomètre.



Figure 3-19. : viscosité en fonction de taux de cisaillement pour le perfluoropolyalkyléther linéaire et le cyclopentane ramifié à différentes températures

On constate une perte de près de 50 % de la viscosité du perfluoropolyalkyléther linéaire, alors que celle du cyclopentane ramifié demeure constante. Au repos, les molécules tendent généralement à s'enrouler sur elles-mêmes **[189]**. Dans un écoulement, elles s'alignent dans le sens du flux. L'alignement est possible pour le perfluoropolyalkyléther. Son comportement particulier est compatible avec sa structure et avec les descriptions faites dans la littérature. Les interactions intermoléculaires, dont la manifestation macroscopique est la viscosité, sont donc différentes de celles dans la configuration "pelote".

Aucune dégradation de l'huile fluorée n'a été constatée bien que nous ayons dépassé des taux de cisaillement supérieur à 10^6 s⁻¹.

III- Conclusion

Le perfluoropolyalkyléther linéaire présente une capacité à former des films lubrifiant en régime EHD différente de celle donnée par la loi de Hamrock et Dowson. Cette huile reste néanmoins capable de générer des films lubrifiants jusqu'aux très faibles vitesses. L'épaisseur *est alors de l'ordre de quelques couches moléculaires comme l'ont démontré les expériences d'interférométrie optique en films minces. Cependant, en plus de tous les risques de dégradation tribochimique qui lui sont associés, ce lubrifiant est non newtonien pour des taux de cisaillement supérieurs à 2.10^5 s⁻¹. Sa viscosité chute de manière significative. La conséquence directe est la diminution des épaisseurs de lubrifiant.

Le cyclopentane ramifié reste newtonien, y compris aux très grands taux de cisaillement (jusqu'à 5.10^6 s^{-1}). Son comportement suit la loi de Hamrock et Dowson, pour les épaisseurs au centre du contact. En revanche, dans le cas des épaisseurs minimales, on observe une rupture du film lubrifiant pour des vitesses inférieures à quelques cm.s⁻¹. Ce phénomène peut être imputé au caractère autophobe de cette huile.

Dans les deux cas, les épaisseurs de films dans la zone de striction sont inférieures à celles prédites par le modèle de Moes, Venner et Chevalier, surtout pour le perfluoropolyalkyléther linéaire. Cependant, notre objectif n'est pas de trouver les valeurs de paramètres qui nous permettront d'être en accord avec une (des) description(s) théorique(s). Ces derniers ne permettent pas d'expliquer la chute brutale de l'épaisseur minimale pour le cyclopentane ramifié. Ils nous servent essentiellement de repères, tout en ayant conscience des limites.

Il est clair que le comportement de ces lubrifiants aux faibles vitesses peut s'avérer critique pour les états de surface des pièces lubrifiées (piste, billes) et donc pour la durée de vie des mécanismes. Les roulements pour applications spatiales évoluent en effet à des vitesses de rotation de l'ordre de quelques centimètres à quelques dizaines de cm.s⁻¹ (Tableau 3-4). Cette vitesse correspond à la rupture du film pour le cyclopentane ramifié. Cependant, nos essais ont été conduits à 60°C. La viscosité et la piézoviscosité aux températures plus basses permettront de générer des films plus épais et par conséquent d'éviter une avarie.

I- Rappels des connaissances sur ces lubrifiants	
1- Le cvclopentane ramifié	
a- Structure chimique	
b- Particularité du démouillage, additifs. Rhéologie	
2- Le perfluoropolyalkyléther linéaire	63
a- Structure chimique	63
b- Comportement tribochimique	64
Dégradation	64
Transformation catalytique	64
Scission par cisaillement	66
c- Comportement rhéologique : fluide newtonien ou non ?	67
3- Approche expérimentale	
II- Etude expérimentale de deux lubrifiants fluides pour applications spatiales	69
l- Comportement rhéologique à grands taux de cisaillement	69
a- Présentation du matériel	
Rappels de rhéologie	69
Les rhéomètres	71
b- Essais réalisés et résultats	72
Remarques préliminaires	72
Mesures de viscosité	73
c- Interprétation des résultats	74
2- Aptitude à la génération de films EHD en roulement et glissement. Interférométrie en film mince	75
a- Description de la machine JEROTRIB	75
L'interférométrie optique en films minces	75
Banc d'essais JEROTRIB	76
b- Choix des expériences. Estimation des hauteurs de film	78
c- Résultats et discussion	
Epaisseurs de film en roulement pur	
Epaisseurs de film en roulement/glissement	
III- Conclusion	

Chapitre 4 LES REVETEMENTS ANTI-MIGRATION

Les lubrifiants fluides employés dans les mécanismes spatiaux possèdent généralement une bonne mouillabilité. Cette caractéristique physique provoque leur étalement spontané, y compris dans des zones inutiles. Cela constitue des pertes en lubrifiant qu'il convient de compenser ou d'éviter en employant des revêtements anti-migration. Ces derniers et le lubrifiant sont en étroit contact. Des interactions entre les deux matériaux ont été suspectées, parfois mises en évidence mais non explicitées.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'identifier cette interaction entre deux revêtements anti-migration et les deux huiles considérées dans les chapitres précédents. Des immersions statiques de ces revêtements et des cisaillements du lubrifiant à leur surface permettront de la mettre en évidence.

<u>I- Généralités sur le mouillage et le confinement d'un</u> <u>lubrifiant</u>

Le comportement et la forme d'un liquide sur une surface sont conditionnés par les forces à longue portée de Van der Waals, et le pouvoir d'étalement S. Dans le processus de mouillage, trois phases cohabitent : solide, liquide et vapeur. On définit alors trois tensions interfaciales $\gamma_{LV}=\gamma$, γ_{SL} et γ_{SV} . Elles représentent l'énergie à fournir pour accroître l'interface entre deux phases d'une unité de surface. Pour F, énergie libre de l'interface considérée d'aire A, la tension liquide-vapeur s'écrit :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,P,composition}$$
(4-1)

Le pouvoir mouillant s'écrit alors $S=\gamma_{SV}-\gamma_{SL}-\gamma$. A la ligne triple, l'interface liquide - vapeur fait un angle θ avec le plan solide. Plus cet angle est faible, plus l'étalement est facile.



solide

Figure 4-1. : schéma de principe d'un angle de goutte

L'équilibre de la goutte de fluide, en négligeant les effets de la pesanteur, conduit à la loi de Young–Dupré :

$$\gamma \cos(\theta) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$
 (4-2)

Connaissant les matériaux utilisés, deux théories sont possibles pour savoir si le mouillage est total (formation d'un film fluide sur toute la surface) ou partiel.

La première se base sur les polarisabilités diélectriques des différentes phases pour calculer les tensions de surface et le pouvoir d'étalement S [52]. Ce point de vue permet notamment de déterminer de quelle manière la mouillabilité d'une surface sera modifiée. Si S>0, le mouillage est partiel et si S<0, il est total (règle d'Antonov).

La seconde s'appuie sur la théorie de Zisman, relative aux tensions critiques. Pour un même substrat, l'angle de mouillage θ est mesuré pour des liquides d'une même famille (les nalcanes par exemple) et de différentes polarités. Le détail du choix est donné dans le Chapitre 2 sur le contrôle de l'efficacité du nettoyage. On obtient une droite $\gamma=f(\theta)$, dont l'extrapolation à $\theta=0^{\circ}$ donne la tension de surface critique γ_c . Ainsi, les fluides dont le γ_{LV} est inférieur au γ_c du solide le mouillent totalement. Il existe cependant des cas où, bien que cette condition soit remplie, un démouillage est observé. Ce phénomène peut être dû à la formation d'une couche monomoléculaire du liquide sur le solide. Les interactions entre le solide et le fluide diminuent le γ_{LV} de la couche. Celle-ci devient dès lors non mouillante pour elle-même. Cela se traduit par une autophobie.

On distingue grossièrement le mouillage sec du mouillage humide, fonctions du caractère volatil des fluides étudiés.

Le mouillage sec concerne les liquides peu volatils. L'épaisseur finale du film est gouvernée par le rapport S/ γ . Il est démontré que **[120]** :

(épaisseurdufilm)
$$\equiv e = a \cdot \sqrt{\frac{3\gamma}{2S}}$$
 (4-3)

a est une constante issue des forces de Van der Waals existant dans le liquide. Les conditions sont les suivantes:

- $S/\gamma #$ 1ou >1, l'ordre de grandeur de l'épaisseur e' est celui d'une couche moléculaire, i.e. le liquide est totalement étalé.

- $S/\gamma << 1$, l'épaisseur e est macroscopique. Sa mesure peut être réalisée à l'aide de moyens optiques.

Dans le cas d'un mouillage humide, les liquides ont une tension de vapeur saturante élevée (liquides très volatils). Il existe toujours, sauf loin de la source de liquide, un film entre la phase vapeur et le solide. Cependant, le film complet est instable sur un plan thermodynamique. En effet, l'énergie de sa surface n'est pas minimale et il existe un seuil critique S_c . Les différentes forces en compétition créent une fragmentation du film lorsque son épaisseur passe en dessous une épaisseur minimale.

Dans le cas réel, un expérimentateur est confronté à plusieurs difficultés qui modifient et complètent les aspects généraux exposés précédemment. Nous pouvons citer :

- l'effet de la rugosité de la surface, qui implique une nouvelle loi de Young-Dupré :

 $r_{surfaces} \cdot (\gamma_{sv} - \gamma_{sL}) = \gamma \cdot \cos(\theta)$ (relation de Wenzel) (4-4)

 $r_{surfaces}$ désigne le rapport de la surface réelle à celle de la surface plane associée. Il existe différents modèles décrivant les phénomènes possibles.

- le mouvement du fluide, causant l'apparition d'angles de mouillage d'avancée et de recul.

- les hétérogénéités de surface (chimiques ou physiques) modifiant le mouillage localement.

- la gravité, qui favorise l'étalement lorsque l'épaisseur dépasse un certain seuil [182].

1- Phénomènes impliqués dans l'étalement d'un fluide

Plusieurs forces gouvernent le mouvement d'un fluide à la surface des éléments constitutifs d'un mécanisme [13, 21, 69, 71, 78, 218, 223] :

- la faible tension de surface du fluide lubrifiant. Le pouvoir d'étalement peut être réduit en incorporant certains additifs au lubrifiant. Cette technique, dérivée de l'industrie horlogère, est employée depuis le 17^e siècle [21]. Elle pose néanmoins un problème car la température d'utilisation est souvent abaissée.

- la gravité, lors des phases de stockage des mécanismes assemblés et lubrifiés. Il n'est pas possible de s'en affranchir lors des phases de stockage. Au mieux, cette période peut être réduite le plus possible. Le fluide peut également être mis en place dans le mécanisme au dernier moment.

- le processus de vaporisation-condensation, inévitable en fonctionnement sous ultravide. Inhérent à la structure même du fluide lubrifiant, ce problème est compensé en employant des composés à très faible tension de vapeur saturante et à forte masse moléculaire [83, 144, 214].

- les forces centrifuges, non négligeables notamment dans les roues inertielles [71].

- les gradients thermiques (effet Marangoni) [147, 218], modifiant la tension de surface des parties solides et provoquant une migration de fluide vers les zones froides.

- les forces capillaires, causées par la différence de pression entre un fluide et sa vapeur en raison d'une courbure de sa surface libre.

Chaque phénomène possède une ou plusieurs parades adaptées. Ces dernières consistent à empêcher la migration du fluide ou à en réintroduire, comme il l'a été présenté dans le chapitre 1. Les forces capillaires, les gradients thermiques sont parfois portés à l'avantage du mécanisme. Par exemple, la mise en place de barrières physiques, tels des creux ou des arêtes, permet de bloquer ou de drainer le mouvement du fluide [78]. Le principe est le même que celui de labyrinthes, consistant à allonger le chemin à parcourir pour s'éloigner des zones à lubrifier [83].

A côté de ces obstacles se sont développés des revêtements organiques anti-migration. Leur efficacité s'évalue à plusieurs niveaux:

- sa capacité à ne pas être mouillé (désignée encore comme pouvoir perlant). Cela se manifeste par l'angle de contact élevé qui s'établit entre une goutte déposée et la surface du polymère (Figure 4-1). Ce facteur dépend de la nature chimique du polymère. Ainsi, comme le montre la structure ci-dessous [240], chaque atome ou groupe moléculaire possède sa propre finalité.



Figure 4-2. : structure chimique théorique d'un film barrière [240]

Ce pouvoir perlant (capacité à faire prendre au fluide à sa surface un forme sphérique) dépend de la teneur en radicaux fluorés. Cependant, leur seule présence ne suffit pas. Bernett *et al.* **[21, 22]**, Safronov et *al.* **[197]**, Kinzig et *al.* **[136]** pensent que le film est d'autant plus efficace que les chaînes fluorées sont "empilées" de manière ordonnée, c'est-à-dire que la surface est essentiellement constituée de groupements CF₃. Dans le cas de silanes **[63]**, le mode d'action est conditionné à la fois par les radicaux (longueur, nature) et par leur encombrement stérique. Ainsi, des chaînes plus courtes permettront un séchage plus facile mais la cohésion du film sera médiocre puisqu'il y aura peu de liaisons de Van der Waals entre les chaînes. Si elles sont plus longues, la cohésion sera plus forte mais la probabilité de piéger des molécules de solvants dans le film grandit également. D'autre part, l'organisation régulière des radicaux de façon "parallèle" entre eux est très difficile et donc l'efficacité peut en être affectée. La nonmouillabilité dépend également de la concentration du produit lors de la mise en forme. Si nous supposons que les groupes moléculaires actifs affleurent, la surface est d'autant moins mouillante que leur densité surfacique est importante.

- la durée de vie en fonction des conditions d'utilisation et de stockage (température, pression, humidité, ...). De nombreux auteurs signalent une dissolution et/ou la création d'une dispersion des polymères par les huiles qu'ils doivent confiner [21, 68, 136]. Cette particularité serait liée à la structure des radicaux R (Figure 4-2). Certains disposent de plus de degrés de liberté que d'autres et d'une certaine interconnection entre les différentes branches [21, 22]. Pour les radicaux plus rigides et linéaires, un alignement des chaînes se produirait et la surface serait constituée des terminaisons -CF₃, dont le γ_c est très faible [21, 240]. D'autre part, les polymères déposés sont également soumis aux rayonnements cosmiques, pouvant causer des ruptures dans les chaînes constitutives du produit [66, 177].

Une comparaison entre les différentes expériences compulsées est très délicate. Elles diffèrent par leurs conditions opératoires (nature des produits, épaisseur, le mode de dépôt, et la technique de séchage (ambiant suivi ou pas d'un étuvage), fluides lubrifiants testés, ...).

2- Nature chimique et structure des revêtements non mouillants

a- Les produits potentiels

Tous ces effets, ainsi que la centrifugation et le fort pouvoir mouillant, peuvent être atténués par la mise en place d'obstacles à la migration du fluide. Ce sont essentiellement des revêtements organiques, ou des solutions d'une autre nature (barrières physiques, modification de la chimie de surface).

Comme cela a été détaillé de façon théorique au paragraphe précédent, un revêtement oléophobe doit posséder un γ_c inférieur à celui de l'huile qu'il doit confiner (théorie de Zisman) [120]. L'étalement de l'huile est bloqué car elle ne parvient pas à mouiller les surfaces enduites d'un revêtement anti-migration. Les matériaux répondant à ce critère sont principalement les polymères siliconés et fluorés. Si nous nous en tenons à la description de Zisman, une rapide classification des groupes moléculaires de faible γ_c peut être établie [120] :

Radicaux fluorocarbonés	$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m}^{-1})$	Radicaux hydrocarbonés	$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m}^{-1})$
-CF ₃	6	-CH ₃ (cristal)	22
$-CF_2H$	15	-CH ₃ (monocouche)	24
-CF ₃ et -CF ₂ -	17	-CFH-CH ₂ -	28
-CF ₂ -	18	-CH ₂ -	31
-CH ₂ -CF ₃ -	20	-CH ₂ - et -CH-	33
-CF ₂ -CFH-	22	-CH- (angle de cycle phénylique)	35
-CF ₂ -CH ₂ -	25		
Radicaux chlorocarbonés	$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m^{-1}})$	Radicaux nitro-hydrocarbonés	$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m^{-1}})$
-CClH-CH ₂ -	39	-CH ₂ ONO ₂ (cristal [110])	40
-CCl ₂ -CH ₂ -	40	-C(NO ₂) ₃ (monocouche)	42
$=CCl_2$	43	-CH ₂ NHNO ₂ (cristal)	44
		-CH ₂ ONO ₂ (cristal [101])	45

Tableau 4-1 : tension de surface γ_c (mN.m⁻¹) de différents groupes moléculaires

Les films anti-migration sont employés dans les mécanismes spatiaux depuis le début des années soixante **[13, 21, 22]**. Ils ont largement bénéficié des recherches conduites pendant la seconde guerre mondiale. Parmi les polymères généralement cités, nous trouvons essentiellement des polytétrafluoroéthylènes et des polyméthacrylates fluorés.

Griffith et *al.* **[94]** proposent une structure axée sur un radical époxyde. Le polymère présente une structure tridimensionnelle. Selon les auteurs, la molécule est plus rigide, le revêtement est plus résistant (tant chimiquement que mécaniquement), plus uniforme et régulier. Les conditions de mise en forme sont semblables à celles en vigueur pour les polymères époxydes.



Figure 4-3. : résine époxyde utilisée comme revêtement non mouillant

Les polyméthacrylates fluorés

La structure chimique générale et des exemples sont donnés en Figure 4-4. Ils ont ne structure linéaire. Les différents radicaux R- sont caractérisés par la présence du groupe $-C_7F_{15}$.



Figure 4-4. : structures chimiques des films anti-migration et radicaux des polyméthacrylates

Le premier des produits que nous étudierons est un polyméthacrylate fluoré, dénomination que nous conserverons par la suite. Il s'agit du Fluorad FC 725, polymère dissous dans l'acétate de n-butyle. Il contient de plus un traceur U.V. lui conférant une couleur bleu turquoise sous irradiation U.V. (λ =365 nm). La structure chimique, encore confidentielle, se rapproche de celle du Fluorad FC 724 si nous nous référons à la nomenclature en vigueur : **FC abc** signifie **FC** pour Fluoro Carbone, **a**+1 le nombre d'atomes de carbone, **b**-1 le nombre

d'atomes d'hydrogène et **c** le nombre d'atomes de fluor.

Le dépôt sur substrat s'obtient par "dip coat" (retrait à vitesse constante de la pièce initialement immergé dans une solution du polymère dissous). Les substrats sont des parallélépipèdes en Z100CD17, de dimensions 80x20x5 mm. La rugosité Ra du substrat avant dépôt est de 0,15 et 1 µm. Après dépôt, les pièces sont séchées à l'air libre, puis étuvées. L'épaisseur du revêtement obtenu est de 20 µm environ, déterminée par pesée des pièces.

Le revêtement plasma

Ce produit est à base de Téflon[®] $(-CF_2-CF_2-)_n$, dont le γ_c est de 18 mN.m⁻¹. Le revêtement plasma est obtenu par un processus de dépôt en phase vapeur (CVD) activé par un plasma radio-fréquence **[112, 113]**. Les espèces chimiques utilisées sont les fluoroalkyl silanes, de formule générale F₃C-(CF₂)_n-CH₂-CH₂-Si-(-O-CH₃)₃ (où n varie de 0 à 7), ou bien des gaz fluorés comme CF₄ et C₄F₈.

Les paramètres influençant la formation du dépôt sont :

- la nature de l'espèce chimique réactive,
- la pression de vapeur des espèces réactives employées,
- la puissance des ondes radio-fréquence utilisées,
- la position du substrat dans l'enceinte par rapport à la source plasma.

Le second matériau que nous étudierons a été développé au LMPM de Montpellier. Il s'agit d'un polytétrafluoroéhylène (PTFE) amorphe obtenu par un procédé plasma C.V.D. radiofréquence dont le schéma de principe est décrit Figure 4-5. Il est initialement utilisé dans les membranes filtrantes. Le PTFE est un matériau bien connu en milieu spatial. Son utilisation ne constitue pas en soi une innovation. Il permettrait de s'affranchir des évolutions commerciales évoquées au chapitre 1, peu compatibles avec les calendriers du secteur spatial, et assurerait une certaine pérennité.



Figure 4-5. : schéma de principe du dépôt par plasma C.V.D. radiofréquence

Le dépôt sur acier inox n'avait jamais été tenté. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de 40x20x5 mm. Après cinq heures, le revêtement obtenu présente une irisation et possède une épaisseur de 450 à 750 nm selon les zones de couleur (mesurées par ellipsométrie sur un substrat de rugosité Ra=0,15 µm). La dispersion est sans doute due à des effets de bord.

b- Caractéristiques fonctionnelles et morphologiques des revêtements retenus

<u>Le mouillage</u>

L'évaluation de ce paramètre a été effectuée à l'aide d'un appareil GBX Instrument Drop Angle (INSA Lyon, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires), muni d'une caméra vidéo et d'un logiciel de traitement d'images. Les liquides utilisés sont l'eau bidistillée, le diiodométhane (Aldrich Chemical Ltd., pureté 99%) pour la mesure des angles de goutte et la détermination de la tension de surface, ainsi que le perfluoropolyalkyléther linéaire et le cyclopentane ramifié présentés au Chapitre 3. Pour chaque liquide, huit mesures sont réalisées. Les valeurs moyennes, la dispersion et les tensions de surface déduites sont rassemblées dans les Tableaux 4-2 et 4-3.

	Angle moyen d'une goutte de (écart type)					
Liquide	eau	eau diiodométhane PFPE linéaire cyclopentane ramifié				
acier nu (Ra=0,15 μm)	82,6° (2,95)	46,7° (1,04)	24,3° (2,02)	22,1° (0,48)		
polyméthacrylate fluoré	113,2° (0,17)	92,0° (1,26)	42,0° (0,76)	72,1° (<i>1</i> ,11)		
PTFE plasma	103,9° (1,04)	82,6° (0,88)	21,1° (5,12)	61,1° (<i>1</i> ,93)		

Tableau 4-2 : angles de goutte et écarts type (en italique) des liquides sur différentes surfaces

Matériau	$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m}^{-1})$
Acier nu (Ra=0,15 µm)	39,7
polyméthacrylate fluoré	13,6
PTFE plasma	16,7
perfluorpolyalkyéther	21.1
linéaire [182]	21,1
cyclopentane ramifié	20.7
[182]	50,7

Tableau4-3: tensionde surfacemoyenne à 25°C des matériaux utilisés

La tension de surface critique de l'acier nu (Ra= $0,15\mu$ m) reste du même ordre de grandeur que celles déterminées au Chapitre 2 (respectivement 35,1 et 36,6 mN.m⁻¹).

On constate que le pouvoir perlant du PTFE "plasma" est moindre que celui du polyméthacrylate fluoré, notamment avec les huiles ensuite utilisées. En particulier, dans le cas du perfluoropolyalkyléther linéaire, les angles de goutte sur acier nu ou sur acier revêtu de PTFE plasma sont très voisins. Expérimentalement, nous avions eu une dispersion importante des résultats du perfluoropolyalkyléther sur le PTFE plasma (angles entre 11 et 27°). Le pouvoir perlant de ce matériau demeure élevé néanmoins.

La rugosité des substrats en acier perturbe les mesures des angles de goutte. De plus, on pourrait s'en servir en mettant en évidence des angles d'avancée et de reculée pour différencier les comportements.

Microscopie à force atomique (A.F.M.)

Pour étudier la morphologie des revêtements, des observations par A.F.M. ont été entreprises. Les visualisations ont été faites avec un appareil Park Scientific Instruments Autoprobe (Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et de dynamique des Systèmes, Ecully). Le principe de la mesure repose sur un contact entre une pointe fine ($20 \mu m$ de rayon de courbure) et la surface à observer. La sonde est fixe et l'échantillon se déplace selon les trois directions de l'espace. Les mouvements verticaux sont enregistrés par des capteurs piézo-électriques reliés à la pointe et à l'échantillon. Ces signaux, après traitement, conduisent à des "photographies" de la surface. La rugosité du substrat avant dépôt est Ra=0,15 μm .



Figure 4-6. : morphologie sur 20 µm² à des échelles différentes des revêtements (a) de polyméthacrylate fluoré et (b) de PTFE plasma

Les relevés de microscopie à force atomique ont été faits sur des surfaces de $20 \ \mu m^2$ et sont représentées pour des échelles différentes en hauteur. Au-delà, les risques de détérioration de la pointe en raison des défauts macroscopiques s'accentuent.

A l'œil nu, le polyméthacrylate fluoré est très lisse et ressemble à un vernis courant. Le revêtement assure le nivellement de la surface. Sa rugosité n'excède pas 20 à 30 Å sur des longueurs de 20 μ m. La surface montre une forte densité d'aspérités.

En revanche, le revêtement de PTFE plasma épouse parfaitement la rugosité du substrat en raison de sa faible épaisseur. La rugosité est donc considérablement plus élevée.

3- Interaction entre un film barrière et un lubrifiant : synthèse bibliographique

Les huiles des mécanismes spatiaux ont comme propriété de bien mouiller les matériaux sur lesquels elles sont appliquées [144, 214]. Leur tension de surface γ_{LV} est plus faible que celle critique γ_c du substrat. C'est notamment le cas pour l'acier Z100CD17, retenu pour notre étude et largement utilisé pour la fabrication des bagues et billes des roulements. D'après Prat [182] et Gerl [84], l'état de surface des aciers influence de manière significative la tension de surface de l'acier, notamment des joints de grains. Les valeurs mesurées du γ_c de l'acier Z100CD17 s'étendent de 35 à 59 mN.m⁻¹. Si cette aptitude s'avère bénéfique lorsque les zones sensibles d'un mécanisme sont effectivement recouvertes (pistes des roulements, billes, dents d'engrenages, ...), elle se révèle parfois désastreuse et cela à deux points de vue.

D'une part, cette migration incontrôlée du fluide cause un appauvrissement dans les zones soumises au frottement. En régime élastohydrodynamique, l'épaisseur du film fluide est extrêmement faible (quelques dixièmes de μ m). Une perte d'huile dans ces régions critiques, accentuée par une potentielle dégradation (Chapitre 3) de celle-ci dans des conditions de fonctionnement sévères, peut provoquer une avarie irréversible.

Ensuite, le lubrifiant peut se placer à des endroits indésirables comme des systèmes optiques, pouvant perturber leurs mesures, ou dans des zones de rétention ("poches" causées par les différents jeux existant entre les pièces du mécanisme). C'est par ailleurs les raisons invoquées lorsque la solution "lubrifiant fluide" est écartée [5, 64, 65, 67, 70, 235].

Les films anti-migration sont en contact étroit avec le lubrifiant qu'ils doivent confiner. Même si l'aire de contact est réduite, les missions spatiales s'étendent sur plusieurs années. Une interaction entre le revêtement et le lubrifiant à confiner n'est donc pas exclue.

Ahlborn [4], vers la fin des années soixante-dix, a donc réalisé une expérience originale. Les parties fonctionnelles de roulements à billes ont été enduites d'un revêtement antimigration fluoré. Les tests de fonctionnement sont conduits avec un lubrifiant ester. Des analyses infrarouges du lubrifiant n'ont pas montré la présence du film barrière. L'auteur ne constate pas de soudures froides, conséquence d'une rupture du film lubrifiant. L'auteur s'appuie sur ce point pour appliquer le film barrière après la mise en place du lubrifiant fluoré.

Kinzig *et al.* **[137]** se sont intéressés à un aspect parasite de l'absence de mouillabilité. L'étude consistait à mettre en contact prolongé entre l'emballage et l'acier 52100 lubrifié. Puis l'ensemble est stocké dans des conditions contrôlées. Le polyéthylène ou le nylon empaquetant des roulements de précision possèdent une protection antistatique à leur surface. Cet additif peut donc se déposer sur les parties métalliques des roulements et provoquer une pollution. Bien que présent en faible quantité, le taux de pollution peut atteindre facilement 1 %. Cette contamination est susceptible en outre de provoquer un démouillage des parties métalliques. Les auteurs ont ainsi montré que l'additif antistatique du polyéthylène provoque un démouillage de l'acier et un épaississement de l'huile. Les effets constatés avec le nylon sont à une moindre échelle.

Assez peu de travaux ont porté sur les films anti-migration [13, 21, 30, 45, 68, 69, 70, 71, 136, 223]. Il a été souligné par le passé que ces revêtements pouvaient être "altérés" par les fluides qu'ils doivent confiner [21, 68, 136, 109, 182]. D'autre part, et sans entrer dès maintenant dans des détails, aucun polymère n'est parfaitement inerte vis à vis d'un fluide. Il existe toujours une interaction qui peut aller de la solubilisation partielle à la dissolution complète [95, 96]. Le Space Tribology Handbook [214] ne cite que les évolutions

commerciales proposées par des sociétés comme 3M ou Dr Tillwitch. Il n'y a pas de réel souci d'optimiser, de développer ou de fixer de façon même semi-définitive un produit donné. Peu d'indications sont données sur la façon dont on peut orienter le choix d'un revêtement.

II- Etude de l'interaction entre film barrière et lubrifiant

Les revêtements anti-migration sont utilisés dans les mécanismes spatiaux afin de confiner les lubrifiants fluides. Certains auteurs ont mis en évidence une interaction entre ces deux matériaux, comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent. Cette interaction est favorisée par le contact intime entre les produits et la durée importante des missions spatiales (plusieurs années).

Nous nous proposons d'étudier ici de deux manières différentes cette interaction. La première approche est strictement statique et repose sur une immersion d'un acier revêtu dans l'huile. La seconde approche consiste à cisailler le lubrifiant à la surface du revêtement, à deux températures distinctes. Ces approches ne sont pas représentatives de la réalité mais permettent de s'affranchir des longues expositions. Nous compensons la faible durée par une augmentation des surfaces en contact.

1- Immersion prolongée des revêtements dans le lubrifiant

L'objectif est d'évaluer la stabilité des revêtements anti-migration vis-à-vis des lubrifiants considérés, présentés au Chapitre 3 (Tableau 3-1). Les paramètres sont la rugosité du substrat et de la nature chimique des huiles (un perfluoropolyalkyléther linéaire, et un cyclopentane ramifié).

Les pièces revêtues décrites au I-2 sont immergées à moitié dans le lubrifiant pendant 10 jours. L'opération est conduite sous vide secondaire, condition de fonctionnement du revêtement lorsqu'il est appliqué sur un roulement réel. Les tests sont réalisés à température ambiante.

L'interaction éventuelle pourra se détecter par un transfert de fluorescence, la modification de la signature infrarouge des lubrifiants (apparition de bandes caractéristiques des films barrière) ou à défaut par une analyse élémentaire.

a- Comportement en présence d'un perfluoropolyalkyléther linéaire

Le polyméthacrylate fluoré

L'observation sous éclairage U.V. des revêtements et des huiles ne montre aucune interaction entre les deux produits. Le film de polyméthacrylate fluoré semble intact et ne présente aucune marque spécifique du contact avec le lubrifiant.

Le pouvoir perlant des revêtements est évalué par des mesures d'angles de goutte. La méthode est analogue à celle décrite au I-2-b et au Chapitre 2. Afin d'éliminer les dernières traces de fluide sur les revêtements et ne pas polluer les surfaces, les échantillons sont nettoyés par soufflage prolongé d'air comprimé propre et sec. Les résultats des mesures sont consignés dans le Tableau 4-4.

		Liquide		
Ra de l'éprouvette (µm)		eau	diiodométhane	
0.1	non immergé	114,2° (0,90)	88,7° (2,69)	13,1
0,1	immergé	114,5° (0,85)	88,5° (2,63)	13,1
1 -	non immergé	115,0° (1,01)	91,0° (<i>1</i> ,63)	12,0
	immergé	111,0° (3,51)	91,8° (0,89)	12,0
acier nu	non immergé	82,6° (2,95)	46,7° (1,04)	36,6
0,1	immergé	102,3° (1,04)	64,5° (0,88)	25,5

Tableau 4-4 : pouvoir perlant et écart type (en italique) du polyméthacrylatefluoré après 10 jours dans le perfluoropolyalkyléther linéaire

Par rapport aux résultats des Tableaux 4-2 et 4-3 et compte tenu des incertitudes de mesure, la tension de surface du polyméthacrylate fluoré est inchangée après contact prolongé avec le perfluoropolyalkyléther linéaire. Remarquons aussi que de l'acier nu immergé dans cette huile puis nettoyé par soufflage d'air comprimé propre et sec possède encore à sa surface une pellicule de fluide. La tension de surface déduite est proche du γ_{LV} du perfluoropolyalkyléther (21,1 mN.m⁻¹).

Le lubrifiant a été prélevé et analysé par spectrométrie infrarouge, notamment dans la zone autour de 1730 cm⁻¹ où se trouve la fonction méthacrylate caractéristique du polyméthacrylate fluoré. Trois prélèvements sont réalisés : le lubrifiant qui s'écoule de la surface revêtue et immergée, celui à la surface du récipient qui a contenu l'éprouvette et enfin celui au fond de ce récipient. En effet, l'ensemble reste immobile tout au long de l'expérience. Si un transfert de matière se produit, on peut mettre à profit une éventuelle sédimentation en raison des différences de masses volumiques entre les fluides et les revêtements.

Ces analyses n'indiquent la présence d'aucun produit autre que le perfluoropolyalkyléther linéaire.

PTFE plasma C.V.D. radiofréquence

Les irisations présentes avant immersion sont toujours bien présentes. La taille de certaines zones de couleur magenta semble plus réduite.

De même qu'au point précédent, les mesures d'angle de goutte ont été conduites comme au point précédent. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-5.

		Liquide		
Ra de l'éprouvette (µm)		eau	diiodométhane	
0.1	non immergé	103,9° (1,62)	82,6° (0,95)	16,4
0,1	immergé	117,3° (0,96)	95,5° (1,73)	17,0
1	non immergé	105,7° (1,44)	80,7° (1,77)	10,2
1	immergé	118,5° (0,49)	93,7° (1,28)	10,9
acier nu	non immergé	82,6° (2,95)	46,7° (1,04)	36,6
0,1	immergé	102,3° (1,04)	64,5° (0,88)	25,5

Tableau 4-5 : pouvoir perlant et écart type (en italique) du PTFE plasma après10 jours dans le perfluoropolyalkyléther linéaire

D'après ces valeurs, le pouvoir perlant du revêtement après immersion serait légèrement inférieur à celui qu'il possédait auparavant. La tension de surface demeure inférieure à celle du

lubrifiant. Notons qu'avec le substrat de rugosité Ra=1 μ m, le γ_c déduit est plus faible. Cette rugosité influence l'angle de contact mesuré (dispersion plus grande) et implique une nouvelle loi de Young-Dupré comme nous l'avons souligné au paragraphe I.

Les prélèvements sont effectués de la même façon que précédemment pour les analyses infrarouges. L'huile perfluorée ne présente aucune trace d'un autre produit.

b- Comportement avec un cyclopentane ramifié

Le polyméthacrylate fluoré

Lors de l'extraction des éprouvettes hors du lubrifiant, le démouillage de la surface revêtue est assez facile. Sous lumière U.V., on constate que la limite d'immersion est nettement visible pour les deux éprouvettes. La fluorescence de la partie immergée est "altérée", notamment sur les bords. Cette altération est plus marquée pour la rugosité Ra=1 μ m que pour Ra=0,1 μ m (Figures 4-7 a et b). Non fluorescente dans son état d'origine, l'huile alcane présente à son tour une fluorescence, lui conférant la même couleur bleu turquoise que le polyméthacrylate fluoré employé.



Figure 4-7. : éprouvettes de rugosité (a) Ra=0,1 µm et (b) Ra=1µm, revêtue de polyméthacrylate fluoré, après immersion 10 jours dans le cyclopentane ramifié

Les mesures d'angle de goutte ont été également conduites afin d'évaluer l'évolution du pouvoir perlant de la zone en contact avec le cyclopentane ramifié. Les valeurs trouvées sont présentées dans le Tableau 4-6.

		Liquide		$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m}^{-1})$
Ra de l'éprouvette (µm)		eau	diiodométhane	
0 1	non immergé	115,1° (1,40)	87,4° (0,42)	13,6
0,1	immergé	112,1° (0,96)	86,2° (2,53)	14,2
1 -	non immergé	115,4° (0,68)	88,9° (0,68)	12,9
	immergé	114,0° (0,60)	82,8° (0,88)	15,8
acier nu	non immergé	82,6° (2,95)	46,7° (1,04)	36,6
0,1	immergé	96,8° (1,42)	39,0° (1,20)	39,7

Tableau 4-6 : pouvoir perlant et écart type (en italique) du polyméthacrylatefluoré après 10 jours dans le cyclopentane ramifié

La modification visuellement constatée du revêtement coïncide avec une sensible modification de sa mouillabilité. Le revêtement est donc moins "efficace" pour maintenir le cyclopentane et tend à être plus aisément recouvert par celle-ci. D'autre part, cette huile s'élimine plus facilement par soufflage que le perfluoropolyalkyléther linéaire si on se réfère aux valeurs trouvées pour les angles et le γ_c (Tableau 4-3).

Nous avions au préalable tenté de "saturer" artificiellement une huile avec du polyméthacrylate fluoré pur. Cependant, nous avons été chaque fois confrontés à une polymérisation brutale du revêtement au contact du lubrifiant. Ce dernier prend en bloc et nous ne sommes pas parvenus à créer une solution homogène. Cependant, la présence du solvant et de l'huile a certainement provoqué une "floculation".

Les prélèvements sont effectués pour chacune des deux éprouvettes et aux trois endroits prévus pour les analyses infrarouges. Les spectres globaux obtenus sont ceux du cyclopentane ramifié. La densité du revêtement (environ 1,4 g.cm⁻³) étant supérieure à celle de l'huile (0,85 g.cm⁻³), l'analyse infrarouge a été approfondie sur les prélèvements effectués au fond des récipients. Des grossissements ont été réalisés autour de 1730 cm⁻¹, nombre d'onde de la fonction ester du film barrière et non présente dans la structure du lubrifiant. Aucun signal significatif n'est observé attestant la présence du revêtement de polyméthacrylate dans le cyclopentane ramifié.

PTFE plasma C.V.D. radiofréquence

L'huile présente à la surface des éprouvettes lorsque celles-ci ont été extraites de leurs récipients respectifs démouille facilement, notamment à la surface de Ra=0,1 μ m. Cependant, le revêtement est si mince que, dans le cas de l'éprouvette de Ra=1 μ m, la difficulté du démouillage est sans doute liée aux effets capillaires créés par la rugosité de surface. L'irisation, provoquée par la présence de la faible épaisseur de la couche de PTFE plasma, est toujours présente, y compris sur les zones immergées dans le lubrifiant. Il semble cependant que les zones de couleur brune aient disparu et que celles magenta se soient réduites.

_		Lig	$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m}^{-1})$	
Ra de l'éprouvette (µm)		eau	diiodométhane	
0.1	non immergé	103,9° (1,62)	82,6° (0,95)	16,4
0,1	immergé	106,0° (2,50)	64,3° (0,95)	25,8
1	non immergé	105,7° (<i>1</i> ,44)	80,7° (1,77)	17,0
1	immergé	107,2° (0,41)	57,4° (4,87)	30,3
acier nu	non immergé	82,6° (2,95)	46,7° (1,04)	36,6
0,1	immergé	96,8° (1,42)	39,0° (1,20)	39,7

Les mesures d'angle de goutte ont été à nouveau conduites et elles sont présentées dans le Tableau 4-7.

Tableau 4-7 : pouvoir perlant et écart type (en italique) du PTFE plasma après10 jours dans le cyclopentane ramifié

La différence sur les angles de goutte est particulièrement marquée dans le cas du diiodométhane. Pour l'éprouvette de rugosité Ra=1 μ m, la valeur de la tension de surface indique la présence d'un film résiduel de cyclopentane ramifié. Cette remarque coïncide avec la difficulté de démouillage de la surface en raison des effets capillaires provoqués par la rugosité. Pour l'éprouvette de rugosité Ra=0,1 μ m, le pouvoir mouillant semble réduit mais les mesures comportaient une dispersion plus importante que précédemment, notamment avec l'eau (101,7 à 109,5°).

Les analyses infrarouges ont conduit à des spectres n'indiquant aucun autre produit que le cyclopentane. Les grossissements réalisés autour de 1200 cm⁻¹, bande caractéristique du PTFE plasma correspondant au groupe -CF₂-, ne montrent pas la présence de ce radical. Cependant, comme dans le cas du polyméthacrylate fluoré, nous sommes confrontés à la faible valeur du rapport (quantité de CF₂)/(quantité d'huile alcane).

c- Recherche de traces de l'interaction par analyse chimique élémentaire

Un éclairage U.V. et des analyses infrarouges n'ont pas permis de quantifier la présence dans le lubrifiant de traces de polyméthacrylate ou de PTFE plasma C.V.D. radiofréquence provenant du revêtement. Afin de mieux cerner les phénomènes entrant en jeu et de connaître la nature des espèces transférées du film barrière vers les lubrifiants, nous avons conduit des analyses chimiques élémentaires. Seul le cyclopentane a montré des signes d'interaction avec le polyméthacrylate fluoré. L'élément chimique qui distingue le lubrifiant des films anti-migration est le fluor. Nous avons donc procédé au dosage précis de la teneur de celui-ci dans le cyclopentane ramifié. Cependant, afin de nous montrer exhaustif envers ce fluide, nous avons également étudié des prélèvements ayant été en contact avec le film de PTFE plasma C.V.D..

Le dosage élémentaire du fluor est réalisé sur 30 mg de produit environ. L'échantillon est minéralisé en atmosphère d'oxygène par une combustion de type Schöninger. Les gaz de combustion sont absorbés par une solution diluée d'eau oxygénée. Cette étape est suivie d'une analyse chromatographique par échange d'ions, couplée à une détection conductimétrique. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4-8.

		≤ 30 (cyclopentane ramifié pur)		
	Ra (µm)	éprouvette	surface	fond
nolumáthoomiloto	0,1	45	≤ 30	≤ 30
porymethacrylate	1	≤ 30	≤ 30	147
DTEE plasma	0,1	≤ 30	≤ 30	510
FIFE plasma	1	≤ 30	≤ 30	59

Tableau 4-8 : teneur en fluor (en ppm) du cyclopentane ramifié après 10 jours à température ambiante d'immersion du polyméthacrylate fluoré et PTFE plasma en fonction des zones de prélèvement

Le cyclopentane ramifié pur présente une teneur en fluor inférieure à 30 ppm. Aussi lorsque cette valeur est obtenue pour l'huile après contact avec le revêtement, nous considérerons qu'il n'y a pas eu interaction. Les deux revêtements montrent une interaction avec le lubrifiant cyclopentane ramifié.

<u>Bilan</u>

Les deux revêtements semblent faire preuve d'une efficacité et d'une stabilité comparables vis-à-vis du perfluoropolyalkyléther linéaire, quelle que soit la rugosité du substrat sur lequel les revêtements ont été appliqués.

Le polyalkylméthacrylate fluoré présente une instabilité vis-à-vis du cyclopentane ramifié. La tension de surface est affectée (γ_c passe de 12,9 à 15,8 mN.m⁻¹). Cette interaction est confirmée par le transfert de fluorescence du revêtement vers le lubrifiant, et dans une moindre mesure par le dosage du fluor.

Seule l'analyse chimique élémentaire a révélé la présence de fluor dans le lubrifiant cyclopentane ramifié après immersion du PTFE plasma. La rugosité des substrats (Ra=0,1 et 1 μ m) est trop grande par rapport à l'épaisseur du revêtement pour que la mesure de la tension

de surface se fasse dans de bonnes conditions. En effet, pour Ra=1 μ m, le fibrage de la rugosité crée des effets capillaires que le revêtement non-mouillant ne parvient pas à vaincre.

d- Test de longue durée

L'intensité des signaux infrarouges due aux films barrière anti-migration, pour les huiles ayant contenu les éprouvettes revêtues, est extrêmement faible. Nous avons voulu estimer l'influence du temps sur le "transfert" de matière vers la phase liquide. Une immersion pendant 39 jours de quatre éprouvettes revêtues de polyméthacrylate fluoré a donc été réalisée. Trois d'entre elles, de rugosités respectives Ra=0,04 μ m, 0,15 μ m et 1 μ m plongeaient dans le cyclopentane ramifié. Une dernière, de Ra=1 μ m, était en contact avec le perfluoropolyalkyléther linéaire. Les conditions et le suivi de l'expérience étaient identiques à celles des essais précédents.

Observations

A l'issue des expériences, les éprouvettes immergées dans le cyclopentane ramifié démouillent facilement, contrairement à celle dans le perfluoropolyalkyléther linéaire. Cette différence est certainement l'effet combiné de la différence de mouillabilité et de viscosité entre les deux huiles.

La limite des zones en contact avec le cyclopentane ramifié est nettement visible. L'aspect est identique à ceux représentés en Figure 4-7. Un "filet" de lubrifiant reste accrochée au film barrière dans les trois cas. Cela n'est pas le cas pour le perfluoropolyalkyléther. Nous n'avons par conséquent pas procédé aux mesures d'angle de gouttes et aux autres analyses pour cette éprouvette-ci immergée dans le lubrifiant fluoré.

Mesures d'angles de goutte

Les conditions et l'appareil sont identiques à ceux utilisés lors des précédentes mesures. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4-9.

		Liq	$\gamma_{\rm c} ({\rm mN.m}^{-1})$	
Ra de l'éprouvette (µm)		eau	diiodométhane	
0.04	non immergé	116,5° (0,76)	91,9° (<i>1,35</i>)	11,6
0,04 -	immergé	112,6° (0,77)	89,8° (0,41)	12,6
0.1	non immergé	116,1° (0,72)	92,2° (0,70)	11,5
0,1 -	immergé	113,7° (0,99)	93,9° (0,70)	11,0
1	non immergé	117,1° (0,92)	91,4° (<i>1</i> ,60)	11,9
1	immergé	114,0° (<i>1,35</i>)	80,3° (1,77)	17,1
acier nu	non immergé	82,6° (2,95)	46,7° (1,04)	36,6
0,1	immergé	96,8° (1,42)	39,0° (1,20)	39,7

Tableau 4-9 : pouvoir perlant et écart type (en italique) du polyméthacrylatefluoré après 39 jours dans le cyclopentane ramifié

Nous constatons que la tension de surface est plus élevée pour les zones immergées, sauf pour l'éprouvette de rugosité $0,1 \mu m$, mais la différence est très faible. Comme pour les éprouvettes immergées 10 jours dans cette même huile, le substrat de rugosité 1 μm présente un écart plus important entre la zone en contact avec le fluide et celle en dehors. Le dosage de la teneur en

fluor	(Tableau 4-10) ne montre	pas d'	'interaction	significative.	La	teneur	reste	inférieure	à 30
ppm,	comme l'huile	pure.								

	≤ 30 (cyclopentane ramifié pur)			
Lubrifiant	Ra (µm)	éprouvette	surface	fond
avalonantona nomifiá	0,04	541	≤ 30	≤ 30
cyclopentale rainine	0,15	≤ 30	≤ 30	≤ 30
apres miniersion	1	≤ 30	≤ 30	≤ 30

Tableau 4-10 : teneur en fluor (en ppm) du cyclopentane ramifié après 39 jours d'immersion du polyméthacrylate fluoré, à température ambiante

Conclusion

Ces tests sont venus confirmer les premières observations faites après une immersion de 10 jours. Le polyméthacrylate fluoré considéré ici est totalement inerte vis à vis du perfluoropolyalkyléther linéaire.

L'apparence et la mouillabilité du revêtement de polyméthacrylate fluoré sur substrat de rugosité Ra=1 μ m sont plus altérées (Figure 4-7) que dans les autres cas après contact prolongé dans le cyclopentane ramifié. Le revêtement fluoré devient plus mouillant (diminution des angles de mouillage et augmentation de la tension de surface).

2- Cisaillement d'un film de lubrifiant sur une surface revêtue

Le but est d'évaluer la tenue des films anti-migration à un flux de lubrifiant à leur surface. Ces expériences en dynamique complètent celles du paragraphe précédent en étudiant les effets de la température ainsi que celui de l'orientation de rugosité par rapport au sens du flux. L'évaluation ne porte que sur le polyméthacrylate fluoré, seul revêtement à avoir montré une interaction significative avec le lubrifiant.

Les éprouvettes sont des disques de 70 mm de diamètre. La face rectifiée (Ra=0,1 ou 1 μ m, avec rugosité parallèle à un diamètre) est revêtue de polyméthacylate fluoré en suivant la même technique qu'au II-1. Elles sont fixées sur le plateau inférieur fixe d'un rhéomètre Physica à pression ambiante. Elles possèdent un évidement sur la face à encoller pour qu'on puisse accéder à leur masse à l'aide d'une balance de précision. Cet évidement a provoqué par la suite un problème de mise en température pour les expériences à 60°C. La face revêtue de polyméthacylate fluoré était à 54-55°C et non 60°C. La viscosité de l'huile testée était alors supérieure à celles déterminées à 60°C. Le rhéomètre permet de contrôler la température, la vitesse de rotation (cinq vitesses de 150 à 760 tr/mn, soit 0,4 à 2 m.s⁻¹, une heure de cisaillement par vitesse), et de mesurer la viscosité. Les taux de cisaillement imposés s'étendent de 900 à 4600 s⁻¹. L'outil employé est un cône de diamètre 50 mm, avec un angle de 1°. L'entrefer est de 50 μ m, nécessitant un volume de lubrifiant de 0,63 ml (Figure 4-8).

La mise en évidence de la présence de polyméthacrylate dans le lubrifiant s'appuie sur l'aspect sous lumière U.V., les analyses infrarouge, le suivi de la viscosité et le dosage du fluor. Le prélèvement est effectué en fin d'essai.



Disque en Z100CD17 Plateau inférieur fixe du rhéomètre Figure 4-8. : schéma de principe de l'interaction dynamique entre le film barrière et le lubrifiant

Un chevauchement du lubrifiant sur la couronne de film barrière est volontairement créé, bien que cela ne se produise pas dans le cas des roulements. Cela permet d'exacerber le phénomène afin de simuler de longues expositions en conservant des expériences de durées raisonnables. D'autre part, la valeur de l'entrefer permet de mesurer la viscosité, comme cela est expliqué dans le Chapitre 3.

a- Comportement du polyméthacrylate fluoré avec l'huile perfluoropolyalkyléther linéaire

A 20°C, les essais n'ont duré que deux heures (1 h à $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ et une autre à $0,8 \text{ m.s}^{-1}$). Au-delà de ces vitesses, la limite de couple maximal du rhéomètre est atteinte. A 60°C, l'expérience a été conduite dans son intégralité (cinq paliers de 1 h).

Pour les deux températures et les deux valeurs de rugosité, aucune interaction avec le perfluoropolyalkylether n'a été constatée. Le lubrifiant ne présente aucune fluorescence. La viscosité reste constante. Un problème d'entrefer des outils du rhéomètre a conduit à des valeurs de viscosité un peu supérieures à celles attendues (0,59 Pa.s contre 0,54 à 20 °C, 0,22 Pa.s contre 0,18 à 60°C).

Dans le cas du perfluoropolyalkyléther linéaire, aucune interaction ne se manifeste entre le revêtement et lui. Cette observation est également faite à 55°C, où le fluide possède une viscosité voisine du cyclopentane ramifié.

Ces résultats s'appliquent quelle que soit la rugosité du substrat. Le sens du cisaillement par rapport à la direction de la rugosité (flux parallèle ou orthogonal à l'orientation de la rugosité) n'a aucune incidence sur le pelage du revêtement.

b- Comportement du polyméthacrylate fluoré avec le cyclopentane ramifié

Un test préliminaire de cinq heures à 20°C a montré que le cyclopentane ramifié ne modifiait pas la fluorescence du revêtement, alors qu'une heure à 60°C provoquait un transfert de fluorescence.

Les expériences à 20°C ont confirmé les premières observations reportées au II-1. Après cinq heures de "fonctionnement", le cyclopentane présente une fluorescence du même ordre d'intensité que celle décrite au II-1. En revanche, le revêtement ne présente aucune altération ni de marque de la limite de présence du fluide (Figures 4-9 a et b). La viscosité du fluide reste égale à celle du fluide à cette température, 0,27 Pa.s, pendant les cinq heures de l'expérience.

A 60°C, la modification de la fluorescence est beaucoup plus marquée (Figures 4-9 c et d). Le film de polyméthacrylate fluoré présente à nouveau une altération de sa fluorescence pour la zone soumise au flux de lubrifiant. La viscosité, bien que plus élevée que celle attendue à 60°C pour la raison citée précédemment, reste constante durant cinq heures consécutives (0,05 Pa.s contre 0,04 attendu à 60°C).

L'analyse infrarouge du perfluoropolyalkyléther linéaire et du cyclopentane ramifié prélevés après chacun des tests n'a pas permis de mettre en évidence la présence de traces de polyméthacrylate fluoré. Même dans le cas du cyclopentane cisaillé à 55°C qui présentait une forte fluorescence, aucune présence du dépôt polymérique n'est décelée.





(a) Ra=0,1 μ m, (b) Ra=1 μ m après 5 h de cisaillement du cyclopentane ramifié à 20°C (c) Ra=0,1 μ m, (d) Ra=1 μ m après 5 h de cisaillement du cyclopentane ramifié à 60°C



Figure 4-10. : cyclopentane ramifié (a) pur, (b) cisaillé 5 h sur Ra=0,1 μm à 20°C, (c) cisaillé 5 h sur Ra=1 μm à 60°C

			≤ 30 (cyclopentane ramifié pur)
Lubrifiant	T (°C)	Ra (µm)	
	20	0,15	≤ 30
cyclopentane ramifié	20	1	34
après immersion	55	0,15	≤ 30
	55	1	≤ 30

Tableau 4-11 : teneur en fluor (en ppm) du cyclopentane ramifié après les essais en
dynamique de 5 heures avec le polyméthacrylate fluoré

Curieusement, malgré une couleur plus intense du lubrifiant cisaillé à 55°C sous lumière U.V., la mesure de la teneur en fluor ne conduit pas à une valeur significativement élevée. Elle reste de l'ordre de celle du cyclopentane ramifié pur. La rugosité du substrat n'a aucune incidence sur la quantité de matière transférée dans l'huile.

L'interaction entre le polyméthacrylate fluoré et le cyclopentane ramifié est néanmoins confirmée. La température accentue celle-ci, se traduisant par une fluorescence plus intense du lubrifiant (Figures 4-10 a, b et c). La signature infrarouge du cyclopentane ramifié reste
identique à celle du produit pur, bien que les quantités de matière en regard soient moins déséquilibrées que pour l'interaction statique. Aucune trace de polyméthacylate n'est détectée.

La valeur et l'orientation de la rugosité par rapport au sens de cisaillement ne semblent pas influencer l'adhésion du lubrifiant, ni favoriser une dégradation du film polymérique.

3- Interprétation des résultats

Nous avons observé une fluorescence du cyclopentane ramifié après contact prolongé avec le film barrière de polyméthacrylate fluoré. Un signal infrarouge faible indique la présence de traces de ce revêtement dans cette huile et non détectées dans l'huile pure. Enfin, la teneur en fluor du lubrifiant cyclopentane est parfois modifiée par rapport à la normale après contact avec les films barrière. Ces derniers résultats sont moins significatifs que le transfert de fluorescence.

Ces observations peuvent être dues à trois phénomènes :

- une dissolution du revêtement par le lubrifiant, c'est-à-dire la formation des monomères de méthacrylates fluorés à partir du polymère (dépolymérisation),

- une diffusion du traceur U.V. du film vers l'huile dans le cas du polyméthacrylate fluoré,

- une solubilisation du polymère par le fluide, i.e. la mise en solution de certaines fractions moléculaires du polymère.

Aucun décollement des revêtements n'a été observé au cours de toutes les expériences.

La première hypothèse est la moins probable, ainsi que la moins souhaitable. Le cyclopentane ramifié possède de longs radicaux alkyles. Il présente une légère teinte jaune, impliquant la présence d'insaturations. Ces dernières sont-elles sur la molécule même ou appartiennent-elles à une espèce chimique autre ? Nous n'en connaissons ni la nature, ni la quantité. L'alcane demeure néanmoins majoritaire. Les potentialités réactives avec le polyméthacrylate fluoré sont inexistantes si nous nous référons aux formules données au Chapitre 3.

La seconde hypothèse avancée est celle d'une simple diffusion du traceur U.V. dans le fluide lubrifiant. Ce traceur est, d'après les contacts pris avec le fournisseur, un composé organique fluorescent, fluoré, soluble dans la solution servant à réaliser le film de polymère. Lorsque la polymérisation est achevée et qu'un lubrifiant est placé en contact avec sa surface, le traceur en contact direct avec l'huile peut diffuser dans celle-ci. Certains phénomènes peuvent bloquer cette diffusion : viscosité élevée, solubilité insuffisante dans notre configuration. Or, le phénomène n'est jamais observé avec le perfluoropolyalkyléther linéaire, même à 55°C, où les viscosités de celle-ci et du cyclopentane ramifié à 25°C sont très voisines (environ 0,25 Pa.s). De plus, ce traceur a lui-même une structure fluorée. Sa solubilité dans le perfluoropolyalkyléther devrait donc s'en trouver facilitée. Nous rechercherions alors dans quelle mesure le cyclopentane ramifié peut créer des liaisons capables d'extraire les molécules constitutives du traceur fluorescent piégé dans le revêtement quel que soit le revêtement. Cela prouverait donc que le lubrifiant altère la cohésion du polyméthacrylate fluoré. Le traceur fluoré serait extrait d'une phase solide pour aller dans une phase fluide. Le revêtement est donc instable vis-à-vis du lubrifiant alcane. Une diffusion du traceur implique donc une interaction entre huile et revêtement.

Pour la troisième hypothèse, nous nous référons aux travaux menés par Groele et *al*. **[95, 96]**. Les auteurs se sont intéressés aux taux de dissolution des polyméthylacrylates par des mélanges de solvants qui ne sont pas, à l'origine, ceux du polymère.

Tout polymère, quel qu'il soit, est caractérisé par une distribution plus ou moins large de masses moléculaires. Après polymérisation, les macromolécules formées (M)_n ne contiennent pas toutes le même nombre n de monomères M, pour adopter une approche schématique (n variant de quelques milliers à plusieurs dizaines de milliers). Or, la cohésion de ces chaînes polymériques entre elles est assurée, entre autres, par des liaisons hydrogène. Plus ces chaînes sont courtes, moins elles sont "attachées" aux autres puisqu'elles disposent de moins de "points d'ancrage". Lorsque l'on met en contact le polyméthacrylate fluoré avec le cyclopentane, on provoque une interaction entre des macromolécules, ayant une teneur moyenne à faible en hydrogène, avec d'autres molécules dont la structure est essentiellement constituée de ces atomes d'hydrogène (formule brute du cyclopentane ramifié C₆₅H₁₃₂). La forte quantité de liaisons hydrogène que le fluide apporte, couplée à une température élevée (55-60°C), perturbe la cohésion du polyméthacrylate comme l'illustre la Figure 4-11 ci-après. Cette action coopérative des atomes d'hydrogène constituerait une source potentielle d'altération du revêtement. Celle-ci se manifeste par le transfert de fluorescence vers notre lubrifiant. Considérons de plus les clichés A.F.M. des revêtements du polyméthacrylate fluoré, notamment aux échelles 20 µm (Figure 4-5 a). La surface de réaction est très importante en raison de la forte densité d'aspérités. Cette caractéristique faciliterait le phénomène. Le traceur U.V., soluble dans la solution mère de polyméthacrylate fluoré dans l'acétate de n-butyle, est en effet piégé dans le polymère sec. La désolidarisation des faibles masses moléculaires entraîne avec elles les molécules constitutives du traceur U.V. Or, une faible quantité de ces molécules constitutives du traceur permet de colorer un produit. Il suffit de désolidariser très peu des faibles fractions moléculaires du revêtement pour pouvoir observer le phénomène sous éclairage U.V. mais cela est insuffisant pour une détection par spectrométrie infrarouge.



traceur U.V.

Figure 4-11. : illustration de la désolidarisation des chaînes de faibles masses moléculaires par effet coopératif des liaisons hydrogène

Enfin, si nous considérons le lubrifiant perfluoré, dont la structure est dépourvue d'atomes d'hydrogène, aucune interaction n'a été constatée. Les atomes d'oxygène et de fluor n'ont en effet pas tendance à créer des liaisons comme l'hydrogène. Des observations semblables ont également été mentionnées lors des travaux de Prat [182]. En comportement dynamique, le film barrière FC 724 parvenait à confiner le cyclopentane ramifié mais pas le perfluoropolyalkyléther linéaire. Or, le solvant du FC 724 était un fluide fluoré. Il est donc possible que ce perfluoropolyalkyléther, interagisse avec le revêtement de FC 724 comme le cycloalcane avec le FC 725. Or, le dernier revêtement anti-migration commercialisé, le FC 732, est un polymère dissout dans un hydrofluoroéther, le HFE 7100. Ce polymère sera efficace avec le cyclopentane, mais se comportera comme le FC 724 avec l'huile perfluorée. Nous sommes donc bien en présence d'une solubilisation du revêtement anti-migration par le lubrifiant qu'il doit confiner.

Cette description ne s'applique naturellement pas au cas du PTFE plasma. Le matériau ne contient quasiment pas d'atomes d'hydrogène dans sa structure, comme l'indiquaient son spectre infrarouge et les conditions de mise en œuvre. Le passage de matière dans le lubrifiant est sans doute causé par le manque de cohésion du dépôt (Figure 4-5 b). Le PTFE détaché sédimente au fond du récipient en raison de l'absence totale de miscibilité et explique la teneur élevée en fluor pour les prélèvements réalisés à ce niveau (Tableau 4-8). Auquel cas, la solution réside dans une optimisation des conditions de réalisation afin d'améliorer l'adhérence du dépôt plasma sur l'acier.

III- Conclusion

Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence la stabilité des revêtements de polyméthacrylate fluoré et de PTFE plasma C.V.D. au contact prolongé (statique et sous flux de cisaillement) avec le perfluoropolyalkyléther linéaire, tant à température ambiante qu'à 55°C. Le revêtement ne montre aucun signe d'altération et conserve son pouvoir perlant. Le fluide garde ses caractéristiques intactes, notamment sa viscosité.

En ce qui concerne le cycloalcane ramifié, on observe directement une interaction entre ce produit et les films barrière. Le polyméthacrylate fluoré, fluorescent sous lumière U.V. (λ =365 nm), transmet ce caractère à l'huile. Cet effet, faiblement perceptible à 20°C (tant pour des contacts statiques que dynamiques), s'accentue à 55°C, notamment lorsqu'on cisaille le fluide au-dessus d'une surface revêtue du polymère pendant cinq heures. Les analyses par spectrométrie infrarouge du cyclopentane ramifié après contact prolongé avec le polyméthacrylate ne permettent pas de déterminer avec certitude la présence de traces de ce polymère dans le fluide. La tension de surface des zones en contact avec le lubrifiant, obtenue par mesures d'angles de gouttes, devient plus importante, indiquant un caractère plus mouillant du film barrière. La teneur en fluor de ce lubrifiant après contact avec les films barrière est modifiée par rapport à celle du produit pur (< 30 ppm).

Pour le polyméthacrylate, la nature de cette interaction est plus difficile à déterminer car nous n'avons pas pu parfaitement isoler les éléments responsables de l'augmentation de la teneur en fluor du cyclopentane. L'éventualité la plus probable est la solubilisation des faibles fractions moléculaires par des effets coopératifs des liaisons hydrogène du lubrifiant. Cette hypothèse est étayée par des références bibliographiques **[21, 95, 96, 109]**. Le polyméthacrylate fluoré est soluble dans l'acétate de n-butyle, ester considéré comme un solvant "conventionnel". Auquel cas, le cyclopentane étant un alcane, cette solubilisation peut se concevoir puisqu'on retrouve dans les deux cas la présence de chaînes alkyles $-(CH_2)_n$ -.

Dans le cas du PTFE plasma, seul le dosage de la teneur en fluor a révélé l'interaction avec le cyclopentane ramifié. Les mesures d'angle de goutte ont également montré une baisse du pouvoir perlant.

Le revêtement constitué de PTFE plasma C.V.D. radiofréquence pourrait donner satisfaction en ce qui concerne le pouvoir perlant. Nous n'avons pas cherché à optimiser ses caractéristiques pour l'instant. Il s'agit seulement de mettre en évidence la faisabilité du dépôt et son efficacité. L'amélioration du procédé de dépôt (épaisseur de matériau, densification par traitement à chaud) pourrait conduire à obtenir un film barrière plus polyvalent, avec un minimum de fonctionnalités chimiques. Ce matériau nécessite encore des mises au point et

des améliorations en vue de son utilisation sur acier Z100CD17. Il semble prématuré de l'abandonner, d'autant plus que son applicabilité sur des bagues de roulement est possible et facile à réaliser. Néanmoins, la réalisation du dépôt par ce dispositif, bien que simple, ne peut pas être conduite soi-même comme avec des polyméthacrylates.

L'emploi du film barrière doit donc être adapté à chaque catégorie de lubrifiant : un polymère dissous dans un solvant conventionnel (ester) pour l'huile perfluorée, un produit dissous dans un solvant fluoré pour le cyclopentane ramifié.

Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale

I- Généralités sur le mouillage et le confinement d'un lubrifiant		
1- Phénomènes impliqués dans l'étalement d'un fluide		
2- Nature chimique et structure des revêtements non mouillants		
a-Les produits potentiels	93	
Les polyméthacryalates fluorés	94	
Le revêtement plasma		
b- Caractéristiques fonctionnelles et morphologiques des revêtements retenus		
Le mouillage	96	
Microscopie à force atomique (A.F.M.)	97	
3- Interaction entre un film barrière et un lubrifiant : synthèse bibliographique		
II- Etude de l'interaction entre film barrière et lubrifiant		
1- Immersion prolongée des revêtements dans le lubrifiant		
a- Comportement en présence d'un perfluoropolyalkyléther linéaire		
Le polyméthacrylate fluoré		
PTFE plasma C.V.D. radiofréquence		
b- Comportement avec un cyclopentane ramifié		
Le polyméthacrylate fluoré	101	
PTFE plasma C.V.D. radiofréquence		
c- Recherche de traces de l'interaction par analyse chimique élémentaire	103	
Bilan	103	
d- Test de longue durée	104	
Observations	104	
Mesures d'angles de goutte	104	
Conclusion	105	
2- Cisaillement d'un film de lubrifiant sur une surface revêtue		
a- Comportement du polyméthacrylate fluoré avec l'huile perfluoropolyalkyléther linéaire	106	
b- Comportement du polyméthacrylate fluoré avec le cyclopentane ramifié	106	
3- Interprétation des résultats		
III- Conclusion		

Chapitre 5 ROLE D'UNE STRUCTURE POREUSE IMPREGNEE DANS L'ALIMENTATION EN LUBRIFIANT FLUIDE

L'objectif de ce chapitre est de déterminer si des structures poreuses imprégnées de lubrifiant sont capables de fournir du fluide sous l'action de différents phénomènes physiques se manifestant dans un roulement.

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique exposera d'abord les mécanismes qui permettent d'extraire le fluide des cages poreuses. Nous présenterons ensuite les matériaux qui les constituent et dans quel cadre ils ont été employés. Nous décrirons ensuite les structures poreuses sélectionnées pour notre étude et leur caractérisation.

Le second paragraphe traitera de l'imprégnation des structures poreuses avec un lubrifiant fluide. Nous évoquerons les différents paramètres impliqués et comment elle a été mise en place dans notre travail.

L'évaluation de l'apport de fluide libérée en statique constituera le troisième paragraphe. Nous y analyserons la capacité des rugosités et des gradients thermiques à extraire du lubrifiant contenu dans un réservoir poreux.

Le quatrième paragraphe portera sur l'extraction du lubrifiant par centrifugation et sur la modélisation de la circulation de l'huile au sein d'une cage poreuse.

Nous conclurons sur le rôle effectif des structures poreuses dans les roulements à billes en ambiance spatiale et les potentialités des matériaux évalués.

I- Introduction, revue bibliographique

Nous exposons ici les caractéristiques générales de structures poreuses et leur application particulière aux cages poreuses imprégnées de lubrifiant dans les roulements pour applications spatiales. Les phénomènes physiques impliqués dans l'extraction du fluide qui y est contenu, les différents matériaux employés et leur utilisation seront exposés. Nous terminerons par la présentation des produits retenus et leur caractérisation.

1- Généralités

a- Utilisation des structures poreuses

Les milieux poreux sont largement répandus dans différents secteurs d'activité: mécanique et biomécanique (structures alvéolaires), chimie (catalyse, séparation, filtration), étude de la structure physique des milieux dispersés (amas granulaires, milieux désordonnés), anatomie (structure osseuse), agro-alimentaire (pâtes, pain), géologie (structure des sols, forages pétroliers), métallurgie (formation d'alliages, de composites), En réalité, leur utilisation est très étendue **[86]**. La filtration (normale ou tangentielle) et la géologie (exploitation pétrolière) sont les domaines ayant conduit le plus d'études sur les milieux poreux. Chaque domaine se distingue des autres ou détient en commun un ou plusieurs des points suivants concernant les poreux:

- la nature de la porosité. Celle-ci peut être ouverte, donc le passage d'un côté à l'autre d'un échantillon par un réseau de capillaires et cavités est possible. Dans le cas contraire, une porosité fermée implique des cavités non connectées entre elles. Seules celles débouchant à la surface sont directement actives.

- la taille des pores. Cet aspect a notamment fait l'objet d'une nomenclature de la part de l'UIPAC, spécifique à la filtration gazeuse, et reposant sur le diamètre des pores : microporeux ($\emptyset < 2$ nm), mésoporeux (2 nm $< \emptyset < 50$ nm) et macroporeux ($\emptyset > 50$ nm) [198].

- les gammes de pression en jeu. Si nous considérons le cas de l'industrie pétrolière ou de la séparation de gaz (plusieurs GPa), elles sont sans aucune mesure comparable avec celles présentes dans les supports catalytiques ou dans les matériaux de construction (quelques MPa).

- la nature chimique des matériaux. Nous pouvons affirmer que toutes les catégories sont impliquées : polymères, métaux et alliages, composites, céramiques. La sélection de l'un d'eux dépend étroitement de l'application et de l'expérience accumulée dans l'application concernée.

- les modes de fabrication. Ils sont extrêmement variés et nous pouvons les synthétiser en trois points : l'utilisation d'un porogène, le compactage partiel d'une poudre, la technique sol-gel. La technique employée influe directement sur la forme et la distribution des pores et leur répartition. Elle conditionne le comportement du matériau lors de son utilisation.

b- Aspects tribologiques. Cas particulier des mécanismes spatiaux

A côté des applications principales existent d'autres utilisations. Elles s'appuient sur les facultés d'absorption et de rétention d'une structure poreuse. Nous trouvons ainsi l'élaboration

de composites spéciaux [57, 116, 127, 169, 172, 179, 190, 242]. La libération de lubrifiant, à laquelle nous sommes plus attachés, a été étudiée en lubrification par Morgan et Cameron [164] dès la fin des années cinquante. Les travaux ont surtout été développés autour de l'analyse des paliers lisses poreux. Meurisse *et al.* [158, 159] en font une synthèse et une analyse dans leurs travaux.

Ce mode de lubrification avec apport continu de fluide s'est élargi à d'autres types de mécanismes. Le lubrifiant est stocké dans des réservoirs et conduit vers le contact par des procédés que nous détaillerons par la suite, ou bien libéré directement au niveau du contact.

Dans la continuité directe de ces études, les matériaux poreux ont été introduits comme cages dans les roulements à partir du milieu des années soixante **[192]**. Ils ont été la source de nombreux travaux jusqu'à la fin des années soixante-dix. Cet intérêt s'est tari pendant presque deux décennies. Plusieurs auteurs s'attellent à nouveau à leur étude depuis le début des années quatre vingt dix, notamment autour de leur comportement **[23, 26, 27]**. L'utilisation des cages poreuses et réservoirs permet de lubrifier en continu les mécanismes et d'éviter les avaries. Elle est assez répandue dans les mécanismes spatiaux en raison de la durée toujours plus importante des missions et de l'absence de maintenance **[214]**. Cette synthèse bibliographique se place dans le cadre des cages imprégnées de lubrifiant fluide et alimentant le contact. Deux remarques générales en découlent :

- il existe une méconnaissance importante du fonctionnement des cages poreuses employées dans les roulements à billes lubrifiés par un fluide, notamment sur la circulation de l'huile dans le mécanisme et dans la cage.

- le rôle des dites cages est extrêmement controversé en raison de l'importante dispersion constatée sur les résultats opérationnels de ces systèmes **[25, 26, 77, 78]**.

Au travers des études consultées, un schéma en deux parties assez déséquilibrées se dessine. Certains auteurs considèrent comme acquise la fonction et l'efficacité d'une cage poreuse imprégnée d'un fluide lubrifiant : les études, les plus nombreuses s'orientent alors davantage vers la recherche de matériaux répondant aux conditions tribologiques, mécaniques et spatiales requises. D'autres s'interrogent sur le fonctionnement de ces cages, quel que soit le matériau utilisé. Leur travail, moins important en volume, est axé sur la détermination des phénomènes physiques entrant en jeu.

Les caractéristiques requises pour une cage poreuse sont d'une part celles associées à l'ambiance spatiale **[55, 144]**. Viennent ensuite les critères spécifiques à la lubrification fluide, ou du moins ceux théoriquement propres à ce système **[46, 47]** :

- grande capacité d'absorption,

- aptitude à libérer le lubrifiant quand le besoin se présente (idéalement une capacité de rétention ou de circulation du fluide lorsque l'épaisseur d'huile est suffisante et à le libérer dans le cas contraire),

- faible coefficient de frottement,
- faible taux d'usure,
- module d'Young élevé et une résilience adaptée (absence d'hystérésis),
- reproductibilité de fonctionnement
- inertie et stabilité physico-chimique,
- facilité de réalisation,
- faible coût.

Cela justifie la liste assez courte de matériaux habilités à cette utilisation et que nous présenterons dans le paragraphe I-3.

2- Les moyens de libération du fluide

La littérature cite plusieurs phénomènes physiques à l'origine de l'extraction du fluide d'une structure poreuse. Ils sont détaillés et la quantité extraite déterminée analytiquement dans les points ci-après.

a- Le mouillage, la capillarité de surface

Lorsqu'on plonge un tube, assimilé à un pore, de faible rayon intérieur r_{pore} (quelques dixièmes de millimètres ou moins) dans un liquide mouillant, on observe une ascension spontanée du fluide (montée capillaire) **[120, 134, 169, 172, 183, 236, 242]**. Le phénomène est dû à une dépression causée par la courbure particulière de la surface du fluide dans le tube. Nous obtenons la loi de Laplace :

(dépression à la surface du fluide) $\equiv \Delta P = \frac{2.\gamma_{LV}.\cos\theta}{r_{pore}}$ (5-1)

 γ_{LV} est la tension de surface liquide - vapeur, θ l'angle de mouillage du liquide sur le matériau constituant le tube et r_{pore} le rayon intérieur du tube. Les principaux paramètres définissant l'éventuelle libération du fluide sont donc :

- le rayon r_{pore} du capillaire,
- l'angle θ de mouillage du liquide,
- la viscosité du fluide et la gravité (qui conditionnent la progression du liquide),

Ces effets capillaires conditionneraient également le ressuage du fluide au contact d'une surface rugueuse **[62, 78, 88, 89, 236]**. D'après ces auteurs, seul un réservoir saturé de lubrifiant et posé sur une surface sèche et de rugosité déterminée libère le fluide qu'il contient. Pour cela, le rayon de courbure de la surface du fluide dans le pore doit être supérieur à celui qu'il aurait en remplissant un "sillon" d'une rugosité, à savoir :

$$r_{sillon} = r_{pore} / \cos(\theta)$$
 (5-2)

Cependant, le drainage et donc le remplissage du sillon par le fluide allant croissant, plus le rayon de courbure du fluide r_{sillon} dans le sillon croît. Le flux libéré se tarit progressivement alors progressivement en raison d'une diminution de l'effet capillaire.

Nous comprenons aisément pourquoi des auteurs comme Roberts en 1966 **[192]** insistent autant sur la maîtrise de la taille des pores dès le début de l'utilisation des cages poreuses. Il s'agit du seul moyen de contrôler les effets de la capillarité.

b- Les effets thermiques

La température est à l'origine de deux phénomènes physiques distincts dans la lubrification spatiale ou plus classique :

- la différence entre les coefficients de dilatation des matériaux (fluide et solide poreux le contenant). L'échauffement d'une structure poreuse imprégnée crée une dilatation plus

importante de la phase fluide et un suintement de celle-ci **[78, 116, 149, 218]**. L'approche de Jamison **[116]** conduit au flux de fluide en fonction des paramètres du poreux et du temps en supposant le milieu poreux homogène et isotrope, obéissant à la loi de Dupuit :

(porosité volumique) =
$$\phi = V_{pore}/V = A_{pore}/A = r_{pore}/r$$
 (5-3)

- l'effet Marangoni, où une variation de la température modifie la tension de surface du fluide et des surfaces solides [74-78, 147, 183, 210, 234, 235]. A chaque gradient thermique correspond un gradient de tension de surface et donc une contrainte associée $\tau=(d\gamma/dT).(dT/dx)$. Il apparaît alors un gradient de vitesse colinéaire au vecteur gradient de tension de surface.

$$\frac{dU}{dx}(x,z) = \frac{\tau}{\eta(T)} = \frac{1}{\eta(T)} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \cdot \frac{dT}{dx}$$
(5-4)

avec z coordonnée normale à la surface d'étalement du liquide. L'intégration de cette expression peut se faire selon les conditions, en particulier dans le cas de non glissement à la paroi. Le gradient de température cité par Prat **[183]**comme représentatif de ceux existants dans les roulements est de $6,4^{\circ}$ C.cm⁻¹, alors que Fote *et al.* **[74 -78, 210]** ont considéré 0,5 et 2° C.cm⁻¹.

Dans la réalité, les deux phénomènes sont couplés. Nous devons de plus tenir compte de l'évolution de la viscosité η avec la température. Il serait souhaitable d'évaluer l'erreur commise sur la quantité de fluide réellement transmise en négligeant l'un ou plusieurs de ces phénomènes.

c- La centrifugation

Certains mécanismes concernés, cages de roulements et réservoirs statiques sont soumis à des vitesses de rotation élevées (jusqu'à 25000 tr/mn pour des gyroscopes) [1, 5, 11, 62, 81, 134, 200]. D'après Froning [81], le flux de fluide centrifugé est directement proportionnel à la densité surfacique de pores N_s et au rayon r_{pore} comme l'indique la relation ci-dessous :

(flux de fluide centrifugé)
$$\approx r_{\text{pore}} \cdot N_s$$
 (5-5)

La centrifugation est, selon Dormant *et al.* **[62]**, contrebalancée par les effets capillaires. Elle resterait selon lui 50 fois inférieure à l'action de la gravité. Dans tous les cas, aucun de support théorique ne vient appuyer les observations ou les affirmations avancées. Hannan **[99]** s'est intéressé à un autre aspect de la centrifugation. S'apercevant que des cages poreuses en résine phénolique imprégnées à saturation ne donnaient pas satisfaction (apparition de sauts de couples lors du fonctionnement du roulement assemblé), il réalise deux centrifugations à 1000g durant un temps (non communiqué) jusqu'à ce que le roulement ne présente plus de saut de couple pour 100 h de fonctionnement. Le taux d'imprégnation semble faible et la nature du lubrifiant n'est cependant pas spécifiée. La centrifugation apparaît donc comme un moyen de contrôle de l'imprégnation des structures poreuses.

Un système de réalimentation basé sur la centrifugation a été développé [135]. Le flux d'alimentation est lié aux pertes de lubrifiant dans le mécanisme. Un test sur un roulement

avec des billes en nitrure de silicium et des pistes en acier 440C laisse entrevoir une durée de vie supérieure à 12 ans **[126]**.

d- Action d'un gradient de pression hydrodynamique

Aux forces entrant en jeu et décrites auparavant vient s'ajouter le gradient de pression. On suppose qu'il existe un film d'huile entre la bille et la cage poreuse. La rotation de la bille dans le logement de la cage génère une pression hydrodynamique dans le film d'huile. L'excentration de la bille dans son logement crée alors un "coin d'huile" et favorise le passage du lubrifiant dans la structure poreuse. Ce phénomène se rapproche directement de ce qui est observé dans les paliers poreux **[158, 159, 164]** et dont le schéma est rappelé ci-dessous.



Figure 5-1. : schéma de la circulation d'huile dans un palier poreux d'après Meurisse *et al.* [158, 159]

Un film d'huile sépare l'arbre du coussinet en régime hydrodynamique. L'excentration de l'arbre en raison de la charge appliquée entraîne l'apparition d'un convergent et d'un divergent. La rotation de l'arbre augmente la pression de l'huile dans le convergent et cause une dépression dans le divergent jusqu'à une pression limite dite de cavitation. Dans cette zone, la pression est uniformément égale à la pression de cavitation. La circulation du fluide dans le poreux et l'échange de fluide entre le film et le milieu poreux sont assurés par ce gradient de pression [**158**, **159**].

Les différences qui apparaissent pour une cage par rapport à la configuration d'un palier sont :

- la cinématique de la bille par rapport à celle d'un arbre, l'axe du logement et l'axe de rotation de la bille ne sont pas parallèles comme pour le palier

- la géométrie du problème, (forme des corps roulants, jeux impliqués, ...)

- la charge appliquée et le mode d'application de la charge,

- les interactions entre les éléments entre eux (billes, bagues et cage). Harris et Guptka [97, 102] en définissent deux types entre la bille et la cage sont les suivantes :

- collisions fréquentes et de faible durée, ou bien contact permanent selon le mode de guidage de la cage

- forces liées à la présence d'un film d'huile. Ces forces pourraient entrer dans le cadre de l'hydrodynamique, de l'élastohydrodynamique ou d'un régime mixte selon l'épaisseur de film. Les déformations sont considérées comme élastiques. Elles dépendent également des jeux et des ajustements.



Figure 5-2. : schéma de circulation supposée du lubrifiant dans la cage poreuse sous l'action de gradients de pression hydrodynamiques générés par la bille dans son logement

L'ordre de grandeur de la charge appliquée est nettement inférieur à celui observé dans un palier. La cage d'un roulement ne supporte pas de charge dans notre cas de figure, bien que certains auteurs parlent d'une charge de 100 N. Johnson *et al.* **[122]** ont réalisé des tests d'usure pion - disque pour simuler l'usure de cages en considérant des charges de 0,5 à 15 N. D'autre part, la différence des cotes et des ajustements entre les billes font que leurs positions dans les logements sont différentes : certaines sont entraînées avec la cage alors que d'autres la freinent. La cage subit un appui dans chaque logement en raison de l'entraînement des billes par l'une des bagues. L'excentration des billes dans leurs logements n'a également rien de comparable à celle utilisée dans un palier.

Nous pouvons analyser le problème suivant deux régions : - le comportement du fluide dans le poreux, régi par la loi de Darcy.

(vitesse du fluide)
$$\equiv \vec{U} = -\frac{K}{\eta} . \text{grad}(P)$$
 (5-6)

- l'écoulement du fluide dans le logement de la bille, dans respectivement le convergent et le divergent. Une continuité doit être assurée entre la loi de Darcy et l'équation de Reynolds. On obtient l'épaisseur du film lubrifiant en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(h^3 + 6Kh) \frac{\partial P}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(h^3 + 6Kh) \frac{\partial P}{\partial y} \right] = 6.\eta \cdot \omega \cdot r_{\text{bille}} \frac{\partial h}{\partial x} - 12K \left(\frac{\partial P^*}{\partial r} \right)_{\text{surface poreuse}}$$
(5-7)

P, P^{*} désignent respectivement la pression dans le fluide et le milieu poreux, K la perméabilité, h la hauteur de film lubrifiant, η la viscosité du fluide, ω et r_{bille} la vitesse de rotation et le rayon de la bille.

Très peu d'auteurs se sont réellement intéressés à la circulation du fluide dans une cage poreuse. La principale difficulté est la mise en évidence du phénomène [149, 234, 235]. Les essais sont conduits en utilisant un indicateur coloré [192], mais le phénomène de diffusion du colorant masque la circulation du fluide créée par la dynamique. Bertrand et *al.* [25] ont employé des huiles avec des signatures infrarouge différentes. Cependant, nous avons là aussi un problème de diffusion couplé à celui de la miscibilité des huiles. Dans le cas de l'étude de Feuerstein [67], un traceur radioactif est incorporé au lubrifiant mais la diffusion intervient en parasite. L'auteur affirme en outre que la circulation de l'huile n'est pas possible en raison de la structure même du coton phénolique. L'échange, s'il a lieu, est quantifié dans tous les cas par

des montages et démontages des roulements, suivis par des pesées. Il en résulte des incertitudes sur les valeurs mesurées, aggravées par les faibles quantités d'huile mises en jeu.

e- Evaporation - condensation

Revue bibliographique

En raison des conditions d'ultravide, une part du lubrifiant s'évapore. En plaçant le fluide dans un poreux, la surface "libre" est moins importante et donc le taux d'évaporation est moindre. L'huile ainsi vaporisée se condense sur des parois plus "froides", qui ne sont pas nécessairement les zones fonctionnelles. Ce phénomène est contrôlé, selon certains auteurs, dans de nombreux mécanismes **[4, 5, 15, 20, 87, 91]**, dans le sens où l'huile est extraite du milieu poreux par ce processus. Les équations qui régissent ces phénomènes sont les suivantes **[4, 5]** :

(taux de perte par fractionnement) =
$$\omega_i = \frac{1}{17,3} \cdot \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \cdot C_i \cdot 10^{D_i/RT}$$
 (5-8)

avec M masse molaire, T la température absolue (en K), C_i et D_i des constantes dépendant du pourcentage massique perdu (constantes déterminées avec des cellules tests selon la norme ASTM D972), i le pourcentage perdu. Cette étude est valable pour une cinétique de fractionnement donnée. Cette équation est une variante de la loi de Langmuir :

$$P = \frac{G}{5,83.10^{-2}} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}$$
(5-9)

P désigne la pression de vapeur (en mm de Hg), G la perte de masse en $g.cm^{-2}.s^{-1}$, T la température (en K), M la masse molaire (en $g.mol^{-1}$).

D'autre part, la pression est également dépendante de la température selon l'équation de Clausius-Clapeyron [214] :

$$\frac{d \ln(P)}{dT} = \frac{\Delta H_{V}}{nRT^{2}}$$
(5-10)

avec ΔH_V chaleur latente de vaporisation, R constante des gaz parfaits et n nombre de moles de gaz.

L'évaporation s'interrompt quand l'équilibre s'établi entre le liquide et la vapeur. Cependant, en raison des fuites inévitables qui peuvent subsister, la vaporisation du lubrifiant ne prend jamais fin. Si ce phénomène est incontournable, nous ne maîtrisons qu'un nombre limité de paramètres : la tension de vapeur saturante, la surface "libre", la température des mécanismes. L'huile ainsi vaporisée se condense sur des parois plus "froides", qui ne sont pas nécessairement les zones fonctionnelles. L'utilisation de labyrinthes et de films non mouillants peut permettre de canaliser une certaine quantité de fluide.

Collier *et al.* **[49]** ont tenté d'évaluer la quantité de lubrifiant réellement perdue par évaporation, tant à partir d'un volume donné de lubrifiant seul qu'avec une huile "piégée dans un réservoir poreux. La procédure de test suit la norme ASTM D2715-71, modifiée afin de

mieux contrôler la température des échantillons. Les lubrifiants testés sont les huiles Teresso V79, Kendall KG-80, Coray 55, Brayco 811 et Andok C (graisse). L'huile Brayco 815-Z a été essayée mais son taux de dégazage était si faible que les valeurs mesurées se confondaient avec le bruit de fond. Chaque lubrifiant subit un dégazage à une pression de 1 Pa environ pendant 15 mn après la fin de l'ébullition. Ce phénomène correspond à l'élimination des espèces gazeuses dissoutes dans le lubrifiant. 50 mg de lubrifiant sont introduits dans une cellule de Knudsen pour les tests avec l'huile seule. Le chauffage est mis en route lorsque la pression de travail (dont la valeur n'est pas communiquée) est atteinte. Les vapeurs de lubrifiant perdu sont récupérées par condensation avec un piège à azote. Le système est étalonné avec de la glycérine et considéré comme calibré lorsque les valeurs mesurées sont égales, à 20% près, à celles données par des abaques. Les pertes sont calculées à l'aide de la loi de Langmuir. Les matériaux poreux utilisés sont le Nylasint et le Microwell. La nature et les caractéristiques de ce dernier ne sont pas définis par les auteurs. La structure particulière des échantillons et de la cellule n'a pas permis une mise en température optimale des échantillons d'après les auteurs. Ils supposent que l'huile, seule ou piégée dans le milieu poreux, a le même comportement. Avec le milieu poreux Microwell, le pourcentage perdu est identique à celui obtenu avec l'huile seule. Les auteurs reconnaissent avoir chauffé davantage pour corriger des problèmes de mise en température. La différence qui aurait dû apparaître entre les différents matériaux a donc été probablement compensée. Collier et al. [49] n'ont cependant pas corrélé ces résultats avec les caractéristiques des milieux poreux, notamment avec la porosité de surface qui modifie l'aire d'évaporation entre le lubrifiant seul et celui "piégé" dans le réservoir.

Baumgartner et *al.* **[15]** et Bentlage **[20]** ont voulu chiffrer le débit de fluide s'échappant par évaporation. Leur objectif était de déterminer si ce mode de lubrification était envisageable pour un palier d'antenne dans le projet HELIOS. Les mesures d'évaporation d'huile contenue dans la structure poreuse en fonction du taux d'imprégnation sont représentées sur la Figure 5-3. Elles ont montré que la quantité de fluide accessible ne dépendait pas de celle présente dans les pores.



oxyde de titane "Schuchardt" x oxyde de titane "Kronos" avec surface d'évaporation réduite
 Figure 5-3. : taux de dégazage de l'huile Octoil S contenue dans un réservoir poreux dans quatre matériaux poreux dont le Nylasint en fonction du taux d'imprégnation [15]

Les résultats et les conditions opératoires présentés dans le rapport de Bentlage **[20]** sont un peu différents. En effet, il semble que l'huile Octoil S présente dans la structure poreuse soit moins accessible, contrairement à un fluide libre. D'autre part, une faible quantité s'en

échappe, notamment lorsque l'échantillon imbibé est déposé sur une surface facilement mouillante d'oxyde de zinc. Ces "pertes" peuvent, selon l'auteur, être confinées à l'aide de revêtements anti-migration. Il conclut en affirmant que la lubrification d'un mécanisme par évaporation d'un lubrifiant n'est pas à exclure.

D'après ces recherches bibliographiques, il semble que les auteurs aient uniquement évalué la perte de lubrifiant fluide de façon globale. Or, il est possible d'évaluer la quantité de lubrifiant perdu par évaporation - condensation en fonction de la géométrie des surfaces environnantes **[194]**.

Le phénomène de condensation semble aléatoire. Il convient mieux de le considérer comme un inconvénient plutôt que comme une idée directrice pour l'alimentation du contact. Sa maîtrise passe par une identification des zones de condensation, et donc par une analyse thermique, puis par une évaluation des quantités de lubrifiant réellement perdues.

Ce problème doit se traiter en deux parties : fluide "libre" (loi de Clapeyron) et lubrifiant "piégé" dans une structure poreuse (loi de Kelvin). La condensation d'une vapeur se traite comme un phénomène de transfert de chaleur.

Cas d'un fluide libre

Dans un tel cas, la pression de la vapeur de lubrifiant est donnée par la loi de Clausius-Clapeyron (équation (5-10)). La vapeur peut, dans une première approximation, être assimilée à un gaz parfait.

Lorsque cette vapeur rencontre une surface froide, le lubrifiant subit une condensation sous forme de gouttelettes ou d'un film uniforme selon sa mouillabilité. Ce changement de phase ne peut se produire que s'il existe un "germe" (impureté ou goutte de liquide) déjà présente sur la surface [145]. Auquel cas, la masse molaire condensée par unité de surface et de temps est donnée par l'expression [194] :

m = 2,39.10⁻³
$$\left(\frac{1}{2.\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{P_{\text{surface}}}{(R.T_{\text{surface}})^{1/2}} - \frac{P_{\text{vapeur}}}{(R.T_{\text{vapeur}})^{1/2}}\right)$$
 (5-11)

Lubrifiant emmagasiné dans une structure poreuse

La situation est différente puisque la surface du fluide aux extrémités des pores forme un ménisque non plan. La pression est alors localement modifiée et est déterminée par la loi de Kelvin **[93, 145]** :

$$\ln\left(\frac{P}{P_{\text{vapeur}}}\right) = -\frac{2.\gamma_{\text{LV}}.\cos(\theta).V_{\text{M}}}{r'_{\text{pore}}.R.T}$$
(5-12)

La pression est donc plus basse que la tension de vapeur saturante. La condensation, dans le cas d'un liquide mouillant contenu dans une structure poreuse, surviendra à une pression plus faible que pour un fluide libre. Or, la condensation ne pouvant intervenir que si du liquide est présent, le rayon de pore r'_{pore} considéré est déduit du rayon de pore réel r_{pore} et de l'épaisseur d'huile déjà présente : r'_{pore}=r_{pore} cos(θ) (cas d'un pore cylindrique).

La connaissance précise de données thermodynamiques des lubrifiants décrits dans le Chapitre 3 et des conditions de fonctionnement du mécanisme lubrifié permettrait de déterminer les pressions critiques, les pertes enregistrées et les épaisseurs condensées. Or, les huiles sont des produits organiques. Elles possèdent donc une distribution de masse molaire et par conséquent une tension de vapeur saturante non ponctuelle. La quantification des pertes nécessite des approximations importantes, comme celles données par Carré *et al.* [38].

3- Recensement des matériaux. Sélection pour l'étude

a-Polymères

Si nous nous référons au Space Tribology Handbook [214], les matériaux organiques utilisables pour l'élaboration de cages sont le PTFE, le Duroïd, employés en lubrification sèche. Pour les cages poreuses, on trouve surtout les résines phénoliques et le polyimide. Nous allons montrer dans ce paragraphe qu'il existe d'autres polymères susceptibles de remplir la fonction désirée et satisfaisant aux critères de sélection pour une utilisation en ambiance spatiale (tenue au vide notamment). Nous reprenons chacun de ces produits afin de nous montrer exhaustif.

<u>Le PTFE, le Duroïd</u>

Il s'agit pour ces matériaux de lubrification sèche, autolubrifiants. Le Duroïd est un composite formé de PTFE, de fibre de verre et de poudre de MoS_2 , dont la fabrication est stoppée. Leurs usages sont restreints aux faibles vitesses [10, 64, 65, 131, 214]. Des remplaçants sont en cours d'évaluation [7], matériaux génériques n'apportant aucune innovation réelle.

Les résines phénoliques

Il s'agit du matériau le plus répandu dans l'élaboration des cages poreuses. Deux possibilités sont généralement proposées : une matrice de résine avec des fibres de papier (base papier), ou bien des fibres de coton (base tissu). Ce produit était originellement utilisé comme diélectrique dans les condensateurs [47].

S'il est le plus développé, il est aussi le plus sujet à controverses. En effet, l'une des premières propriétés requises pour une cage, et citée par une majorité d'auteurs, est une capacité à stocker une quantité d'huile significative. La porosité volumique des cages en coton ou papier phénolique est de 3 à 13 % [4, 5, 16, 26, 67, 88, 89, 91, 214, 234, 235]. La porosité est le plus souvent fermée ou de surface. Un test de perméabilité à l'hélium conduit par Carré *et al.* [40] le confirme. Certains traitements chimiques après élaboration ont été envisagés pour accroître la porosité et l'ont porté à 10-13 % [149]. Ainsi, les résines phénoliques base tissu sont soumises à de l'acide nitrique. Celui-ci détruit les fibres textiles et augmente la porosité. Or, seule la porosité de surface est affectée car l'action de l'acide ne peut pas se faire de la même façon dans le volume. Cela entraîne un affaiblissement de la structure du composite. De plus, des changements de couleur du matériau ont également été rapportés après ce traitement, attestant une modification de sa nature. Aussi, nous avons un matériau de structure non reproductible au départ. Sa structure laminaire n'est pas la même d'une pièce à l'autre. Les traitements successifs tendent à aggraver la non reproductibilité de la structure

entre les pièces. La porosité pour ce matériau ne se confond donc pas avec le taux d'imprégnation comme ce sera souvent le cas pour les autres matériaux.

Christy et Meeks **[47]** dressent un tableau assez sombre du matériau. Outre la faiblesse précédemment citée s'ajoutent les difficultés de nettoyage (étuvage, ultrasons, traitement sous vide), la pollution par les résidus de monomères de la résine et de fabrication (cire, scories). D'autre part, le coton phénolique est hygroscopique et tend à se délaminer **[235]**. Hannan **[99]** confirme ces observations et a établi que la prise de masse par humidité pouvait être proche de celle par absorption d'huile.

Tous ces problèmes soulevés n'ont pas empêché la large diffusion de ce matériau dans les applications spatiales [4, 5, 8, 11, 17, 26, 28, 67, 87-89, 91, 101, 134, 140, 142, 149, 200, 234, 235].

Schulien en 1973 **[200]** utilise une cage phénolique et des réservoirs statiques en nylon Nylasint. Le process est original. Le lubrifiant est centrifugé des réservoirs (dynamic lubrication nut sur la Figure 5-4 a) et "conduit" vers la cage. Des orifices au niveau des logements de billes assurent la lubrification, tandis que l'excès d'huile est récupéré dans d'autres réservoirs (inboard et outboard reservoirs de la Figure 5-4 b). Ces derniers assurent d'après l'auteur la lubrification par évaporation - condensation.



Figure 5-4. : (a) schéma d'un mécanisme avec cage en résine phénolique, (b) agrandissement du système de lubrification [200]

Granzow [91] estime que le coton phénolique imprégné est une source faible de lubrifiant mais que ce dernier est amené très près du contact. Baxter *et al*, Ward *et al*, ainsi que Granzow [17, 91, 235] soulignent à la fois l'apparition de débris d'usure lorsqu'une charge est appliquée et l'instabilité de la cage. Ces débris provoquent une obturation des pores et donc un ralentissement dans l'alimentation en lubrifiant du contact.

Selon Ahlborn *et al.* **[5]**, les réservoirs et cages doivent posséder un rapport supérieur à 0,2. Les auteurs ne précisent cependant pas si ce "view factor" est un rapport dimensionnel ou bien un rapport entre le taux d'imprégnation de la cage et du réservoir statique. Il montre en outre par des pesées que seuls 30 % de l'huile intégrée à la cage sont réellement disponibles. L'objectif est selon lui une régulation entre l'épaisseur du film de fluide et le lubrifiant stocké dans la cage.

Bertrand et *al.* **[26]** ne constatent pas de réaction chimique entre la cage et le lubrifiant après analyse en infrarouge. L'échange et la circulation entre l'huile et les parties métalliques se produit essentiellement avec l'huile située à la surface.

Dans le cas du cyclopentane ramifié, Gill *et al.* **[87]** observent un assèchement des billes et des cages. Ce phénomène apparaît en l'absence de labyrinthes et/ou de scellement. L'huile n'est pas dégradée alors que la cage de résine phénolique forme des débris d'usure.

Enfin Glassow **[88]** précise que ce matériau, malgré la faible quantité de lubrifiant qu'il emmagasine, est aussi bien employé pour des cages de roulements tournant à une centaine de tours par minute que dans les roues inertielles où la vitesse de rotation dépasse le millier de tours par minute.

<u>Le nylon</u>

Ce produit a été le premier substitut des résines phénoliques **[15, 20, 99, 192]**. Son pouvoir de rétention est plus grand mais il n'offre pas un bon contrôle de la porosité. Baumgartner **[15]** a conservé le nylon en raison de sa bonne aptitude à l'imprégnation, de sa faible densité et de sa facilité d'usinage par enlèvement de matière. Une seule société en assurait la fabrication. Dans son étude, Roberts a tenté de mettre en évidence la circulation du fluide dans le milieu poreux **[192]**. Le phénomène a été masqué par un problème de diffusion. Nous y reviendrons plus en détail lors de la description du fonctionnement des cages poreuses.

Rockhower **[193]** a utilisé le nylon dans un système original sans cage, et où les billes possédent deux diamètres distincts, pour des vitesses testées de 24000 et 48000 tr/mn. La lubrification fonctionnait mais la stabilité dynamique était plus difficile à maintenir. Ce système nous permet d'ailleurs d'évaluer l'importance du mouillage dans le phénomène d'alimentation du contact. Le passage du fluide sur les pistes et les billes se fait par l'intermédiaire des billes de faible diamètre. Cependant, l'auteur ne précise pas comment ces billes-là sont entraînées en rotation.



Figure 5-5. : système de lubrification d'un roulement à billes, sans cage, avec deux diamètres de billes et utilisation d'un matériau poreux nylon [193]

Le nylon a été également utilisé dans une roue inertielle **[218]** comme le montre le schéma Figure 5-6. Le lubrifiant est expulsé du réservoir par effet Marangoni. Il n'a jamais été nécessaire de solliciter le réservoir. Son efficacité n'a donc jamais été mise en défaut ni vérifiée. La nature exacte du nylon utilisé n'est pas précisée.



expulsée par effet Marangoni [218]

Glassow **[89]** utilise ce matériau comme réservoir statique, près des billes, l'huile allant de la structure poreuse vers les éléments roulants par migration en raison du caractère mouillant du lubrifiant fluide.

Enfin, Allen [6] a évalué le comportement d'un système optique dont le roulement possédait une cage en nylon. Les logements des billes étaient de forme conique. La cage pouvait stocker un quart de son poids en lubrifiant. D'autre part, un réservoir statique sacrificiel maintenait par évaporation de l'huile, une pression de vapeur lubrifiante constante. Il s'est avéré qu'après plusieurs mois d'interruption, la remise en route du moteur entraînait un bruit important qui s'estompait après quelques heures de fonctionnement. Ce phénomène était dû à un surplus de fluide qui s'accumulait par action de la gravité au niveau de la cage et déclenchait une instabilité de celle-ci. L'auteur reconnaissait qu'il ne maîtrisait pas la quantité de lubrifiant libérée.

Le polyimide

Ce matériau a fait son apparition dans les cages poreuses en 1973 **[151]**. L'objectif était de résoudre le défaut majeur des milieux poreux : le contrôle de la porosité. La technique retenue a permis d'élaborer des produits à pores monodisperses centrés sur 1 μ m. Le graphe ci-après montre un comparatif des profils de porosimétrie pour le coton phénolique, le nylon et le polyimide **[151]**.



Figure 5-7. : comparatif des profils de porosité entre le coton phénolique, le nylon (Nylasint) et le polyimide d'après MacNeill [151]

Voss et Singer [232] ont testé de façon approfondie des cages en polyimide en remplacement de celles en résine phénolique pour des gyroscopes. Les durées de vie et les performances (consommation électrique, tenue aux vibrations) étaient de 50 % plus importantes que celles de l'ancien matériau. Les échecs rencontrés étaient liés soit à des

traitements de surface inadaptés, soit à un défaut de précharge du roulement au moment du montage, soit à un défaut de porosité du matériau.

Kissel et *al.* **[140]** ont établi un comparatif des performances du polyimide par rapport à la résine phénolique en lubrifiaction sèche et lubrifiée. A charge croissante, les polyimides se dégradent de façon assez importante en l'absence de fluide avec génération de débris (comparables à une poudre moulue), mais la chimie du matériau n'est pas altérée. Les Figures 5-8 a et b indiquent que le coefficient de frottement du polyimide reste inférieur à celui obtenu avec les matériaux classiques, notamment la résine phénolique. En utilisant des huiles (viscosité de 0,01 à 0,52 Pa.s), le coefficient de frottement du polyimide croît avec la viscosité tandis que celui de la résine phénolique reste constant.



Figure 5-8. : caractéristiques tribologiques d'un polyimide d'après Kissel [140] (a) coefficient de frottement en fonction de la charge normale (b) coefficient de frottement en fonction de la viscosité

Prat et *al.* **[184]** ont analysé par spectrométrie de masse les espèces chimiques dégazées lors du fonctionnement de roulements à billes (acier 440C, 10 billes, 2000 tr/mn, charge de 20 N) avec des cages de polyimide imprégnées de cyclopentane ramifié et de différents perfluoropolyalkyléthers, et évalué leur durée de vie. Les cages ne sont pas dégradées. En revanche, les huiles fluorés se dégradent davantage que le cyclopentane ramifié. Ce dernier permet d'atteindre des durées de vie plus importantes (près de 800 heures).

On retrouve ce matériau comme cage d'un roulement pour un système de réglage d'antenne présenté par Powers **[180]**, couplées avec un réservoir statique de polyuréthane. Après test accéléré, l'ensemble formé des bagues, des billes et des cages s'est alourdi par absorption de lubrifiant alors que le réservoir statique a perdu du fluide.

Le polyuréthane

Le polyuréthane n 'a pas été l'objet d'un grand développement bien qu'il réponde bien au cahier des charges décrit au I-1 de ce chapitre. Il possède notamment une grande porosité (jusqu'à 60 % en volume) et le contrôle complet de celle-ci. Ses deux principaux défauts sont sa souplesse, impliquant l'emploi d'un cadre rigide, et des difficultés pour usiner la cage aux cotes précises. Nous présentons ci-dessous une illustration d'un cage de polyuréthane **[46, 47, 88]**.



Figure 5-9. : cages poreuses en polyuréthane avec leurs cadres rigides [46, 47]

Le polyuréthane a été l'objet d'une étude complète par Christy *et al.* **[46, 47]**. Lors d'essais sur des roulements, sa tenue aux vibrations était bonne (jusqu'à 12 g de 20 à 2000 Hz, avec des vitesses de rotation de 60 à 3600 tr/mn). Le coefficient de frottement était 10 % supérieur à celui obtenu avec du coton phénolique (avec une huile Apiezon C). Ce résultat était sans doute lié à la nature du polymère. Sa souplesse, en raison de la géométrie des surfaces (sphère - plan), a provoqué une surface de contact plus importante que celle rencontrée avec des matériaux classiques plus rigides. Les bruits obtenus avec la résine phénolique et le polyuréthane étaient identiques. Un contact prolongé du polymère avec l'huile (400 h, à différentes températures) ne modifiait pas sa chimie. Les tests d'usure ont montré une usure moindre du polyuréthane par rapport à ses concurrents (aluminium, bronze, résine phénolique ou polyimide). Lors des essais de transfert et de circulation d'huile, il s'avère là encore que seuls 70 % du lubrifiant présent sont accessibles. Le coefficient de frottement demeure identique voire 20 % inférieur à celui des résines phénoliques (vitesses de rotation de 45 à 150 tr/mn) comme le montrent les Figures 5-10 a et b **[47]**.



Figure 5-10. : caractéristiques tribologiques d'un polyuréthane [47] (a) coefficient de frottement en fonction de la charge normale (teneur en huile maximale) (b) coefficient de frottement en fonction de la charge normale (teneur en huile minimale)

Glassow [88] a comparé le polyuréthane à la résine phénolique comme cage dans une roue inertielle. Il se forme avec la mousse de polyuréthane imprégnée un film de lubrifiant d'environ 230 μ m, contre 50 μ m avec la résine phénolique. Le coefficient de frottement est alors double à la plus grande des vitesses de rotation testées. Cependant, la grande durée de vie ainsi permise avec le polyuréthane lui a permis d'être sélectionné pour le satellite Pioneer Venus. Il a également été employé comme réservoir statique dans deux mécanismes et permet d'emmagasiner une très grande quantité de lubrifiant [31, 180].

Cas particulier d'un polyéthylène

Il s'agit d'une cage élaborée de façon originale, à partir de polyéthylène et d'huile (huile minérale 610 SUS). L'idée est de s'affranchir de la phase difficile de l'imprégnation. Jamison et *al.* [117] mélangent une poudre de polyéthylène et l'huile. La cage est formée par moulage. Un traitement thermique permet de consolider le réseau solide du polymère (frittage). Le milieu poreux obtenu contient 80 % en poids de lubrifiant. Le matériau joue simultanément le rôle de réservoir de lubrifiant et de "scellement du mécanisme". Le diamètre des pores est de 0,1 μ m. Cependant, ce prototype libère une quantité importante de fluide (débit de 5 à 50 mg/heure/cm² d'aire de contact) et ne semble pas se réimprégner. Il n'y a donc pas création d'une circulation de lubrifiant entre le milieu poreux et les parties métalliques mais une surabondance de lubrifiant qui peut provoquer une augmentation du couple.

b- Métaux et alliages

Parmi les matériaux frittés cités dans cette catégorie, Loomis en 1965 **[150]** propose le bronze (notamment employé dans les paliers poreux), l'aluminium et l'acier, l'acier à faible teneur en carbone. Les résultats obtenus pour les cages sont assez médiocres, surtout dans les deux premiers cas. Les tests préliminaires d'usure en lubrification sèche ont conduit à la génération de débris **[47, 122]**.

Peu d'informations sont disponibles pour ce qui concerne les aciers poreux, en dehors du fait qu'ils sont réalisables. Antsyferov et *al.* [9] ont analysé le comportement tribologique sans lubrifiant et sous charge (0,25 à 4,20 MPa) d'un tel matériau avec un appareil pion - disque. Les débris formés sont constitués d'oxydes, Fe_2O_3 essentiellement. Les coefficients de frottement les plus faibles sont obtenus pour des porosités volumiques de 10 à 20 % et avec des charges élevées. Plus les pores sont importants, et plus le coefficient de frottement croît.

Neumann et *al.* **[171]**, Becker et *al.* **[19]** ont élaboré un acier inox 316L poreux. La taille des pores est centrée sur 5 et 20 µm respectivement. Le produit est destiné à la filtration.

Moshkov *et al.* [168] ont étudié le comportement de différents aciers poreux pour des paliers en les imprégnant d'une huile de nature non précisée. Les aciers se différencient par la nature des additifs. La porosité était de l'ordre de 25%. Les grains de matière ont une taille comprise entre 105 et 150 μ m. Les surfaces non fonctionnelles des matériaux poreux sont traitées avec une laque polymérique limitant les fuites de lubrifiant. L'acier non additivé conduit à un coefficient de frottement un peu élevé (0,08 contre 0,07-0,08 en lubrifié) et une température de fonctionnement supérieure à 70°C. Les analyses métallographiques, obtenues en imprégnant la structure poreuse d'une résine durcissante, montrent que les pores de surfaces sont fermés en raison de la déformation plastique des grains d'acier et implique un fonctionnement en auto lubrification. Les aciers additivés ont des coefficients de frottement proches de 0,07 et des températures de fonctionnement entre 60 et 65°C. Les pores de surfaces demeurent davantage ouverts qu'avec l'acier seul. L'analyse structurale fait apparaître une structure de perlite avec inclusion des additifs aux joints de grains. En l'absence d'analyse

physico-chimique, le maintien d'une porosité de surface est peut-être dû à cette perlite. Les faibles coefficients de frottement sont assurés par le caractère auto lubrifiant des matériaux et une circulation d'huile par les pores observée durant les tests.

c- Céramiques

Peu de céramiques ont été développées pour la fabrication de cages poreuses : le carbure de silicium SiC et le nitrure de silicium Si_3N_4 . Ces deux produits ne favorisent pas la dégradation des perfluoropolyalkyléthers décrite au Chapitre 3.

Le Si₃N₄ a été étudié à l'aide d'une machine pion-disque par Price et Roberts **[185]** et Takadoum **[220]**. Les essais sur des cages poreuses ont été tentés mais le lubrifiant était du MoS_2 projeté. Les résultats tribologiques sont décevants en raison de la faible adhérence du film de MoS_2 . D'autres analyses conduites par l'équipe de Sharivker **[203]** ont montré des faibles coefficients de frottement pour des densités relatives de 0,80 à 0,90 et pour des charges de 6 à 12 MPa. Le frottement est d'autant plus élevé que la teneur en huile est importante. Terpsta *et al.* **[221]** ont présenté une voie de fabrication potentielle du Si₃N₄ avec des pores de diamètres compris entre 0,1 et 1 µm, mais là encore à des fins de filtration pour des températures élevées.

Price et Roberts **[185]** ont également étudié le SiC avec un revêtement de MoS_2 . Les résultats sont les mêmes qu'avec le nitrure de silicium. Il est cependant regrettable que les expériences n'aient pas été conduites avec un lubrifiant fluide. Nous sommes en effet face à une porosité de même structure que la résine phénolique. Il eût été intéressant d'imprégner une cage céramique en SiC selon la procédure suivie pour la résine phénolique et de comparer son comportement dans un roulement par rapport au polymère, notamment l'aptitude à alimenter le contact.

Le SiC a été utilisé comme palier, avec une porosité volumique de 7,5 % [61]. Les pores avaient un diamètre de 70 μ m. Pour des vitesses de rotation d'arbre de 3000 tr/mn, sous des charges radiales de 1 à 12,5 MPa, la consommation électrique du moteur et l'usure des matériaux sont meilleures qu'avec des matériaux conventionnels. Il existe néanmoins une période d'adaptation pour la température et la consommation d'énergie.

Jimbo et Hironaka **[119]** ont étudié le comportement du SiC poreux lubrifié avec un PFPE sous une charge normale de 9,8 N, en glissement pur. Le coefficient de frottement reste constant, aux alentours de 0,2.



Figure 5-11. : coefficient de frottement du SiC à différentes vitesses en fonction de la distance de glissement [119]

d- Choix des matériaux retenus

Parmi les matériaux, certains ne sont plus utilisés et/ou plus fabriqués, comme le Nylasint. Le SiC n'est disponible que dans un grade de porosité surfacique qui ne correspond pas nécessairement à nos applications. Ces deux matériaux ont donc été exclus de l'étude.

Les choix reposent sur deux critères. D'une part les produits doivent être représentatifs de ce qui est effectivement employé pour des applications spatiales. Les résines phénoliques et le polyimide ont donc été sélectionnés puisque les plus usités.

D'autre part, il nous apparaissait intéressant et utile d'évaluer d'autres alternatives comme l'acier et le nitrure de silicium poreux. Ces matériaux ont une structure frittée, employée avec succès dans les paliers poreux auto-lubrifiants [164, 158, 159, 227]. Leurs caractéristiques physiques modèles serviront à mieux comprendre les phénomènes en jeu dans l'alimentation en fluide lubrifiant.

4-Caractérisation des structures poreuses sélectionnées

a -Morphologie des structures poreuses

<u>Microscopie optique</u>

Les photographies obtenues sous loupe binoculaire (grossissement x40) font clairement apparaître la structure laminée des résines phénoliques (base papier et tissu, Figures 5-12 a et b). La trame de tissu est nettement visible sur la résine phénolique base tissu. Ces clichés ont été réalisés avec des pièces non nettoyées.

Pour le polyimide (Figure 5-12 c), il est très difficile de discerner les pores ou l'aspect poreux, comme pour la céramique (Figure 5-12 d) ou l'acier (Figure 5-12 e). Ce matériau semble massif de prime abord. L'échantillon étant imprégné, la chaleur dégagée par l'éclairage a causé un ressuage du lubrifiant, mettant en évidence l'existence d'un volume poreux.

La structure du Si_3N_4 et de l'acier 316L poreux est bien celle d'un fritté. Les pores de l'acier sont presque visibles. Ceux de la céramique le sont un peu moins.



(a) résine phénolique base papier (PPH)



(c) polyimide poreux (PI)

(e) acier 316L poreux



(b) résine phénolique base tissu (TPH)



(d) nitrure de silicium poreux (nitrure)

Figures 5-12. : Microscopie optique des structures poreuses (loupe binoculaire grossissement : x 40)

Microscopie électronique à balayage

Seuls les clichés à grossissement x500 sont présentés dans ce manuscrit par souci de concision. De plus, en raison de la structure poreuse, des problèmes de profondeur de champ surviennent lors de la réalisation de clichés à de plus forts grossissements.

Les résines phénoliques

Les échantillons ayant servi aux observations étaient des pions de diamètre et hauteur 10 mm.

Le papier phénolique laisse apparaître en surface une juxtaposition de grains de tailles variées (Figure 5-13 a). De nombreuses fissures entre les grains et dans un même grain sont présentes. Ces fissures n'ont aucune forme particulière et peuvent s'étendre sur plus de 200 μ m de longueur et 10 μ m de largeur. Il n'est pas possible d'en déterminer la profondeur bien que, dans un cas, la porosité semble fermée, ni de distinguer la matrice papier de la résine polymérique.

L'observation du tissu phénolique a montré de grandes différences par rapport à son homologue papier (Figure 5-13 b). Nous retrouvons cette structure de "grains". Ces derniers apparaissent cependant plus jointifs; la trame de tissu est nettement visible. Les fissures observées sont du même ordre de grandeur que les précédentes et sont localisées dans le voisinage immédiat des fibres textiles. Mais deux cas de figure se présentent pour les fibres coton :

- la coupure par l'outil lors de l'usinage est franche
- la fibre arrachée du massif laisse une cavité jusqu'à 100 μ m de diamètre. Le relief est particulièrement chaotique sur les bords du pore ainsi créé.

D'autres fissures sont localisées au niveau de l'émergence du tissu. Elles ont une centaine de micromètres de longueur et quelques micromètres de large.

La porosité des résines phénoliques se situe donc à trois niveaux :

- les fissures des défauts de délaminage de la structure papier ou tissu. Ces fissures sont une source de fragilité du matériau car rien ne les empêche de s'étendre.
- des pores causés par l'arrachage des fibres textiles où le lubrifiant fluide pourra être emmagasiné. A l'endroit où ces fibres sont arrachées, la matrice de résine est fragilisée et des particules des polymère peuvent se détacher. Ces particules peuvent ensuite se retrouver sur les pistes des roulements. La porosité se situe essentiellement en surface

- des pores liés à la structure du papier ou du textile et que la résine n'a pas rempli lors de la fabrication du matériau. Cette porosité est soit à la surface soit dans le volume, mais les pores ne communiquent pas entre eux.

Le polyimide

La visualisation a été conduite sur un échantillon dont les faces avaient été rectifiées. Il était imprégné à l'origine de cyclopentane ramifié. Il a été nettoyé à l'aide d'un extracteur de Soxhlet avec de l'hexane. La pièce a été coupée en deux moitiés avec une scie sur environ 2 mm. Puis elle a été brisée pour réaliser une fracture laissant apparaître la structure interne.

Le cliché de la face externe rectifiée (Figure 5-13 c) montre un aspect granulaire avec des plaques recouvrant des zones de plusieurs dizaines de micromètres carrés. L'aspect demeure homogène et la porosité inter granulaire est nettement visible. Ces plaques correspondent à de la matière étalée lors du passage de l'outil pendant l'usinage. Les pores semblent alors bouchés à ces niveaux. Ce relief se retrouve de façon plus critique sur la zone

ayant subi le passage de la scie lors de la découpe. Tous les pores de la zone sont colmatés avec un matage de la matière (non représentée).

L'observation de la fracture (Figure 5-13 d) montre une structure granulaire frittée très régulière. Les plus gros grains de matière ont un diamètre d'environ 10 µm. La porosité intergranulaire est bien plus visible que dans le cas de la face rectifiée.

*Le nitrure de silicium Si*₃*N*₄ *poreux*

La visualisation a été faite sur un échantillon fourni par le fabricant (Figure 5-13 e). La structure observable est proche de celle rencontrée avec la résine phénolique base tissu, exceptions faites des fissures et de la structure laminaire. On note la présence de pores macroscopiques (diamètre d'environ 100 µm) répartis de façon homogène à la surface. Le fond des pores semble obstrué. Cependant, à la surface comme au fond des pores, la structure n'est pas densifiée et on note une porosité inter granulaire à plus petite échelle.

L'acier 316L poreux

La pièce observée a été nettoyée avec un extracteur de Soxhlet et de l'éthanol. La structure apparaît clairement homogène et isotrope. Le nombre et la taille ($\geq 20 \,\mu$ m) des pores sont élevés (Figure 5-13 f).

Une vue plongeante dans l'un des pores a laissé voir une communication avec d'autres. Les grains d'acier en surface n'ont pas une forme aussi sphérique que le polyimide. Il est fortement probable que les grains d'acier dans le massif présentent la même irrégularité.



(a) résine phénolique base papier (PPH)



(c) polyimide poreux (face rectifiée) (PI)



(e) nitrure de silicium poreux



(b) résine phénolique base tissu (TPH)



(d) polyimide poreux (PI) (fracture)



(f) acier 316L poreux



b- Caractérisations de la porosité

Dans le cas de l'utilisation d'une cage ou d'un réservoir poreux, il est important de pouvoir disposer d'une quantité de lubrifiant quand le besoin s'en fait sentir. Ce lubrifiant est stocké dans le volume libre de la cage ou du réservoir. Pour une forme géométrique extérieure donnée de la pièce, une fraction du volume total peut être occupé par la phase liquide constituée par le lubrifiant. Cette fraction représente la porosité volumique Φ_V .

Porosité volumique

Soit V_{tot} le volume total d'une pièce poreuse, de porosité volumique Φ_V . Ce volume est formé par la somme du volume occupé par le réseau solide V_{mat} et de celui des pores V_{pore} . Pour une structure non imprégnée et supposée parfaitement "propre", la masse m_{mat} de la pièce entière, pour un matériau de masse volumique ρ_{mat} , il vient alors :

$$V_{tot} = \frac{m_{mat}}{\rho_{mat}} + V_{pore}$$
 (5-13)

De plus, comme nous l'avons écrit, le volume des pores représente une fraction du volume total : $V_{pores}=\Phi_V.V_{tot}$

D'où $V_{tot} = \frac{m_{mat}}{\rho_{mat}} + \Phi_V . V_{tot}$

La porosité volumique s'écrit alors :

(porosité volumique)
$$\equiv \Phi_{v} = 1 - \frac{m_{mat}}{\rho_{mat} \cdot V_{tot}}$$
 (5-14)

Dans le cas de géométries simples, il suffit donc de déterminer V_{tot} et de peser les pièces. A l'aide de la masse volumique du matériau massif, on peut accéder à Φ_V .

Cependant, certaines corrections doivent être apportées. En effet, la nature des matériaux poreux varie, au même titre que le procédé de fabrication et d'usinage. L'état de surface peut présenter des variations importantes. Si nous nous en tenons à de simples mesures dimensionnelles macroscopiques et des pesées, nous surévaluons le volume libre. Comme nous l'avons déjà signalé et comme régulièrement rappelé dans la littérature, les résines phénoliques ont une porosité extrêmement faible et principalement surfacique. Ainsi, le volume situé entre le niveau moyen et le niveau maximum des aspérités, et celles-ci ne peut pas être assimilé à de la porosité (Figure 5-14). Il convient alors de retrancher ce volume au volume total déterminé à partir des dimensions macroscopiques de l'objet.



Figure 5-14. : relevé de rugosité de surface d'une pièce poreuse

Pour chaque matériau, des relevés sont réalisés à l'aide d'un rugosimètre optique. Le niveau moyen est déterminé par traitement des données. La surface libre comprise entre les niveaux moyen et maximum et les aspérités, ainsi que la surface de matière des aspérités sont évaluées. Après intégration, le volume libre et le volume de matière sont respectivement déterminés pour les différents matériaux considérés dans notre étude. Ce volume correctif de surface V_{CS} et la masse de matière ("supplémentaire") de surface ρ_{mat} . V_{MS} situés au-dessus du niveau moyen doivent être respectivement déduits à la fois du volume total V_{tot} et de la masse totale m_{mat} de la pièce.

L'expression de la porosité volumique corrigée devient la suivante :

(porosité volumique corrigée)
$$\equiv \Phi_{VC} = 1 - \frac{m_{mat} - \rho_{mat} \cdot V_{MS}}{\rho_{mat} \cdot (V_{tot} - V_{CS})}$$
 (5-15)

D'après les relevés effectués, ces termes correctifs sont minimes. Leur incidence sur la valeur de la porosité pourrait en effet être négligeable lorsque celle-ci est élevée (cas du polyimide, du Si_3N_4 et de l'acier 316L). Cela représente en revanche une part conséquente dans le cas des résines phénoliques comme l'indiquent les valeurs rassemblées dans le Tableau 5-1 en raison de la faible porosité volumique de ces matériaux.

La détermination directe de la porosité volumique s'appuie sur différentes techniques de mesure **[43]** : porosimétrie au mercure, adsorption-condensatoin des gaz ou vapeurs, thermoporométrie, etc ...

La plus usuelle, bien que parfois controversée, demeure la première citée. Notre objectif est de caractériser et d'obtenir plus un ordre de grandeur qu'une valeur précise du rayon des pores. Le principe de la porosimétrie au mercure repose sur les phénomènes de mouillage et de capillarité, décrits au I-2 de ce chapitre. Lorsqu'un capillaire est mis en contact avec la surface d'un liquide non mouillant, le fluide tend à rester à l'extérieur du tube. Afin de faire entrer le liquide dans le capillaire, il faut exercer une pression afin de vaincre celle due à la courbure de la surface du fluide dans le pore (Figure 5-15). C'est le cas du mercure ($\gamma_{LV}=480.10^{-3}$ N.m⁻¹, angle de mouillage $\theta = 141,3^{\circ}$).



Figure 5-15. : principe de l'infiltration du mercure dans un pore cylindrique

D'après la loi de Washburn **[236]**, la surpression ΔP doit vérifier : $\Delta P = -\frac{2.\gamma_{LV}.\cos\theta}{r_{pore}}$. γ_{LV} et θ

sont connus pour le mercure. La pression exercée est mesurée et est couplée à la mesure de volume infiltré. Cela permet donc de déterminer le rayon de pore moyen. Cette détermination est faite dans l'hypothèse simplificatrice de pores cylindriques.

Les mesures ont été conduites à l'aide d'un appareil Macropores Unit (pour les pores d'un diamètre supérieur à 70 μ m) et d'un Porosimeter 2000 (pour les pores d'un diamètre supérieur à 2,5 nm). L'objectif des mesures était de compléter les observations conduites au MEB. En effet, dans le cas du Si₃N₄ et du polyimide, la porosité inter granulaire était difficilement mesurable. D'autre part, la littérature mentionne souvent l'intervention des effets capillaires tant pour la rétention de fluide dans une structure poreuse que pour sa libération. Or, il n'est pas possible de "chiffrer", même de façon grossière, ce pouvoir de rétention si le rayon des pores n'est pas déterminé. Les histogrammes des mesures réalisées sont rassemblés sur la Figure 5-16. Les valeurs moyennes des rayons de pore sont données dans le Tableau 5-1.



Figure 5-16. : Résultats de porosimétrie au mercure des matériaux poreux

Nous pouvons faire trois constats :

- le volume relatif infiltré est faible dans le cas des résines phénoliques (quelques mm³.g⁻¹). Il s'agit donc bien de structure faiblement poreuse, ou à porosité non accessible. Le volume libre est de l'ordre de près de 20 mm³.g⁻¹ pour les autres matériaux.

- la distribution des pores des résines phénoliques n'est pas régulière. Elle est moins monodisperse qu'avec le polyimide, l'acier et dans une moindre mesure le Si_3N_4 .

- la distribution de pores des trois autres matériaux (acier, nitrure de silicium et polyimide poreux) est monodisperse. Cela permettra un meilleur contrôle de l'imprégnation et simplifiera le choix d'un rayon de pore moyen qui caractérisera chacun d'eux.

<u>Perméabilité</u>

Ce paramètre a une importance cruciale lorsque des échanges de lubrifiant se produisent entre la cage poreuse et les éléments roulants. La mesure expérimentale de la perméabilité n'a été réalisée. En effet, celle-ci est généralement faite avec de l'air ou de l'eau, rarement avec les lubrifiants considérés dans le cadre de l'étude qui nous concerne. Il s'agit de mesurer le débit d'un fluide donné au travers d'une structure poreuse de longueur déterminée sous l'action d'un gradient de pression. La perméabilité d'une structure poreuse a donc la dimension d'une surface. Cependant, il en existe une expression empirique, exprimée en m². Il s'agit de la relation de Kozeny-Carman [18] :

(perméabilité)
$$\equiv K = c_0 \cdot \frac{\Phi_V^3}{(1 - \Phi_V^2) \cdot M_s^2}$$
 (5-16)

c₀ est un facteur de forme des pores (égal à 1/5 pour des pores sphériques), Φ_V la porosité, M_s la surface spécifique de la structure poreuse. Considérons en première approximation que la structure est constituée de pores sphériques. M_s se définit comme le rapport de la surface des pores A_{pore} par le volume global V_{tot} de l'échantillon, de porosité Φ_V. L'objectif est de parvenir à l'exprimer à l'aide des paramètres du milieu poreux. Les pores sont supposés tous identiques et de rayon r_{pore}. Le nombre de pores N_{pores} existant dans ce volume est alors définit par : N_{V,pore} = $\frac{\Phi_V V_{tot}}{\frac{4}{3} . \pi . r_{pore}^3}$. Soit la surface des pores. Il vient donc : A_{pore} = N_{V,pore}.4.π.r_{pore}². Donc, on

obtient : $M_{S} = \frac{S_{tot}}{V_{tot}} = \frac{N_{V,pore} \cdot A_{pore}}{V_{tot}} = \frac{\Phi_{V} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{pore}^{2}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{pore}^{3}}$. Il vient alors :

$$M_{\rm S} = \frac{3.\Phi_{\rm V}}{r_{\rm pore}}$$
(5-17)

En reprenant l'expression de la loi empirique de Kozeny-Carman, il vient :

$$K = \frac{c_0 \cdot \Phi_V \cdot r_{pore}^2}{9 \cdot (1 - \Phi_V)^2}$$
(5-18)

Nous avons rassemblé dans le Tableau 5-1 les caractéristiques des différents matériaux à partir des échantillons utilisés au cours des expériences.

matériau	papier phénolique	tissu phénolique	polyimide	Si ₃ N ₄ poreux	acier 316L poreux
masse volumique ρ_{mat} (g.cm ⁻³)	1,30	1,30	$1,\!48^{*}$	3,20	7,98
porosité volumique Φ_{V} .(%)	3,14	0,92	23,15	25,70	36,57
volume de matière de surface V_{ms} (cm ³)	0,0004	0,0007	0,0006	0,0017	0,0054
volume correctif de surface V_{CS} (cm ³)	0,0050	0,0060	0,0061	0,0056	0,0287
porosité volumique corrigée $\Phi_{ m VC}\left(\% ight)$	2,67	0,35	22,89	24,93	35,72
rayon de pore minimum r _{pore min} (μm)	0,03	0,01	0,55	0,01	0,04
rayon de pore maximum r _{pore max} (μm)	6,24	0,03	0,03	0,33	9,43
rayon de pore moyen r _{pore moyen} (μm)	3,90	0,02	0,50	0,17	7,40
perméabilité K (m ²)	1,13.10 ^{-14***}	3,75.10 ^{-18***}	2,14.10 ⁻¹⁵	2,84.10 ⁻¹⁶	$1,05.10^{-12}$ $(3,8.10^{-12})^{**}$

 Tableau 5-1 : caractéristiques des structures poreuses

 st valeur déterminée au LMC par immersion d'un échantillon dans de l'hexane

*** valeur donnée par le fabricant

^{*} valeur de la perméabilité dans l'hypothèse d'une porosité ouverte

Pour les résines phénoliques, la structure est globalement formée d'un enroulement alterné de résine et de papier (ou tissu). Le coefficient c₀ de l'équation de Kozeny-Carman est donc totalement différent de 1/5 pour ce matériau. Cependant, il convient de rester extrêmement prudent vis à vis de la perméabilité des résines phénoliques. En effet, la porosité est essentiellement surfacique comme nous le soupçonnons et cela l'est répété dans la littérature. La perméabilité K, telle qu'elle est définie dans la loi de Kozeny-Carman, n'a plus la moindre signification puisque les pores ne communiquent pas entre eux. Aucun flux ne pourra traverser la structure **[40]** et la perméabilité des résines phénoliques devrait en toute rigueur être prise comme égale à zéro. Nous avons néanmoins calculé sa valeur à l'aide de l'expression précédemment déterminée afin d'obtenir un ordre de grandeur. La porosité a été supposée ouverte et le rayon moyen des pores est celui donné par la porosimétrie au mercure.

En revanche, on constate un bon accord entre la valeur commerciale de la perméabilité et celle donnée par l'approche de Kozeny-Carman pour l'acier 316L poreux. Cela conforte notre choix de détermination de la perméabilité. De plus, le nitrure de silicium et le polyimide poreux ayant une structure analogue à l'acier, les valeurs de perméabilité calculées sont donc certainement proches de celles réelles.

II- Imprégnation des structures poreuses

1- Modèles d'imprégnation

La capillarité constitue le moteur de l'imprégnation des cages poreuses par infiltration du réseau des pores **[222]**. En général, le phénomène se sépare en deux phases : une montée capillaire assez rapide puis une lente "diffusion" **[23, 25, 26]**.

L'imprégnation du milieu poreux et le ressuage du fluide ne sont possibles que si le lubrifiant mouille à la fois le matériau constitutif du réservoir et le substrat. En nous appuyant sur la théorie de Zisman **[120]**, nous avons donc : γ_{LV} (lubrifiant) $<\gamma_c$ (matériau poreux). Cet aspect n'a jamais été souligné dans les différents articles que nous avons consultés, en raison des valeurs extrêmement faibles de la tension de surface critique des huiles utilisées dans le domaine spatial **[182, 214]**. Pourtant, si le fluide mouille mieux le matériau constituant le milieu poreux que le métal, le film lubrifiant se formera moins facilement sur les pistes et les billes. Deux modèles sont examinés ci-dessous.

a- Modèle classique

Shatov et *al.* **[205]** ont tenté d'établir la cinétique d'imprégnation d'un milieu poreux modèle. Ce dernier est constitué de larges pores de formes cylindriques de rayon connectés entre eux par d'autres capillaires de rayon plus faible. Ceux-ci ont une densité γ par unité de longueur des grands capillaires



Figure 5-17. : modèle de porosité d'après Shatov [205]

Les notations des auteurs sont les suivantes :

 $H \equiv$ (longueur des larges capillaires remplie par le fluide), fonction du temps t,

 $h \equiv$ (position d'un capillaire de grand rayon)

 $l \equiv$ (longueur remplie d'un petit capillaire située à la position h), fonction du temps t et de la position h)

 $y \equiv$ (longueur totale des grands capillaires pour tous les petits capillaires remplis)

 r_{pore} , $R_{pore} \equiv$ (rayons respectifs des petits et des grands pores)

 $t_h \equiv$ (temps nécessaire pour le remplissage de h=H).

La vitesse de remplissage des petits capillaires exprime le fait que le gradient de pression généré par la tension de surface est freiné par les forces visqueuses. La cinétique de remplissage des larges capillaires se fait exactement de la même façon et tient compte du débit de fuite dû aux petits capillaires. Les conditions d'applications sont $r_{pore} << R_{pore}$ et un volume occupé par les grands capillaires très supérieur à celui de rayon r_{pore} . La combinaison de ces deux équations conduit à la cinétique suivante :

$$\left(\frac{\mathrm{dH}}{\mathrm{dt}}\right) = \frac{\gamma_{\mathrm{LV}} \cdot R_{\mathrm{pore}} \cdot \cos(\theta)}{4.\eta \cdot \mathrm{H}} - \frac{\sigma \cdot r_{\mathrm{pore}} \cdot \cos(\theta)}{4.\eta} \cdot \gamma \cdot \frac{r_{\mathrm{pore}}^2}{R_{\mathrm{pore}}^2} \cdot \left(\frac{2.\gamma_{\mathrm{LV}} \cdot \cos(\theta)}{4.\eta}\right)^{1/2} \cdot \int_{y}^{\mathrm{H}} \frac{\mathrm{dh}}{\sqrt{t - t_{\mathrm{h}}}}$$
(5-19)

La résolution est nécessairement numérique. De plus, ce modèle, bien que simple, est spécifique lié à la structure poreuse choisie.

b- Approche diffusive

Bertrand [23] a étudié récemment la cinétique de l'absorption d'un lubrifiant et d'eau dans une structure de Nylasint (porosité volumique 25 à 50 %, pores de diamètre 0,3 à 30 μ m). Elle assimile l'absorption à un phénomène de diffusion en trois étapes respectivement l'absorption de surface (rapide), le remplissage des gros pores puis celui des pores plus petits (étapes lentes). Selon sa description, le taux d'imprégnation d'un milieu poreux obéit à la loi :

$$\frac{m_{t}}{m_{sat}} = 1 - \frac{8}{\pi^{2}} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^{2}} \exp\left(-\frac{D.(2i+1)^{2}.\pi^{2}.t}{H^{2}}\right)$$
(5-20)

avec t le temps, m_t est la masse à une date t, m_{sat} est celle à saturation, H est l'épaisseur de l'échantillon, D le coefficient de diffusion (fonction de la porosité, de la perméabilité, de la viscosité et des forces extérieures telles qu'une surpression). Son modèle représente bien ce qui est mesuré pour des coefficients de diffusion D de l'ordre de 4.10^{-4} à 6.10^{-4} cm².s⁻¹ pour les phases les plus rapides. Cependant, cette appellation de "diffusion" est assez impropre.

D'autre part, après discussion avec l'auteur et d'après les travaux de Bear [18], Crank [54] et Phillibert [178] sur les milieux poreux, ce coefficient D a été corrélé avec les caractéristiques des huiles et celles de la cage poreuse. On obtient donc :

(coefficient de "diffusion") = D =
$$\frac{\gamma_{LV} \cdot r_{pore} \cdot \cos(\theta) \cdot K \cdot M_S^2 \cdot (1 - \phi_V)^2}{\eta \cdot \phi_V^3}$$
 (5-21)

Pour des pores sphériques, l'expression de la surface spécifique a déjà été donné pour la détermination de la perméabilité au I-4-b de ce chapitre. Ainsi, pour $\gamma_{LV} = 20.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$, $\eta = 0.25 \text{ Pa.s}$, $\cos(\theta) \approx 1$ (soit un fluide très mouillant), $r_{pore} = 10 \,\mu\text{m}$, $\Phi_V = 20 \,\%$, $M_S = 10^{-5} \text{ m}^{-1}$, il vient : $D \approx 9.2.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} = 9.2.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, proche de la valeur expérimentale donnée par Bertrand *et al.* [23]. Il est donc possible désormais, connaissant les caractéristiques du milieu poreux et du fluide, de déterminer le temps d'imprégnation. Ce modèle ne tient pas compte de la tortuosité du milieu poreux. Plusieurs auteurs [18] pensent qu'elle intervient sous la forme d'un facteur multiplicatif dans l'expression de la perméabilité.

2- Mise en œuvre de l'imprégnation

La plupart des articles consultés font état du nettoyage. La méthode varie d'un auteur à l'autre : immersion dans un solvant (alcool, CFC, ...) ou emploi d'un extracteur de Soxhlet. Dans le cas des résines phénoliques, il est également question d'attaques chimiques par acide afin d'accroître la porosité. Le nettoyage est suivi par la phase de séchage dans une étuve à vide. La température est située entre 95 et 105°C. Cette phase de séchage est comprise entre 12 heures (une nuit) et 24 heures. Aucune des procédures n'est détaillée.

Dans tous les articles et rapports consultés où les cages poreuses interviennent, les auteurs font appel à une imprégnation sous pression réduite (entre 10^3 et 10 Pa, voire moins). La durée de l'immersion est aussi variable : de douze heures (procédure ESA) [222] à cinq jours (industrie), voire deux mois [38]. Le fluide est le plus souvent chaud (60°C environ). Le

surplus d'huile est éliminé par essuyage avec du papier absorbant, soufflage d'air propre et sec ou rinçage avec un solvant (CFC, HCFC 141b, ...).

Les points les plus pertinents pour une imprégnation optimale sont alors :

- quel est l'objectif du nettoyage ? Comment y parvenir ?
 - quel type de séchage choisir ?
 - pourquoi travailler sous pression réduite ? Quelle valeur choisir ?
 - pourquoi travailler avec un fluide chaud ? Quelle température choisir ?
 - comment éliminer le surplus d'huile ? Quelle technique choisir ?
 - comment évaluer l'imprégnation ? Quelle est la précision ?
 - comment stocker les pièces poreuses ?

Nous présentons ci-dessous les choix qui ont été faits pour chacun de ces points. Le détail est proposé dans l'Annexe 2.

Le nettoyage ne se limite pas seulement à nettoyer la surface extérieure des pièces. Le volume intérieur doit être également débarrassé de ses contaminants (résidus de fabrication essentiellement), piégés dans des capillaires de quelques micromètres de rayon. Un extracteur de Soxhlet permet de créer un flux de solvant au travers des échantillons. Les solvants potentiels sont l'hexane ou l'éthanol, compatibles avec tous les matériaux. Le nettoyage dure environ six heures.

Le séchage des pièces poreuse doit permettre d'éliminer toute trace de solvant. L'étuvage est réalisé sous vide primaire à une température supérieure à celle d'ébullition du solvant de nettoyage. Si le matériau constitutif du milieu poreux peut le supporter, il est souhaitable d'envisager de dépasser 100°C afin d'éliminer les traces d'eau. Certains matériaux poreux comme les résines phénoliques ou le Nylon fritté (Nylasint) sont hygroscopiques [23, 25, 26]. Cet aspect n'a pas été étudié dans notre étude. Notre effort s'est porté sur des aspects plus généraux avant de nous atteler à ce problème bien particulier qu'est l'absorption de l'humidité ambiante et son effet sur l'imprégnation en lubrifiant. Aussi, il semble convenable d'imprégner les éprouvettes nettoyées et étuvées juste après la phase d'étuvage.

La température de travail sera nécessairement élevée afin de réduire la viscosité du lubrifiant. Notre objectif est de faire entrer le fluide dans des capillaires dont le rayon est de l'ordre du micromètre. Ce phénomène est dû à la pression capillaire (ou osmotique, la même qui permet à la sève de monter dans les tiges des plantes). La vitesse U de progression du fluide dans un capillaire de longueur L sous l'action de cette dépression capillaire ΔP , est schématiquement donnée par la loi de Hägen-Poiseuille :

$$U = \frac{\Delta P.r_{pore}^2}{8.\eta.L}$$
 (5-22)

Plus la viscosité est faible, plus la vitesse d'infiltration est grande. Il y a cependant un compromis à trouver entre la température conduisant à une faible viscosité du lubrifiant, celle supportable par le matériau poreux et celle conduisant à des pertes par évaporation raisonnables. 60°C est compatible avec les lubrifiants (cyclopentane ramifié, η =0,04 Pa.s et perfluoropolyalkyléther, η =0,18 Pa.s) et les matériaux, notamment les polymères.

Il y a deux points à considérer dans le choix de la pression de travail. D'abord, le lubrifiant, quel qu'il soit, contient un certain nombre de gaz dissous. Il convient de les éliminer. Pour cela, il suffit de le soumettre à un vide primaire. Cette opération dure une heure au moins et son arrêt est conditionné par la fin de l'ébullition observée.

Le second aspect concerne bien évidemment l'élimination de l'air et autres gaz présents dans la structure poreuse. En effet, l'imprégnation revient à déplacer un fluide (l'air) par le lubrifiant *a priori* plus mouillant. Les lubrifiants sélectionnés et décrits dans le Chapitre 3 sont mouillants. La viscosité est faible à la température choisie. Nous avons alors des conditions facilitant l'imprégnation des structures poreuses.

La durée de l'immersion dépend étroitement des conditions opératoires. Un fluide peu visqueux et mouillant imprégnera rapidement la structure. Afin de tenir compte des différences d'expansion thermique des huiles et des structures poreuses, tout prélèvement n'est effectué qu'après retour de l'ensemble à température ambiante. Si nous reprenons l'expression de Bertrand (équation (5-20)) pour la masse à imprégner avec un disque de 10 mm de rayon et 5 mm d'épaisseur, pour du perfluoropolyalkyléther linéaire à 60°C, on obtient des taux d'imprégnation égaux à 1 (Tableau 5-2).

Matériau	m _{sat} (g)	m _t /m _{sat} t=1 h
papier phénolique	0,074	
tissu phénolique	0,009	
polyimide	0,634	1
nitrure de silicium	0,690	
acier	0,991	

Tableau 5-2 : estimation de taux d'imprégnationd'après l'approche de Bertrand [23]

Cette approche est unidimensionnelle et repose sur une vision très simplifiée de la structure des pores. De plus, comme l'a signalé Carré **[38]**, la saturation demande en réalité un temps infini. Aussi, une immersion d'environ 100 heures devrait permettre d'atteindre le taux d'imprégnation maximal.

Enfin, d'après les travaux de Weber [237], il convient de "perturber" les pièces pendant l'imprégnation. Certaines inclusions gazeuses restent parfois piégées en raison de la tortuosité des capillaires. La perturbation du système déplace ces petites bulles. Leur nouveau point d'ancrage pourra donc être moins stable et le décrochage sera facilité. Ceci pourrait être réalisé avec un générateur d'ultrasons. Si de plus nous leur faisons subir des successions d'expansion - contraction, ces perturbations en seront amplifiées. Cela revient à créer une sorte de convection du fluide dans la structure poreuse pour faire se déplacer ces inclusions gazeuses. Des variations brutales de pression à intervalles réguliers constituent la solution retenue.

L'élimination du surplus d'huile par action de la gravité est plus simple. En fonction de l'orientation de l'accélération de la pesanteur, la structure poreuse peut posséder un gradient d'imprégnation. L'écoulement du surplus d'huile comporte en effet en plusieurs étapes. A sa sortie de l'imprégnation, un échantillon est recouvert d'une "épaisse" couche de lubrifiant. Celui-ci s'écoule sur la surface extérieure. C'est la compétition entre les forces capillaires à la surface, les forces de dissipation visqueuse et l'action de la gravité qui régit le phénomène. Un processus analogue apparaît lors de l'essorage du linge dans une machine à laver. Plus la
rotation croît, plus la quantité d'eau éjectée est importante. Il arrive un seuil où plus rien n'est enlevé et la vitesse de rotation doit être accrue. Tout indique que nous n'aurons pas une perte totale du fluide présent par action de la gravité mais qu'un seuil sera atteint. Cependant, pour éviter que les échantillons ne "barbotent" dans leur surplus, il conviendra de les déposer sur un support. Dans le cas de l'acier 316L poreux, la perméabilité est suffisamment élevée pour que l'opération se déroule à température ambiante. Dans les autres cas, l'égouttage s'est déroulé préférentiellement dans une étuve à 40°C.

L'évaluation de l'imprégnation est faite par pesée. Les dimensions des échantillons sont connues et la masse après nettoyage complet déterminée, la porosité volumique est alors accessible <u>a priori</u>. Le volume représenté par les pores est alors calculable par l'équation (5-14). On peut donc prédire le volume maximal de fluide dans la structure poreuse et par conséquent sa masse. Le rapport de cette quantité réelle par celle maximale conduit au taux d'imprégnation. S'il est inférieur à 1, la structure n'est pas totalement imprégnée, alors qu'un taux supérieur à 1 correspond à un excès de lubrifiant. Cette évaluation doit tenir compte également des corrections dues au relief de la surface évoquées précédemment. On obtient alors le taux d'imprégnation après égouttage :

(taux d'imprégnation après égouttage) =
$$T_{ie} = 100 \cdot \frac{(V_{lubrifiant} - V_{cs})}{\left(\frac{\Phi_V}{100} \cdot V_{tot} - V_{CS}\right)}$$
 (5-23)

Le stockage des échantillons peut s'avérer délicat sur le plan de la reprise d'humidité d'après les nombreux travaux de Bertrand *et al.* **[23, 25, 26]**. La principale solution proposée est l'emploi d'un récipient fermé avec des sels dessiccants. Dans notre cas, l'extraction du bain s'est faite au dernier moment avant montage pour expérience. Cela nous contraint alors à prélever les échantillons imprégnés, à procéder à l'égouttage du surplus et à les dégazer sous vide primaire pour en éliminer cette humidité.

Les résultats de l'imprégnation des différentes structures poreuses sélectionnées sont rassemblés en Annexe 3.

III- Evaluation statique de l'apport par des structures poreuses imprégnées

1- Approche expérimentale

L'objectif est d'évaluer et de quantifier dans quelle mesure la rugosité d'une surface et un gradient de température sont capables d'extraire de lubrifiant initialement contenu dans une structure poreuse. Les deux paramètres ont alors été découplés. Pour cela, des échantillons poreux imprégnés à saturation sont déposés sur des surfaces en acier inox Z100CD17 (440C) de 76x25 mm² de rugosité orientée et connue (Ra=1 et 0,15 μ m), ou bien sur des faces poli miroir (Ra=0,04 μ m) soumises à un gradient de température. Les lubrifiants sont ceux décrits dans le Chapitre 3. Le montage est illustré sur la Figure 5-18.



Figure 5-18. : montage expérimental pour l'étude de l'effet des rugosités et du gradient de température dans la libération de fluide contenu dans une structure poreuse imprégnée

Toutes les structures poreuses ont été nettoyées à l'aide d'un extracteur de Soxhlet avec de l'éthanol, sauf dans le cas du polyimide. Les pièces sont ensuite séchées à 60°C dans une étuve à vide. Le polyimide nous avait été fourni imprégné du lubrifiant. Le cyclopentane ramifié fut éliminée en nettoyant les pièces dans l'extracteur de Soxhlet avec de l'hexane qui solubilise totalement cette huile. Les pièces étaient ensuite séchées et étuvées comme l'ont été les précédentes. Pour les pièces imprégnées de perfluoropolyalkyléther, un nettoyage avec de l'éthanol a été employé. Il ne permettait malheureusement pas l'élimination de ce lubrifiant. L'étuvage sous vide parachevait la préparation de ces pièces. La porosité volumique, rapport entre le volume de pores et le volume total de la pièce, est alors établie à partir de la densité apparente de la pièce et de celle du matériau massif.

L'imprégnation a été réalisée en maintenant immergées sous vide primaire les différentes pièces poreuses dans une huile à 60°C. Cette phase a duré une centaine d'heures. Le taux d'imprégnation était déterminé par comparaison du volume libre de chaque pièce avec celui de lubrifiant présent dans la structure.

2- Résultats

sens d'orientation de la rugosité ou du gradient

thermique

a- Migration causée par la rugosité de surface

Les échantillons poreux imprégnés à saturation sont déposés au milieu des surfaces d'acier rugueuses (Ra=0,15 ou 1 μ m). Les essais ont été conduits sous ultravide, à 40°C, pendant un ou 10 jours. Dans le cas du cyclopentane ramifié, seule la rugosité de 1 μ m fut prise en compte afin d'exacerber un étalement pour un fluide présentant généralement une mouillabilité moindre par rapport au perfluoropolyalkyléther [**182**].

Les résultats des pesées sont présentés sur les Figures 5-19 a et b pour les substrats de rugosité Ra=1 μ m. Les pourcentages sont rapportés au volume d'huile contenu dans les échantillons poreux. Les résultats sont sensiblement analogues avec la rugosité de 0,15 μ m.



Figure 5-19. : masses et pourcentages d'huile extraits des structures par drainage des rugosités (Ra=1 µm) (a) pour le perfluoropolyalkyléther, (b) pour le cyclopentane ramifié

Le système substrat-structure poreuse-fluide a été décomposé en trois zones illustrées sur la Figure 5-20.



Figure 5-20. : schéma de la distribution d'huile lors des expériences de migration

La quantité de lubrifiant extraite est comprise entre 10 et 40 mg. Elle ne dépend pas clairement de la rugosité du substrat ou de la durée de l'essai (1 jour ou dix jours). Par contre, après ouverture de l'interface poreux - substrat rugueux, la majeure partie de l'huile extraite de la zone 1 demeure concentrée dans la zone 2, entre le réservoir poreux et la surface rugueuse.

Dans le cas du perfluoropolyalkyléther, l'étalement sur une surface de Ra=1 μ m s'est produit avec tous les matériaux poreux. La vitesse de migration, déterminée à partir de clichés, est , par ordre décroissant, : nitrure de silicium, polyimide, résine phénolique base papier, résine phénolique base tissu et acier 316L. Dans le cas de la rugosité Ra=0,15 μ m, l'étalement du perfluoropolyalkyléther est resté faible voire inexistant.

Aucun ou au mieux un faible étalement a été observé avec le cyclopentane ramifié.

Ainsi, la rugosité semble plus conditionner la migration de lubrifiant de la zone 2 vers la zone 3, en fonction de la tension de surface du lubrifiant comme c'est communément le cas. Il n'agit pas comme un effet moteur pour extraire l'huile des pores (zone 1).

b- Migration causée par effet Marangoni

Des surfaces en acier Z100CD17 polies ont été soumises à un gradient de température de 6,4°C/cm, représentatif des conditions de fonctionnement dans un roulement à billes **[182]**. Les surfaces polies ont été préférées à celles rugueuses afin de bien dissocier l'action du gradient thermique de celle des effets capillaires dus aux rugosités de surface. Les échantillons poreux imprégnés à saturation sont déposés sur le côté chaud de la surface. Les expériences ont été conduites également sous ultravide, durant quatre jours au plus. Seul le perfluoropolyalkyléther linéaire a été testé dans la mesure où le cyclopentane ramifié a présenté par le passé un démouillage des surfaces polies d'acier Z100CD17 **[182]**.

Dans tous les cas, la quantité de lubrifiant perdue par les structures poreuses demeure comprise entre 20 et 40 mg (Figure 5-21), valeurs proches de celles rencontrées dans le cas de la migration capillaire.



Figure 5-21. : masses et pourcentages d'huile extrait des structures par effet Marangoni pour le perfluoropolyalkyléther linéaire

Le lubrifiant libéré reste au voisinage du réservoir poreux, exception faite de la résine phénolique base tissu, structure la moins poreuse de toutes. A titre d'exemple, un essai a été réalisé avec une goutte de perfluoropolyalkyléther. Cette dernière a été amenée en 36 heures vers la zone froide de la surface polie.

Dans le cas du nitrure de silicium et du polyimide, un ressuage de lubrifiant est constaté immédiatement après la mise en place sur la zone chaude. Ce lubrifiant s'en retourne

à l'intérieur de la structure lorsque celle-ci est retirée à la fin du test et qu'elle revient à température ambiante.

3-Analyse

Nous allons tenter de comprendre pourquoi une si faible quantité de lubrifiant est extraite des réservoirs poreux. Plusieurs phénomènes interviennent :

- le mouillage de l'acier Z100CD17 par l'huile,

- le mouillage du milieu poreux par le lubrifiant (ménisque sur la Figure 5-20),

- les effets capillaires causés par la rugosité de la surface, ou bien l'effet Marangoni dû à la dépendance de la tension de surface d'un fluide vis à vis de la température,

- la différence d'expansions thermiques entre le lubrifiant et le réseau solide poreux,

- la gravité,

Les résines phénoliques ayant une porosité extrêmement faible, le lubrifiant est principalement localisé à la surface. Aussi le mouillage et l'action de la pesanteur sont certainement les phénomènes déterminants. La faible migration constatée dans le cas du cyclopentane ramifié, par rapport au perfluoropolyalkyléther linéaire, peut être aisément reliée à sa faible capacité à mouiller l'acier. Ce constat avait déjà été fait par le passé **[182]** et est cohérent avec la tension de surface de l'acier par rapport à celles des huiles :

 $\gamma_c(acier Z100CD17) = 39,7 \text{ mN.m}^{-1},$

 γ_{LV} (cyclopentane ramifié) = 30,7 mN.m⁻¹,

 γ_{LV} (perfluoropolyalkyléther) = 21,1 mN.m⁻¹.

Aucune différence significative entre les quantités de lubrifiant perdues après une journée et 10 jours de test n'est constatée. La rugosité des surfaces permet, par des effets capillaires, d'étaler le lubrifiant de la zone 2 sur la zone 3 (Figure 5-20), jusqu'à ce qu'un équilibre physico-chimique soit atteint (en moins d'une journée). La rugosité n'a selon toute probabilité aucune incidence sur le flux de lubrifiant de la structure poreuse vers la surface du substrat.

Les effets thermiques interviennent certainement durant expériences. Les températures de travail (40°C pour les surfaces rugueuses, 60°C pour la partie chaude des surfaces polies) provoquent une expansion du lubrifiant plus grande que celle des structures poreuses. Les huiles ressuent alors des pores qui les contenaient. Ainsi, les différentiels thermiques semblent à même d'extraire du lubrifiant de la zone 1 ver la zone 2. Cette huile "libre" de la zone 2 peut alors migrer sur la surface (zone 3) par capillarité ou bien effet Marangoni. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas du nitrure de silicium qui se dilate peu.

Exception faite des différentiels thermiques qui provoquent un ressuage du lubrifiant, un gradient de température a été incapable de drainer le fluide et de "vider" le réservoir poreux. Ce dernier, dans tous les cas de figure évalués, a perdu la même quantité de fluide à peu de choses près. De plus, évaluons la quantité de fluide expulsable d'une structure poreuse imprégnée en raison de différentiels thermiques. Les paramètres pertinents sont :

$\alpha_{\text{huile}}, \alpha_{\text{mat}}$: coefficients de dilatation de l'huile et du solide
T ₀ , T	: respectivement températures ambiante et de travail
$V_{huile,T}$ et $V_{pore,T}$: volume d'huile et volume des pores à la température T
$ ho_{mat,T}$: densité du solide massif à la température T
$\Phi_{\rm v,T0}, V_{\rm T0}$: respectivement porosité et volume total de l'échantillon à température

ambiante

m_{mat} : masse de la structure poreuse sèche

Les volumes du lubrifiant et du réseau solide du milieu poreux à la température T peuvent s'écrire [154]:

$$\Delta V_{T} = V_{\text{huile},T} - V_{\text{pore},T} = V_{T_{0}} \cdot \Phi_{V,T_{0}} \left(1 + \alpha_{\text{huile}} \left(T - T_{0} \right) \right) - V_{\text{pore},T} = V_{T_{0}} \cdot \left(1 + \alpha_{\text{mat}} \left(T - T_{0} \right) \right)^{3} - \frac{m_{\text{mat}}}{\rho_{\text{mat},T}}$$
(5-24)

Nous devons également tenir compte du fait que seule une fraction de ΔV_T peut atteindre la surface d'acier. En première approximation, nous pouvons considérer qu'il s'agit du rapport des surfaces inférieure et verticale des réservoirs (respectivement celle en contact direct et celle soumise à l'action de la gravité) à celle totale de l'échantillon poreux.

Ainsi, dans le cas du nitrure de silicium imprégné de perfluoropolyalkyléther, nous obtenons : *effets capillaires*

 $\alpha_{\text{huile}}^{\circ} \approx 9,52.10^{-3} \text{ K}^{-1} \ (0-120^{\circ}\text{C}), \ \alpha_{\text{mat}} \approx 2,90.10^{-6} \text{ K}^{-1}, \ V_{\text{T0}} \approx 1,6 \text{ cm}^{3}, \ \Phi_{\text{T0}} \approx 25 \ \%, \ m_{\text{mat}} \approx 3,8 \text{ g}, \ \rho_{\text{mat},\text{T}} \approx 3,2 \text{ g.cm}^{-3}, \ \text{T-T}_{0} \approx 20^{\circ}\text{C}, \text{ rapport des surfaces } \approx 2/3 : \Delta V_{\text{T}} \approx 70 \ \mu\text{I} \text{ d'huile}, \ \text{i.e. 80 mg}.$

effet Marangoni T-T₀≈ 40°C : ΔV_T≈ 140 µl d'huile, i.e. 160 mg

Ces approximations conduisent à des valeurs plus importantes mais du même ordre de grandeur que celles expérimentales (Figures 5-19 et 5-21). Une partie de l'huile ressuée reste sur la structure poreuse au moment du démontage. De plus, et bien que nous ne disposions pas de la valeur du coefficient d'expansion thermique du polyimide, ce matériau se comporte d'une manière semblable à celle du nitrure de silicium. Les faibles pertes mesurées avec ce matériau poreux sont, selon toute vraisemblance, imputables à des phénomènes de différentiels thermiques. Ces faibles valeurs, tant expérimentales que théoriques, tendent à confirmer l'inaptitude des rugosités et d'un gradient de température à extraire du lubrifiant du nitrure de silicium et du polyimide imprégnés à saturation.

L'acier 316L poreux est la structure la plus ouverte (Φ_V =35 %, K=3,8.10⁻¹² m²) et possède une meilleure dilatabilité (α_{mat} =1,65.10⁻⁵ K⁻¹). A ce titre, il devrait donc être plus sensible à l'action de la gravité et à la température de travail en raison de la baisse de la viscosité des huiles. D'autre part, les conditions de mouillage et d'étalement sont inchangées par rapport aux matériaux précédents. Cependant, malgré tous ces éléments favorables à une libération du fluide contenu dans les pores, la quantité de lubrifiant transférée sur les substrats en acier Z100CD17 se situe entre 5 et 10 mg. Nous pouvons dès lors affirmer que les effets capillaires maintiennent le lubrifiant dans les pores. Ces effets sont suffisamment forts pour équilibrer les effets moteurs qui s'appliquent aux surfaces, qu'ils soient liés aux rugosités ou à l'effet Marangoni.

Les différents comportement observés renforcent l'idée que les effets capillaires sont suffisamment forts pour maintenir piégé le lubrifiant à l'intérieur des pores.

Un essai supplémentaire a été réalisé pour l'effet Marangoni et deux échantillons d'acier poreux. Le but était de supprimer l'effet résistant de la rétention capillaire en remplissant les pores, et ainsi favoriser l'écoulement (Figure 5-22). L'une des pièces était réalimentée en lubrifiant alors que l'autre servait de référence. Des raisons techniques ne nous ont pas permis de travailler en ultravide aussi avons-nous opté pour une atmosphère neutre d'argon. L'idée est de vérifier si, créant un flux entrant puis sortant, l'huile contenue dans les pores peut être effectivement extraite.



Figure 5-22. : forme des ménisques au niveau des pores débouchant

L'échantillon non soumis à un ajout de lubrifiant n'a pas libéré de fluide, comme lors de l'essai sous ultravide.

34 µl (\approx 63 mg) ont été progressivement ajoutés sur la face supérieure de l'autre échantillon. L'addition a été réalisée sur sept heures sous forme de gouttes pour permettre une absorption totale par la structure poreuse. La migration par action du gradient de température a commencé 15 heures après que la dernière goutte d'huile ait été déposée sur la structure poreuse. Le lubrifiant forme une large goutte continue à partir de l'échantillon poreux. Les premières irisations qui séparent le fluide présent sur le substrat et l'échantillon poreux, indication d'une rupture de film, sont apparues au bout de 65 heures. La migration vers la zone froide est complète après 136 heures. La pesée des échantillons indique une perte de 28 mg d'huile pour le milieu poreux ayant servi de référence et 49 mg pour celui ayant reçu de l'huile supplémentaire. Ces masses sont semblables à celles obtenues lors des essais sous vide secondaire et sans addition d'huile.

L'ajout de lubrifiant a été très progressif. Aussi seuls se sont manifestés un flux de fluide au travers des pores, l'action de la gravité et celle du gradient de température. Comme nous l'avons vu précédemment, les deux derniers se sont avérés incapables d'extraire du fluide des structures imprégnées. Lorsque les gouttes sont déposées, la pression capillaire qui retient le fluide dans les pores disparaît pour les zones re-emplies. De plus, la quantité rajoutée et celle perdue représentent 110 mg (49 mg de l'échantillon poreux +63 mg rajoutés). Le substrat poli miroir voit sa masse s'accroître de 130 mg, soit un bon accord.

Ainsi, malgré le flux amorcé au travers de la matrice poreuse, les effets capillaires des pores, dont le diamètre est élevé puisqu'il s'agit d'acier poreux, demeurent suffisamment forts

pour équilibrer l'effet Marangoni. Ils stoppent l'écoulement créé par rajout de lubrifiant sur la face supérieure de la structure poreuse. Le lubrifiant est donc principalement piégé au cœur de la structure poreuse comme dans les expériences précédentes. Un échange de lubrifiant peut se produire entre le réservoir et son environnement. Cependant, le taux d'imprégnation n'est pas modifiable par l'effet Marangoni. Ce constat établi pour l'acier poreux est d'autant plus valable pour les autres structures poreuses dont le diamètre de pore est plus faible.

IV- Evaluation dynamique de l'apport par des structures poreuses imprégnées

1- Etude de la centrifugation

L'objectif est de déterminer si la rotation autour d'un axe d'une structure poreuse imprégnée à saturation est capable d'extraire le lubrifiant qui y est stocké.

a- Mise en œuvre expérimentale

Des anneaux poreux imprégnés d'huile ont été mis en rotation autour de leur axe à des vitesses entre 350 et 5600 tr/mn. Les essais ont été réalisés à température ambiante. La durée des paliers de vitesse était adaptée en fonction de la perméabilité et de la porosité des matériaux : 2 mn pour l'acier 316L et la résine phénolique base tissu (à 350, 700 et 5600 tr/mn), 5 mn pour le polyimide, 40 mn pour le nitrure de silicium, 50 mn pour la résine phénolique base papier. Plus la structure est poreuse, plus la durée de centrifugation est courte. Les expériences sont conduites à température ambiante.

Un dispositif expérimental, schématisé Figure 5-23, a été développé pour la circonstance. Le lubrifiant expulsé des pores par centrifugation est récupéré par le collecteur d'huile où il est absorbé par un papier. La détermination de la quantité de fluide perdue est obtenue par pesée des échantillons poreux.



Figure 5-23. : schéma de la bague poreuse imprégnée à saturation et centrifugée

b- Résultats et discussion

Les résultats, rassemblés sur les Figures 5-24 a et b, montrent trois comportements distincts :

- les résines phénoliques imprégnées libèrent du lubrifiant à toutes les vitesses au-dessus de 700 tr/mn.

- l'expulsion de fluide à partir de l'acier 316L poreux ne survient que lorsqu'un seuil de vitesse angulaire, ω_c , a été dépassé. Des tests complémentaires ont été conduits avec ce

matériau poreux imprégné afin de déterminer plus précisément ω_c . Il se situe entre 900 et 1000 tr/mn pour le perfluoropolyalkyléther linéaire et entre 1500 et 1600 pour le cyclopentane ramifié (Figure 5-25). Ces valeurs correspondent à la détection visuelle d'huile sur le collecteur.

- Le nitrure de silicium et le polyimide ressuent la même quantité de lubrifiant au-delà de 1400 tr/mn, quelle que soit la vitesse de rotation.

De plus, un film de lubrifiant se forme toujours sur la surface extérieure des anneaux poreux avant que ω_c ne soit atteint, puis l'huile est expulsée sur le collecteur.





(a, c) perfluoropolyalkyléther linéaire, (b, d) cyclopentane ramifié

Dans le cas de la résine phénolique base papier, entre 60 et 75 % du lubrifiant initialement présent dans et sur la structure poreuse ont été centrifugés sur le collecteur d'huile. Seules trois vitesses ont été testées avec la résine phénolique base tissu. Le pourcentage éliminé rejoint celui des autres matériaux poreux centrifugés aux cinq vitesses. Ceci s'explique à nouveau facilement par sa faible porosité (respectivement 3 et 0,3 %). La centrifugation consiste à conduire du lubrifiant au voisinage de la surface de la structure poreuse. Il est donc plus facile de l'en expulser puisque les effets capillaires liés à la porosité sont plus faibles (moins de pores et peu de connexions entre eux).

Pour la céramique comme pour le polyimide, le flux de lubrifiant n'apparaît qu'à partir de 1400 tr/mn. Au delà de cette vitesse, la quantité d'huile expulsée est indépendante de la

vitesse. Or, nos essais ont été conduits sans régulation thermique. La température du support des anneaux poreux augmentait avec la vitesse (T \approx 45°C pour ω =1400 tr/mn). Un film de lubrifiant se forme sur la surface périphérique externe de l'anneau poreux, certainement à cause de différentiels thermiques. Nous nous trouvons alors dans une situation analogue à celle rencontrée lors des essais de migration.

Avec $V_{T0} \approx 3.6 \text{ cm}^3$, $\Phi_{V,T0} \approx 25 \%$, $m_{mat} \approx 8.30 \text{ g}$, $\rho_{mat,T} \approx 3.20 \text{ g.cm}^{-3}$, $T-T_0 \approx 25^{\circ}\text{C}$, l'équation (5-24) donne $\Delta V_T \approx 20 \ \mu l$ d'huile, i.e. 30 mg, proche de la valeur expérimentale (56 mg pour le Si₃N₄, et 25 mg pour le polyimide, à 1400 tr/mn). Cette huile "libre", en raison des phénomènes d'expansion thermique, est centrifugée quand la vitesse de rotation croît, comme c'était le cas avec les résines phénoliques.

Lors d'expériences complémentaires avec un nombre de vitesses de rotation plus important, un seuil net en vitesse angulaire est apparu pour l'observation d'un flux centrifugé dans le cas de l'acier poreux (Figure 5-25). Il correspond au début à l'expulsion de fluide par l'anneau poreux. La quantité centrifugée croît avec la vitesse de rotation contrairement aux autres matériaux.



Figure 5-25. : mise en évidence de seuils de centrifugation pour l'acier poreux imprégné

c- Développement d'un modèle analytique

Nous proposons ici un modèle analytique pour expliquer ce seuil. Celui-ci suppose que jusqu'à une valeur limite ω_c , la pression de Laplace au niveau des ménisques permet d'équilibrer la force d'inertie centrifuge, bloquant ainsi le flux. Nous avons développé un modèle de comportement d'un lubrifiant dans une structure poreuse lorsqu'elle est soumise à une centrifugation. Il s'appuie sur les travaux antérieurs de Bear [18] sur les aspects généraux de l'écoulement d'un fluide dans une structure poreuse, et ceux de Ohtsuka [174] sur les paliers poreux. L'objectif est de connaître, au moins de manière grossière, la quantité de fluide libérée par cette action. Pour cela, nous avons considéré une bague poreuse imprégnée à saturation d'un fluide de viscosité η , de rayons intérieur et extérieur respectifs r_i et r_e , de

hauteur \mathcal{H} , tournant autour de son axe de révolution noté [Oz) à la vitesse ω . La géométrie du problème se prête à l'utilisation de coordonnées cylindriques.

On considère un milieu poreux de porosité volumique ouverte ϕ_V . Soit un pore élémentaire sous forme de tube de section non constante et dont la forme est représentée sur la Figure 5-26.



Figure 5-26. : schéma d'un tube capillaire d'après Bear [18]

Dans ce capillaire, le comportement de fluide se détermine à l'aide de l'équation de Navier - Stokes, en supposant le fluide visqueux et incompressible :

$$\rho_{\text{huile}} \cdot \frac{\overrightarrow{DU}}{Dt} = -\overrightarrow{\text{grad}}(P) + \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \cdot \overrightarrow{f_{\alpha}} + \operatorname{div}(\overrightarrow{P})$$
(5-25)

avec $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \cdot \vec{f}_{\alpha} \equiv$ (somme des forces volumiques), div $(\vec{p}) \equiv$ (tenseur des forces visqueuses),

$$\frac{\overrightarrow{DU}}{Dt} = \frac{\overrightarrow{\partial U}}{\overrightarrow{\partial t}} + (\overrightarrow{U}, \overrightarrow{grad}), \overrightarrow{U}, \text{ et } \overrightarrow{U} \equiv (\text{vitesse du fluide})$$

On se place dans le cadre de la description et des notations de Bear [18] où div (\vec{P}) désigne la densité de forces liée à la viscosité. La force résultante par unité de volume est notée $\vec{\mathcal{R}}$. L'expulsion de fluide est supposée purement radiale, parallèlement au vecteur $\vec{e_r}$ dans le système de coordonnées choisi. Le fluide est entraîné par la rotation mais ne circule pas de façon circonférencielle. Alors $U_{\theta} = r.\omega$. Supposons que la force visqueuse $\vec{\mathcal{R}}$ en un point N soit proportionnelle à la vitesse volumique moyenne en ce point et soit dirigée dans le sens opposé au mouvement. Notons B la "conductance" d'un pore. Elle représente la capacité du fluide à circuler dans le pore. Plus cette conductance est faible, plus la force visqueuse est importante. Cette force visqueuse chiffre la résistance du cisaillement du fluide à la paroi du pore. Celle-ci s'atténue avec la distance par rapport à la paroi. Mais étant donnée l'échelle à laquelle le fluide évolue, ces effets sont d'autant plus marqués.

On obtient donc $\mathcal{R} = -\frac{\eta}{B} \cdot \overline{U_r}$, où $\overline{U_r}$ représente la vitesse moyenne dans le capillaire

considéré dans la direction donnée par e_r.

Si nous reprenons l'équation de Navier - Stokes en projection sur la direction d'écoulement \vec{e}_r , avec les hypothèses de symétrie et de sens d'écoulement $(\frac{\partial U_r}{\partial \theta} = \frac{\partial U_r}{\partial z} = 0)$ pour une courbure et une tortuosité de l'axe du pore petites devant les changements de la section du pore, il vient :

$$\rho_{\text{huile}} \cdot \left[\frac{\partial U_r}{\partial t} + U_r \cdot \frac{\partial U_r}{\partial r} \right] = -\frac{\partial P}{\partial r} \cdot \frac{dr}{ds} \cdot \frac{d\sigma}{ds} + \rho_{\text{huile}} \cdot \omega^2 \cdot r \cdot \frac{dr}{ds} \cdot \frac{d\sigma}{ds} - \frac{\eta}{B} \overline{U_r}$$
(5-26)

s et σ se rapportent respectivement à la vitesse selon l'axe du pore et selon le sens de l'écoulement (Figure 5-26).

Le terme d'accélération convective $U_r \cdot \frac{\partial U_r}{\partial r}$ est considéré comme négligeable devant les forces visqueuses. Une moyenne est alors réalisée sur la section du pore puis sur un volume poreux représentatif. Dans ce volume poreux représentatif, seule une fraction $\Phi_V \cdot dV$ est occupée par le fluide. Or, comme cette équation est ramenée à l'unité de volume, l'équation d'écoulement du fluide devient alors :

$$\frac{\rho_{\text{huile}}.\overline{B}}{\eta}.\frac{\partial \overline{U}_{r}}{\partial t} + \overline{U}_{r} = -\frac{\overline{B}.\overline{\mathcal{T}_{r}}}{\eta}.\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\overline{B}.\overline{\mathcal{T}_{r}}}{\eta}.\frac{\rho_{\text{huile}}}{\Phi_{V}}.\omega^{2}.r$$
(5-27)

 $\overline{B}, \overline{T_r}$ sont respectivement la conductance et la tortuosité radiale moyennes du volume poreux représentatif.

Nous nous plaçons dans le cadre d'un régime stationnaire, soit : $\frac{\partial U_r}{\partial t} = 0$. Nous pouvons alors

$$\text{écrire}: \overline{\mathbf{U}}_{\mathrm{r}} = -\frac{\overline{\mathbf{B}}.\overline{\mathcal{T}_{\mathrm{r}}}}{\eta} \cdot \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathrm{r}} + \frac{\overline{\mathbf{B}}.\overline{\mathcal{T}_{\mathrm{r}}}}{\eta} \cdot \frac{\rho_{\mathrm{huile}}}{\Phi_{\mathrm{V}}} \cdot \omega^{2} \cdot \mathrm{r} \cdot \mathbf{r}$$

Ainsi, si le terme d'inertie est négligé et en assimilant le produit $\overline{B}.\overline{T}_r$ à la perméabilité K du milieu poreux, nous retrouvons bien la loi de Darcy. A l'aide de cette approximation, l'équation donnant l'écoulement radial d'un fluide incompressible et visqueux dans un milieu poreux en rotation à la vitesse angulaire ω devient :

$$U_{r} = \frac{K}{\eta} \left(-\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\rho_{huile}}{\Phi_{V}} . \omega^{2} . r \right)$$
(5-28)

Le comportement du fluide est donc décrit par l'équation de Navier-Stokes ci-dessus et l'équation de continuité div(\vec{U})=0. Nous obtenons alors le système suivant (d'après les hypothèses faites, U_z =0 et U_{θ} =r ω):

$$\overline{U}_{r} = -\frac{K}{\eta} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{K}{\eta} \cdot \frac{\rho_{huile}}{\Phi_{V}} \cdot \omega^{2} \cdot r \qquad (5-29)$$
$$\frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \overline{U}_{r}) = 0 \qquad (5-30)$$

<u> I^{er} cas</u>: $\overline{U}_r = 0$. Alors avec la géométrie considérée en Figure 5-26, on peut considérer que la pression capillaire permet d'équilibrer les effets centrifuges. On se place dans le cas d'un flux uniquement radial et avec des ménisques hémisphériques. La pression du fluide à la surface du fluide dans les pores situés sur les rayons extérieur et intérieur peuvent s'écrire avec la loi de Laplace. Le gradient de pression capillaire moyen retenant la fluide dans les pores est en première approximation considéré comme égal à la différence des pressions divisée par la différence entre r_e et r_i . Il s'écrit alors, en supposant l'angle de mouillage nul :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{moyen} \approx \frac{4.\gamma_{LV}}{r_{pore}.(r_e - r_i)}$$
 (5-31)

Il vient donc : $U_r = \frac{K}{\eta} \left(-\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{moyen} + \frac{\rho_{huile}}{\phi_v} .\omega^2 .r \right)$

Lorsque $\frac{4.\gamma_{LV}}{r_{pore}(r_e - r_i)} \ge \frac{\rho_{huile}}{\phi} . \omega^2 . r_e$, la force centrifuge est maximale pour le rayon extérieur de

l'anneau poreux en rotation. Nous en extrayons une vitesse de rotation seuil ω_c en dessous de laquelle le fluide n'est pas centrifugé

$$\omega_{c} \approx 2 \cdot \left(\frac{\phi \cdot \gamma_{LV} \cdot}{\rho_{huile} \cdot r_{pore} \cdot r_{e} \cdot (r_{e} - r_{i})} \right)^{\frac{1}{2}}$$
(5-32)

<u> $2^e cas: \overline{U}_r \neq 0$ </u>. Le fluide est alors centrifugé par la surface extérieure de l'anneau poreux. Les ménisques des pores à ce niveau sont alors "crevés", donc P(r_e)=0. L'intégration de l'équation de continuité conduit à : $\overline{U}_r = \frac{\overline{U}_r(r_i).r_i}{r}$. Soit r₀ la coordonnée radiale de la frontière intérieure du fluide dans l'anneau poreux. Cette frontière évolue au cours du temps et la conservation du débit donne :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}_0}{\mathrm{d}\mathbf{t}} \cdot \mathbf{r}_0 = \mathbf{U}_{\mathrm{r}}(\mathbf{r}_{\mathrm{e}}) \cdot \mathbf{r}_{\mathrm{e}}$$
(5-33)

En reportant cette expression dans l'équation de Navier-Stokes, et avec l'équation de continuité, nous obtenons la vitesse d'expulsion du fluide du milieu poreux :

$$\overline{U}_{r} = \frac{\frac{1}{2} \cdot \rho_{huile} \cdot \omega^{2} \cdot (r_{e}^{2} - r_{0}^{2})}{\frac{\eta}{K} \cdot \ln\left(\frac{r_{e}}{r_{0}}\right)} \cdot \frac{1}{r}, \text{ pour } \omega > \omega_{c}$$
(5-34)

En première approximation, nous pouvons écrire : $\frac{\mathbf{r}_{e} - \mathbf{r}_{i}}{\frac{\mathbf{r}_{e} + \mathbf{r}_{i}}{2}} \rightarrow 0$ donc $\ln\left(\frac{\mathbf{r}_{e}}{\mathbf{r}_{0}}\right) \approx \frac{\mathbf{r}_{e}}{\mathbf{r}_{0}} - 1$ quand \mathbf{r}_{0}

tend vers re. En reprenant l'expression de la vitesse, on extrait l'expression de ro en fonction du

temps. Le temps de vidange $t_{vidange}$ complète de l'anneau poreux s'obtient pour $r_0{=}r_e.$ Il vient donc :

$$t_{\text{vidange}} = \frac{2.\eta}{\rho.\omega^2.K} \cdot \ln\left(\frac{2.r_e}{r_e + r_i}\right)$$
(5-35)

En considérant les caractéristiques des lubrifiants à 20°C données dans le Tableau 3-1, les tensions de surface du Tableau 4-3, une perméabilité K de 10^{-14} m², un rayon de pore de 5 µm, et pour r_e=50 mm et r_i=40 mm, on obtient un temps de vidange d'environ 10 heures.

	Lubrifiant	perfluoropolyalkyléther		cyclopentane ramifié	
	matériau	modèle	exp.	modèle	exp.
acier	ω _c (tr/mn) r _{pore max} = 15 μm	≈880	900-1000	≈1570	1500- 1600
	r _{pore moyen} = 7,4 μm	≈1260		≈1860	
polyimide	ω _c (tr/mn) r _{pore moyen} =0,5 μm	≈4690	masqué par l'expansion thermique du lubrifiant	≈8350	non accessible

Tableau 5-3 : seuils théoriques et expérimentaux de centrifugation

La comparaison entre les valeurs théoriques, calculées à partir de l'équation (5-32) avec celles expérimentales est assez bonne. Les valeurs des caractéristiques des lubrifiants et des structures poreuses considérées sont celles à 20°C. Ces valeurs expérimentales sont proches mais plus faibles que celles théoriques en considérant le rayon de pore moyen. Or, les matériaux poreux ont une distribution de rayons de pores. Avec le rayon de pore maximal obtenu par porosimétrie mercure, et qui correspond à la pression de Laplace la plus faible, l'accord entre le modèle et l'expérience est alors meilleur.

Cependant, la transition entre l'absence de flux et la détection de celui-ci est sans nul doute plus complexe, avec plusieurs seuils. Le premier d'entre eux correspondrait approximativement à celui déterminé par l'équation (5-32), en considérant le rayon de pore maximal de la distribution. Au-delà de ce seuil, l'anneau poreux se recouvre d'un film de lubrifiant ressué à la périphérie. Or, la surface extérieure de l'anneau poreux comporte toujours un certain nombre de défauts, notamment des aspérités. Ces dernières provoquent une rétention du lubrifiant ressué et constituent des zones d'instabilité de la surface du film d'huile. La vitesse de rotation croissant, ces défauts sont amplifiés et tendent à former des digitations. Celles-ci peuvent être rompues si une énergie supplémentaire est apportée [147] et/ou en raison de l'accumulation de fluide. Ce second seuil pourrait correspondre à la vitesse pour laquelle les premières gouttes de fluide sont expulsées vers le collecteur (Figure 5-23).

Les seuils pour le polyimide n'ont pas pu être mis en évidence. En effet, celui pour le cyclopentane ramifié est trop élevé (plus de 8000 tr/mn), alors que celui pour le perfluoropolyalkyléther est masqué par l'expansion thermique du lubrifiant. Pour le nitrure de silicium poreux, le rayon moyen de pores étant de 0,17 μ m, le seuil dépasse les 10000 tr/mn.

2- Modélisation de la circulation de fluide dans une cage poreuse

a- Approche du problème

Mise en équations de l'écoulement entre la bille et la cage poreuse

L'apport de fluide par migration est assez réduit. La centrifugation implique qu'un seuil de rotation soit franchi afin de vaincre les effets capillaires. Notre objectif est alors de déterminer si des échanges de fluide entre la cage poreuse et les corps roulants sont alors possibles. En effet, un matériau poreux autorise la circulation de fluide au sein de sa structure sous l'action de gradients de pression entre les faces extérieures. Cet aspect, initié par Morgan et Cameron pour les paliers poreux [164], a été étudié encore récemment [158, 159]. Les gradients de pression sont générés par la rotation de l'arbre (Figure 5-1). L'excentration de ce dernier dans le palier permet de former des zones de convergent et de divergent, permettant l'écoulement du fluide à travers les pores. Or, dans le cas d'une cage poreuse, nous retrouvons une configuration voisine de celle du palier poreux. Une mise en évidence de cette circulation du lubrifiant dans la cage a été tentée ainsi que nous l'avons signalée au I-1-c.

Les écoulements décrits par les équations de Reynolds (5-7) (fluide entraîné par la bille) et de Darcy (5-6) (fluide dans la structure poreuse) sont évidemment couplés. Notre objectif est de déterminer si les gradients de pression hydrodynamiques générés par la rotation de la bille sont capables de provoquer une circulation de fluide à l'intérieur de la cage poreuse. Afin de simplifier cette première approche, le système est supposé bidimensionnel. De plus, la cinématique de la bille a été simplifiée. La bille a été choisie de forme parabolique. Cette hypothèse est applicable car l'épaisseur de la cage est suffisamment inférieure au diamètre de la bille. De plus, afin de simplifier la programmation, la forme de la cage est décrie par une droite. Le convergent est par conséquent accru et les pressions hydrodynamiques générées amplifiées. Son axe de rotation est parallèle à l'axe de la cage. Le guidage de la cage est réalisé par les billes. Enfin, on suppose que les billes ont toutes le même comportement, rendant ainsi le système périodique. On néglige le glissement entre la bille et la bague, ainsi que les déformations élastiques des corps. On obtient alors les schéma des Figures 5-27.



(a) : roulement réel : problème tridimensionnel



(b) : assimilation à un palier infiniment long : problème bidimensionnel



(c) : modèle bidimensionnel de la bille dans son logementFigure 5-27. : schémas de la bille dans son logement pour la modélisation de la circulation de fluide dans la cage poreuse

	position	vecteur vitesse du lubrifiant	pression du fluide
bille (indicée 1)	c jeu radial e excentration de la bille dans son logement R rayon de la bille b paramètre de courbure	U_2 projection sur x'x V_2 composante sur y'y ω la vitesse angulaire	
film de lubrifiant	η viscosité	conditions d'adhérence aux parois	P _d , P _g
cage poreuse (indicée 2)	d épaisseur L longueur de l'élément poreux entre deux billes consécutives	U ₁ projection sur x'x V ₁ composante sur y'y	Р*

Tableau 5-4 : paramètres géométriques et cinématiques d'une bille dans son logement

Le film lubrifiant est supposé continu entre la bille et la cage. Dans le système d'axe représenté Figure 5-27 et pour les paramètres décrits dans le Tableau 5-4, les épaisseurs de lubrifiant respectivement à droite et à gauche de la bille s'écrivent alors :

$h_d = (c+e)+b.x^2$	(5-36)
$h_g = (c-e) + b.x^2$	(5-37)

b est un paramètre ajustable pour modifier la géométrie de la bille. Il a la dimension de l'inverse d'une longueur. On se place dans les conditions d'adhérence de l'huile sur la surface de la bille et de continuité de la vitesse entre le film lubrifiant et l'entrée de la cage poreuse. Le modèle ainsi bâti se veut conservatif en quantités de fluide échangées antre le film et le milieu poreux. D'autre part, la pression du fluide sur ses surfaces libres (pores débouchants et lubrifiant seul), la pression est prise égale à une pression de référence. Les notations sont les suivantes :

En considérant le choix de la géométrie de la bille et en supposant l'angle ϕ faible, les coordonnées de la vitesse du fluide s'écrivent :

$$U_{2} = \frac{r_{\text{bille}} \cdot \omega}{\sqrt{1 + 4.b^{2}.x^{2}}}$$

$$V_{2} = U_{2} \cdot b \cdot \frac{\partial h}{\partial x}$$
(5-39)

La conservation du débit dans la cage poreuse (fluide incompressible) associée à la loi de Darcy décrivant l'écoulement du fluide dans le milieu poreux conduisent à :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{P}^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{P}^*}{\partial y^2} = 0$$
 (5-40)

L'équation de Reynolds de part et d'autre de la bille s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\left(h_d^3 + 6.K.h_d \right) \frac{\partial P_d}{\partial x} \right) = -6.\eta \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(U_2.h_d \right) + 12.K \left(\frac{\partial P^*}{\partial y} \right)_{y=0} \text{ à droite} \quad (5-41)$$
$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\left(h_g^3 + 6.K.h_g \right) \frac{\partial P_g}{\partial x} \right) = 6.\eta \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(U_2.h_g \right) - 12.K \left(\frac{\partial P^*}{\partial y} \right)_{y=-l} \text{ à gauche} \quad (5-42)$$

La perméabilité des structures poreuses est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-16} m², sauf pour l'acier 316L (Tableau 5-1). La porosité des paliers poreux est généralement de 10^{-14} - 10^{-15} m². L'épaisseur de lubrifiant reste de l'ordre du micromètre. Le terme 6.K.h est donc négligeable devant celui en h³. Il vient donc :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h_d^3 \cdot \frac{\partial P_d}{\partial x} \right) = -6.\eta \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(U_2 \cdot h_d \right) + 12.K \cdot \left(\frac{\partial P^*}{\partial y} \right)_{y=0} \text{à droite}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h_g^3 \cdot \frac{\partial P_g}{\partial x} \right) = 6.\eta \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(U_2 \cdot h_g \right) - 12.K \cdot \left(\frac{\partial P^*}{\partial y} \right)_{y=L} \text{à gauche}$$
(5-44)

Nous sommes donc face à un couplage entre l'équation de Reynolds et celle de Laplace. La détermination de la pression dans le film lubrifiant à gauche et à droite de la bille par l'équation de Reynolds permet de connaître la pression aux frontières du milieu poreux. On détermine alors la distribution des pressions dans la cage avec l'équation (5-40). Il est donc possible d'évaluer les gradients de pression et par conséquent les débits d'huile qu'ils engendrent. De plus, le film est supposé continu entre la bille et la cage mais est soumis à une dépression. Or, la résolution de l'équation de Reynolds en fonction des conditions choisies peut conduire à des pressions négatives **[80]**. Cette dépression se manifeste en pratique par une rupture du fluide lubrifiant. Il s'ensuit que la condition aux limites est particulière dans cette zone, appelée zone de cavitation. On considérera qu'il s'agit d'un mélange d'air et d'huile en provenance du film. La pression sera donc ramenée à la pression de référence dans ces cas-

là, choisie comme égale à zéro. Les huiles utilisés dans les applications ont en effet une tension de vapeur saturante suffisamment faible pour justifier ce choix.

Choix de la méthode de résolution numérique

L'élément poreux est découpé selon un maillage de m points selon x'x et n points selon y'y. Les différentielles sont exprimées en employant la méthode des différences finies centrées. Les équations étant couplées, la résolution est itérative. La solution de l'équation de Reynolds dans le film lubrifiant sert de conditions aux limites dans le milieu poreux. La résolution des équations discrètes se fait à l'aide de la méthode de Gauss-Seidel. L'algorithme est présenté Figure 5-28.



Figure 5-28. : algorithme de résolution

b- Résultats numériques

Les paramètres variables de cette modélisation simplifiée sont : la perméabilité de la structure poreuse, la vitesse de rotation, le jeu radial et l'excentration de la bille dans son logement. Considérons une vitesse de rotation de 100 tr/mn pour l'arbre auquel le roulement est fixé, le diamètre étant représentatif d'un roulement pour application spatiale (Tableau 3-4 du Chapitre 3), la vitesse de rotation de la bille est donnée par l'expression **[102]** :

(vitesse de rotation de la bille)
$$\cong \frac{1}{2} \cdot \frac{d_{m}}{2 \cdot r_{\text{bille}}} \cdot \omega_{\text{arbre}} \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot r_{\text{bille}}}{d_{m}} \right)^{2} \right]$$
 (5-45)

 d_m est le diamètre du cercle sur lequel s'effectue le mouvement des billes. Il est pris égal à 50.10⁻³ m. Pour une rotation de l'arbre de 100 tr/mn, la rotation de la bille est de 50 rad.s⁻¹ environ. Le Tableau 5-5 rassemble la gamme dans laquelle chaque paramètre varie.

paramètre	gamme
perméabilité K (m ²)	10^{-12} à 10^{-18}
jeu radial c (µm)	5 à 100
excentration relative e/c (%)	0 à 50
vitesse de rotation (rad.s ⁻¹)	50
diamètre de la bille (m)	5.10-3

Tableau 5-5 : paramètres de la modélisationde la circulation de lubrifiant

Le jeu radial dépend aussi étroitement du mode de guidage de la bille. Il est très grand pour des guidages par bagues mais devient de l'ordre du micromètre avec un guidage par billes. Le paramètre le plus influent est bien entendu la perméabilité. La Figure 5-29 montre la chute de la pression dans la partie gauche du film lorsque K dépasse 5.10^{-14} m². La pression diminue de manière significative pour des perméabilités supérieures à 5.10^{-14} m². Cela implique un débit significatif dans l'élément poreux. Il en est de même pour l'excentricité. Plus la bille est décalée dans son logement, plus la pression dans le film continu et le flux entrant dans l'élément poreux de ce côté sont élevés.



Figure 5-29. : évolution de la pression dans le film lubrifiant en fonction de la perméabilité pour les paramètres du Tableau 5-5 avec c=10 µm et e/c=50 %

Ainsi que nous l'avons signalé, il y a plusieurs paramètres variables dans cette simulation. Cependant, certains cas de figure ne sont pas réalistes (jeu radial nul) ou peu pertinents. En effet, nous ne pouvons imposer pour l'instant une excentricité variable dans le temps et/ou d'une bille à l'autre. Or, dans un roulement, il est clair que toute les billes n'ont pas le même comportement dans tous les logements de la cage. D'autre part, la résolution de l'équation de Reynolds fait intervenir le paramètre adimensionné K/c^2 . K et c sont donc liés. Une valeur de K permet de déduire un domaine de valeurs de c pour accéder aux débits de fluide et réciproquement. Nous nous proposons de déterminer en combien de temps ces débits permettraient d'alimenter le jeu bille cage ou bien de reformer un film complet sur la bague et les éléments roulants.

Nous avons choisi deux cas extrêmes qui correspondent aux perméabilités de l'acier poreux (K $\approx 10^{-12}$ m²) et du polyimide (K $\approx 10^{-15}$ m²), pour un jeu de 10 µm. L'excentricité est de 25 %. La Figure 5-30 donne la répartition des isobares dans l'élément poreux. La répartition des pressions permet donc une circulation du lubrifiant à l'intérieur du milieu poreux et vers les corps roulants, notamment dans les zones de cavitation (Q_{spd}, Q_{spg}) et sur les faces parallèles aux bagues (Q_{sps}, Q_{spi}).



Figure 5-30. : isobares du fluide (en Pa) dans l'élément poreux pour $K=10^{-15}$ m², c=10 µm, e/c=25 % et les autres paramètres donnés dans le Tableau 5-5.

Nous avons adopté une approche bidimensionnelle. Aussi, bien que toutes nos données soient dans le système d'unité international, les débits sont linéiques et s'expriment en m^2/s . Le contact bille - cage est non conforme puisqu'il s'agit d'un alésage cylindrique. Etant donné que le problème est plan, il s'agit de volumes linéiques en m^2 .

Dans un premier temps, nous allons considérer que les bagues (rayon de la bague intérieure : 40 mm, rayon de la bague extérieure : 50 mm). On suppose qu'elles sont alimentées par les flux sortant des faces supérieure et inférieure de l'élément poreux (respectivement Q_{sps} et Q_{spi}) et sont recouvertes d'un film lubrifiant de 1 μ m d'épaisseur.

Ensuite, les jeux de la bille dans son logement sont comblés grâce aux flux venant des faces en contact avec la bille (Q_{spd} à droite, Q_{spg} à gauche).

A l'aide de ces débits, nous évaluons les temps nécessaires pour renouveler au moins une fois le volume de fluide sur les bagues et dans les jeux du logement d'une bille. Le Tableau 5-6 ci-dessous donne les valeurs pour le côté gauche de la bille. Pour cela, le lubrifiant sur les bagues est découplé de celui présent sur les billes.

	acier poreux	polyimide	
"volume" de lubrifiant			
sur les bagues :	$5,652.10^{-7} \text{ m}^2$	$5,652.10^{-7} \text{ m}^2$	
$2.\pi.(R_{bague ext.}+R_{bague int.})h$			
$Q_{ m sps}$ + $Q_{ m spi}$	$1.278.10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	$4.011.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	
temps nécessaire au	1 122 c	$\sim 1410 \mathrm{c} = 24 \mathrm{mn}$	
renouvellement	4,422 8	\approx 1410 S – 24 IIII	
"volume" libre entre			
la cage et la bille :	$7,583.10^{-11} \text{ m}^2$	$7,583.10^{-11} \text{ m}^2$	
$(c-e)d+b.d^{3}/12$			
Q_{spg}	$1.866.10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	$8.169.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	
temps nécessaire au	4.064.10 ⁻³ s	0.028 c	
renouvellement	4,004.10 8	0,928 8	

 Tableau 5-6 : temps de renouvellement du lubrifiant par l'élément poreux

L'élément poreux est donc en mesure de renouveler le lubrifiant au niveau des éléments roulants, mais plus difficilement celui des bagues. Cette propriété est en accord avec l'expérience conduite au II-2-b, où seul l'apport de lubrifiant avait permis d'extraire du lubrifiant stocké dans le réservoir poreux sous forme d'échange.

Cependant, cette approche reste pour l'instant très exploratoire. Elle prouve que sous certaines conditions, une circulation de lubrifiant est possible. La géométrie de la cage a été volontairement déformée, causant une amplification des débits dans l'élément poreux. Plusieurs points sont à approfondir afin de mieux comprendre le comportement des cages poreuses :

- coupler les débits de lubrifiants entraînés d'une bille vers la piste et d'une bille à l'autre,
- affiner le point de formation du film complet dans le convergent (hypothèse d'Elrod)
[80].

- calculer forces issues des pressions hydrodynamiques. Leur évaluation montrerait si elles plaquent la bille sur la cage, rompant le régime hydrodynamique,

- prendre en compte un mouvement de rotation plus complexe de la bille,

- rompre la périodicité en introduisant un mouvement erratique pour chaque bille dans son logement,

- moduler la perméabilité de la cage poreuse,

- utiliser une approche tridimensionnelle.

V- Conclusion

Les effets capillaires dus à la rugosité du substrat en acier Z100CD17, et l'effet Marangoni ne parviennent pas à extraire de manière significative le lubrifiant piégé dans la structure poreuse. Ils provoquent seulement la formation d'un film d'huile (par des phénomènes d'expansion thermique) ou complètent celui déjà présent avant l'expérience. Ce fluide reste en majorité piégé à l'interface entre la structure poreuse et le substrat. La rugosité de la surface en contact avec la structure poreuse et la durée de l'expérience n'ont aucune influence sur la quantité de lubrifiant extraite. Les effets capillaires retenant le lubrifiant dans les pores du réservoir peuvent être vaincus en réimprégnant la structure de lubrifiant. Il s'agit de l'unique cas de figure où du fluide a été extrait et a migré loin du poreux. Cependant, lorsque le surplus d'huile a migré, les effets capillaires bloquent tout écoulement.

Dans les deux cas, le volume extrait représente un pourcentage significatif pour les résines phénoliques, dont la porosité est faible. Cependant, la majeure partie du lubrifiant disponible avec les autres structures poreuses (polyimide, nitrure de silicium, acier 316L) reste piégée dans les pores. Ni la rugosité du substrat, ni un gradient thermique ne semblent influencer les pertes de fluide. Ces dernières ont été reliées au mouillage, à la pesanteur et à la différence entre les expansions thermiques du réseau solide et du lubrifiant. Quelques expériences supplémentaires ont été conduites en couplant la rugosité et le gradient thermique. Elles ont confirmé les tendances déjà reportées.

Cependant, considérons la valeur moyenne de la masse de perfluoropolyalkyléther linéaire extraite, soit 30 mg. Cela représente alors un volume de 16 mm³ environ. La surface des billes d'un roulement pour des applications spatiales est proche de 12 cm². Cela représente, en supposant que cette huile constitue un film uniforme, une épaisseur de 0,3 μ m environ. Cette quantité est donc suffisante dans ces conditions pour former un film élastohydrodynamique si elle reste localisée sur les pistes et les billes du roulement.

La centrifugation d'un milieu poreux imprégné a permis d'extraire du lubrifiant. L'expérience a mis en évidence l'existence d'un seuil dans la vitesse de rotation en-dessous duquel aucun flux sortant n'apparaît. Ce seuil a pu être théoriquement démontré et est directement lié à la distribution des rayons de pores.

La circulation du fluide sous l'action de gradients de pression hydrodynamique semble possible et permet de renouveler en quelques secondes à quelques minutes le lubrifiant présent sur les éléments roulants. Ces durées sont d'autant plus courtes que la perméabilité est importante et le jeu radial faible. Cela implique donc une sous-alimentation du mécanisme. Ces résultats confirment les observations et tentatives passées de circulation de l'huile au sein d'une cage poreuse. Elles impliquent que l'exploitation de ce phénomène nécessite la maîtrise de l'usinage du logement des billes sur une cage (conformité du logement par rapport à la bille ou forme conique, porosité maintenue ouverte, jeu faible).

Parmi les cinq matériaux retenus dans notre étude, deux d'entre eux n'ont qu'une porosité surfacique qui n'est pas exploitable. Les trois autres possèdent une porosité ouverte : le polyimide, le nitrure de silicium et l'acier 316L. Ils sont capables de stocker un volume de lubrifiant au moins égal au quart de leur volume macroscopique. Le polyimide est déjà utilisé pour des applications spatiales et sa perméabilité favorise la circulation du fluide sous l'effet des gradients de pression. L'extraction de fluide à partir du nitrure de silicium peut être réalisée par des phénomènes de différentiels thermiques et constituerait ainsi un bon réservoir statique sollicité uniquement quand le besoin de lubrifiant apparaît. L'acier 316L ets utilisable pour des basses vitesses. Il est moins déformable qu'un polymère et par conséquent moins sujet à un "matage" des pores.

Si nous nous en tenons à la quantité de fluide libérée, les structures poreuses permettent de fournir suffisamment de lubrifiant dans un roulement à billes. Cependant, les difficultés pour les mettre en œuvre sont importantes : mise en forme en maintenant la porosité ouverte, nettoyage, imprégnation avec le lubrifiant et manipulations. Une lubrification classique avec une graisse est peut-être suffisante. D'autre part, seule la centrifugation permet d'extraire le fluide de manière contrôlée et prévisible. Cette particularité pourrait être mise à profit pour des applications grande vitesse. La circulation du lubrifiant au sein d'une cage poreuse demande la prise en compte d'un modèle plus proche de la réalité pour déterminer son rôle potentiel. Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale

I- Introduction, revue bibliographique	
1- Généralités	114
a- Utilisation des structures poreuses	114
b- Aspects tribologiques. Cas particulier des mécanismes spatiaux	
2- Les moyens de libération du fluide	
a- Le mouillage, la capillarité de surface	
b- Les effets thermiques	
c- La centrifugation	
d- Action d'un gradient de pression hydrodynamique	
e- Evaporation - condensation	
Revue bibliographique	
Cas d'un fluide libre	
Lubrifiant emmagasiné dans une structure poreuse	
3- Recensement des matériaux. Sélection pour l'étude	
a- Polymères	
Le PTFE, le Duroïd	
Les résines phénoliques	
Le nylon	
Le polyuretnane	
Cas particulier a un polyetnylene	
0- Metaux et allages	
d- Choix des matériaux retenus	
4-Caractérisation des structures poreuses sélectionnées	
a -Morphologie des structures poreuses	
Microscopie optique	
Microscopie electronique a balayage	
D- Caracterisations de la porosite	
Polosite voluilique Dermáshilitá	
r enneadinte	
II- Imprégnation des structures poreuses	
1- Modèles d'impréenation	
a- Modèle classique	
b- Approche diffusive	
2- Mise en œuvre de l'imprégnation	
	140
III- Evaluation statique de l'apport par des structures poreuses impregnees	
1- Approche expérimentale	
2- Résultats	144
a- Migration causée par la rugosité de surface	
b- Migration causée par effet Marangoni	
3- Analyse	
IV- Evaluation dynamique de l'apport par des structures poreuses imprégnées	
i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	
1- Etude de la centrifugation	
a- Mise en œuvre expérimentale	
b- Kesultats et discussion	
c- Developpement d'un modèle analytique	

2- Modélisation de la circulation de fluide dans une cage poreuse	
a- Approche du problème	
Mise en équations de l'écoulement entre la bille et la cage poreuse	
Choix de la méthode de résolution numérique	
b- Résultats numériques	
V- Conclusion	

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier individuellement les phénomènes en jeu dans la lubrification fluide en ambiance spatiale afin de mieux comprendre et la mettre en œuvre dans des roulements complets.

Le nettoyage des surfaces et le comportement rhéologique et tribologique des lubrifiants comptent parmi les questions incontournables lorsqu'on aborde la lubrification fluide.

En particulier, un remplaçant des CFC a été choisi et répond aux contraintes exposées dans le chapitre 2. Il s'agit d'un azéotrope de décafluoropentane et de trans-1,2 dichloroéthylène. Il a conduit, à l'aide d'un nettoyage en phase vapeur, à un état de surface reproductible en termes de contamination moléculaire et de tension de surface. L'évaluation a porté sur des contaminants modèles représentant ceux rencontrés par des organes mécaniques en Z100CD17 utilisé dans les applications spatiales. Cette évaluation nécessiterait également des essais de compatibilité sur d'autres métaux plus sensibles à la corrosion ainsi que sur des polymères afin de déterminer la polyvalence de ce solvant.

Deux lubrifiants pour ambiance spatiale, un perfluoropolyalkyléther linéaire et un cyclopentane ramifié ont fait l'objet de caractérisations rhéologiques poussées. Dans le chapitre 3, le caractère newtonien du cyclopentane ramifié a été confirmé dans un domaine de taux de cisaillement étendu. Nous avons par contre montré que le lubrifiant fluoré possède un caractère non newtonien pour des taux de cisaillement supérieurs à 10^5 s⁻¹, s'accompagnant d'une chute de près de 50 % de la viscosité.

Les mesures par interférométrie optique et analyse d'images conduisent à des épaisseurs qui correspondent aux prédictions des modèles de Hamrock et Dowson (centre du contact) et de Moes, Venner et Chevalier (épaisseurs minimales) pour le cyclopentane ramifié. L'épaisseur minimale diminue brutalement pour le cyclopentane ramifié pour des vitesses de quelques cm.s⁻¹ à 60°C. Cette chute serait imputable à l'autophobie qui entraîne un démouillage. Le perfluoropolyalkyléther linéaire ne suit aucun des deux modèles cités, confirmant son caractère non newtonien. Un changement pour les épaisseurs minimales, dans des conditions similaires à celles du cyclopentane ramifié, s'opère à partir de 25 nm pour une vitesse de 5 mm.s⁻¹. Ce phénomène est la manisfestation du cisaillement en amont du contact. La lubrification et la protection des surfaces des pistes et des billes d'un roulement ne sont donc plus aussi bien assurées dans ce domaine des basses vitesses.

Deux procédés de maintien et d'apport continu de lubrifiant, propres à la lubrification fluide en milieu confiné, permettant de limiter les pertes de fluide, ont été également approfondis.

Le premier consiste à employer des revêtements non mouillants, généralement des polyméthacrylates fluorés. Si leur efficacité est prouvée depuis longtemps, il restait à vérifier leur compatibilité avec les lubrifiants. Dans le chapitre 4, nous avons montré une solubilisation partielle du polymère par l'huile, avec baisse de la fonctionnalité du revêtement. Cette réaction peut être évitée en choisissant un lubrifiant dont la parenté chimique avec le solvant initial du revêtement est assez éloignée. En effet, l'altération des revêtements s'aggrave par contact direct avec le fluide et le mécanisme concerné subira une avarie prématurée par fuite de lubrifiant. Il ne pourra donc pas fonctionner pendant toute la période prévue de la mission. D'autre part, le passage significatif en valeur relative dans le lubrifiant de faibles fractions moléculaires non volatiles du revêtement anti-migration, étant donné les faibles quantités de fluide, pourrait affecter l'écoulement de l'huile. Une fois présentes dans le

lubrifiant, rien ne permettra de les en extraire. De la même façon, la mouillabilité de l'huile pourrait être modifiée. De plus, la cinétique du phénomène est inconnue. Il est capital de savoir quand l'interaction prend fin. En effet, cette réaction implique un lubrifiant de plus en plus "chargé" en résidus. Comme la quantité de fluide présente dans un roulement est faible, la concentration en résidus peut devenir rapidement importante. Sa mouillabilité a alors d'autant plus de chances d'être perturbée, ainsi que sa viscosité, bien que nous ne l'ayons en rien constaté.

Un substitut aux polyméthacrylates fluorés se dessine avec un PTFE amorphe déposé par un plasma C.V.D.. Ce matériau possède les qualités requises pour assurer le blocage de la migration du fluide. Il pourrait être déposé avant assemblage du roulement en masquant les pistes.

L'apport continu de lubrifiant repose sur l'emploi de structures poreuses imprégnées susceptibles de fournir du lubrifiant lorsque le besoin s'en fait sentir. Le chapitre 5 a recensé des phénomènes physiques impliqués ou supposés l'être dans le fonctionnement de ces milieux poreux. Plusieurs expériences modèles ont alors été développées afin de découpler et d'évaluer le rôle de chacun de ces phénomènes. Nous avons démontré que l'extraction en statique du fluide, à partir de structures poreuses imprégnées à saturation, était essentiellement due au mouillage et à des phénomènes de différentiel thermique. La rugosité des substrats et un gradient de température comme celui rencontré dans le cadre de ces aspects statiques, le rendement (apport de fluide)/(difficultés de mise en œuvre) est extrêmement faible. Le lubrifiant ainsi récupéré est le plus souvent celui piégé à l'interface entre les pièces.

La centrifugation a permis d'extraire de manière contrôlée du lubrifiant. Ceci est possible à partir d'un seuil en vitesse de rotation au-delà duquel les forces capillaires de rétention sont vaincues. Cette limite à franchir est fonction du fluide (tension de surface, viscosité) et des caractéristiques du milieu poreux (rayon de pore, géométrie macroscopique) d'après notre modèle analytique. Les valeurs expérimentales de ce seuil sont cohérentes avec les vitesses rencontrées dans des roulements à billes et le modèle est en bon accord avec l'expérience. La centrifugation est déjà employée pour alimenter un mécanisme. Il n'utilise pas les structures poreuses mais le fluide passe par les ajustements entre les différentes pièces. Il ressort alors de nos travaux que les milieux poreux pourraient être mis à profit pour des applications à grande vitesse.

Une approche numérique prospective et bidimensionnelle a également été entreprise. Elle a permis de montrer que la rotation des billes dans leurs logements engendrait des gradients de pression hydrodynamique créant une circulation de fluide au sein de la structure poreuse. Une telle circulation est susceptible d'alimenter les contacts bille-cage dans les conditions choisies dans cette approche.

Le but sera de valider sur des roulements la préparation de surfaces, la rhéologie de lubrifiants, le maintien et l'apport continu d'huile. En effet, le suivi en continu et l'évaluation du comportement de mécanismes lubrifiés sont généralement établis par l'analyse du couple et d'autres observations *post mortem* (états de surface, état du lubrifiant, analyses chimiques, ...). Ces résultats intègrent plusieurs paramètres, mais ne permettent pas de déterminer comment les aspects précédemment cités sont favorables ou défavorables au bon fonctionnement des roulements.

Nous proposons alors une démarche expérimentale en Annexe 3 qui permettrait d'analyser le fonctionnement de roulements pour les combinaisons les plus pertinentes des différents points évoqués ci-dessus : nettoyage, nature du lubrifiant, utilisation d'un film barrière et emploi d'une structure poreuse, géométrie de la cage. Cette évaluation sera réalisée à l'aide du suivi du couple résistant et d'une analyse fréquentielle. Ces mesures globales nous renseigneront sur l'efficacité de la lubrification et les solutions envisagées. Des expertises permettront de visualiser des marques d'usure des surfaces, une détérioration du lubrifiant et l'efficacité du film barrière. La comparaison des résultats mettant en compétition des configurations antagonistes permettra de détecter l'apport de chaque paramètre et d'en déduire une ou plusieurs combinaisons optimales. Nous nous placerons dans des conditions réelles pour évaluer l'interaction entre le fluide et le revêtement anti-migration. Nous pourrons vérifier également si les quantités de fluide extraites des structures poreuses restent équivalentes à celles obtenues lors de nos expériences et assurent une durée de vie suffisante, pour différents types de cage.

Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale

BIBLIOGRAPHIE

- 1- A guide for selection and Application of Precision Instrument Ball Bearings. Cambridge : The Charles Stark Draper Laboratory, Inc., 1976. Pag.mult. Rapport n° R-1010.
- 2- ADAMSON A.W. *Physical Chemistry of Surfaces, Second Edition.* New York : Interscience Publishers, division de John Wiley and Sons, 1967. 747 p.
- **3- ADERIN M., SPIKES H.A., CAPORICCIO G**. The Elastohydrodynamic Properties of Some Advanced Non Hydrocarbon-Based Lubricants. *Lubrication Engineering*, 1992, 48, 8, pp. 633-638.
- **4- AHLBORN G.H.** Lubricant Barrier Film Contaminated Ball Bearings A Bearing Life Threat ?. *Lubrication Engineering*, 1979, volume 35, n°12, pp. 677-686.
- 5- AHLBORN G.H., HINRICKS J.T., PERRIN B.J. Long-Life Lubrication Systems. *Proceedings of the 1st European Space Tribology Symposium, Frascati, Italy, 9-11 April 1975.* pp. 39-49.
- 6- ALLEN T. Optical Chopper Assembly for the Mars Observer. Proceedings of the 27th Aerospace Mechanisms Symposium, Moffet Field (Californie, Etats Unis), 12-14 Mai 1993. pp. 165-173.
- 7- ANDERSON M.J. Further Tribological and Ball Bearing Test to Evaluate Duroïd Replacements. Proceedings of the 8th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Toulouse, 29 Septembre-1^{er} Octobre 1999. Noordwijk (Pays Bas): ESA Publications Division, 1999, p. 245.
- 8- ANDERSON M.J., PARKER K., EIDEN M. A Post Flight Tribological Assessment of the Hubble Space Telescope Solar Array Mechanisms. *Proceedings of the 6th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Technopark, Zürich, Switzerland, 4-6 Octobre 1995.* pp. 203-210.
- **9- ANTSYFEROV V.N., MASLENNIKOV N.N., SHATSOV A.A.** Dependence of Friction Coefficient on Porosity of Sintered Iron. *Soviet Journal of Friction and Wear*, 1992, volume 13, n° 4, pp. 95-99.
- **10- ARKLES B., THEBERGE J.** Migratory Internal Lubrication of Thermoplastic Resins. *Lubrication Engineering*, 1973, volume 29, n° 12, pp. 552-555.
- **11- AUER W**. Design and Lubrication of Ball-Bearing Units for Flywheels. *Proceedings of the 1st European Space Tribology Symposium, Frascati, Italy, 9-11 April 1975.* pp.39-346.
- 12- BALWANZ W.W. Plasma Cleaning of Surfaces. Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1. K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 255-270. ISBN 0-306-40176-2.
- **13- BASCOM W.D., COTTINGTON R.L., SINGLETERRY C.R**. Dynamic Surface Phenomena in the Spontaneous Spreading of Oils on Solids. *Adavances in Chemistry Series*, 1964, n° 43, pp. 355-379.
- **14- BASKERVILLE F.M., MOORE A.J.** Film Thickness Anomalies in Very Thin Elastohydrodynamic Oil Films. *Elastohydrodynamics '96, Proceedings of the 23rd Leeds-Lyon Symposium on Tribology.* pp. 147-157.
- **15- BAUMGARTNER G., GRANZOW M., HOSTENKAMP R., WOHNHAAS H**. *Projekt HELIOS : Entwicklungsarbelten an einem Öldampfgeschmieerten Antennenlager*.Entwicklungsabteilung Raumfahrt (Allemagne) : Dornier-System Gmbh, 1971. 61 p. Forschungsbericht W 71-11 Weltraumforschung.
- **16- BAXTER B.H.** A Post-Test Study of Grease-Lubricated Satellite Despin Mechanism Bearings. *Proceedings of the 1st European Space Tribology Symposium, Frascati, Italy, 9-11 April 1975.* pp. 51-60.
- 17- BAXTER B.H., HALL B.P. The Use of Perfluoroether Lubricants in Unprotected Environments. *Proceedings of the 19th Aerospace Mechanisms Symposium, 1985.* pp. 179-207.

- **18- BEAR J.** Dynamics of Fluids in Porous Media. pp.106-11, pp. 161-166, New York : Dover Publications, Inc., 1972. 764 p. ISBN 0-486-65675-6.
- **19- BECKER B.S., BOLTON J.D.** A Sintering Kinetic Study of Porous 316L Stainless Steel Sintered in Vacuum. *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress, Kyoto (Japon), Juillet 1993.* Volume 1, pp. 335-338.
- **20- BENTLAGE H**. *Diffusion of Oil Vapours through Clearance Seals, Condensation of the Vapours on Surfaces, and Creeping of Oil films along Surfaces.* Boston (Angleterre) : National Lending Library for Science and Technology, 1973. 75 p. Rapport NLL-RISLEY-TR-2567-(9091.9F), traduit du rapport DFVLR-0662.
- **21- BERNETT M.A., ZISMAN W.A.** Prevention of Liquid Spreading or Creeping. *Adavances in Chemistry Series*, 1964, volume 43, pp. 332-340.
- 22- BERNETT M.K., ZISMAN W.A. Wetting properties of Acrylic and Methacrylic Polymers Containing Fluorinated Side Chains. *Journal of Physical Chemistry*, 1962, volume 66, pp. 1207-1208.
- **23- BERTRAND P.A.** Absorption of Water and Lubricating Oils into Porous Nylon. El Segundo (Californie, Etats Unis) : The aerospace Corporation, 1995. Rapport n° NASA-CR-197344.
- 24- BERTRAND P.A. Reactions of Tricrésyl Phosphate with Bearing Materials. *Tribology Letters*, 1997, volume 3, n° 4, pp. 367-377.
- **25- BERTRAND P.A., CARRE D.J.** Oil Exchange Between Ball Bearings and Porous Polyimide Ball Bearing Retainers. *Tribology Transactions*, 1997, volume 40, n° 2, pp. 294-302.
- **26- BERTRAND P.A., CARRE D.J., BAUER R**. Oil Exchange Between Ball Bearings and Cotton Phenolic Ball-Bearing Retainers. *Tribology Transactions*, 1995, volume 38, n° 2, pp. 342-352.
- 27- BESSON H., KIRSCH M., Replacement Technologies for Precision Cleaning of Aerospace Hardware for Propellant Service. *Proceedings of the 31st Aerospace Mechanisms Symposium*, *Huntsville (Alabama, Etats Unis), 14-16 Mai 1997.* pp. 186-192.
- **28- BINGE D., TREADWELL R**. The Design of Momentum Wheels and Solar-Array Drives for Long-Life Spacecraft. *Proceedings of the 1st European Space Tribology Symposium, Frascati, Italy, 9-11 April 1975.* pp. 71-86.
- **29- BOLSTER R.N.** Removal of Fluid Contaminants by Surface Chemical Displacement. *Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1.* K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 359-368. ISBN 0-306-40176-2.
- **30-** BORJA P.C. Invisible Barrier Film. Lubrication Engineering, 1981, volume 37, n° 8, pp. 446-450.
- **31- BROWN** *et al.* The Clouds and Earth's Radiant Energy System Elevation Bearing Assembly Life Test. *Proceedings of the 33rd Space Mechanisms Symposium, Mai 1999.* pp. 197-212.
- 32- BUNSHAH R.F., BLOCHER J.M. Jr, BONIFIELD T.D., FISH J.G., GHATE P.B., JACOBSON B.E., MATTOX D.M., MCGUIRE G.E., SCHWARTZ M. THORNTON J.A., TUCKER R.C. Jr. Deposition Technologies for Films and Coatings Developments and Applications. Park Ridge (New Jersey, U.S.A.) : Noyes Publications, 1982. 585 p. ISBN 0815509065.
- 33- CAMERON A. The Principles of Lubrication. Londres : Longmans Green and co Ltd, 1966, 591 p.
- **34-** CAMPBELL R.H. Use of Volatile Methyl Siloxanes as Precision Cleaning Solvents. *International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996.* pp. 745-750.
- **35-** CANN P.M., SPIKES H.A. The Influence of Lubricant on Temperature generated in Elastohydrodynamic Contacts. *14^e Leeds-Lyon Symposium, Lyon, 8-11 Septembre 1987*.
- 36- CANTOW M.J.R., BARRALL II E.M. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosities of Perfluoropolyether Fluids. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 1987, 25, pp. 603-

609.

- **37-** CANTOW M.J.R., TING T.Y., BARRALL II E.M., PORTER R.S., GEORGE E.R. Shear Dependance of Viscosity for Perfluoropolyether Fluids. *Rheologica Acta*, 1986, volume 25, n° 1, pp. 69-71.
- **38-** CARRE D.J. Assessing Lubricant Lifetime in Spacecraft Moving Mechanical Assemblies. *Proceedings of the 8th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Toulouse, 29* Septembre-1^{er} Octobre 1999. pp. 29-33.
- **39-** CARRE D.J. Perfluoropolyalkylether Oil Degradation: Inference of FeF₃ Formation on Steel Surfaces under Boundary Conditions. *ASLE Transactions*, 1986, volume 29, n° 2, pp. 121-125.
- **40-** CARRE D.J., BAUER R., FLEISCHAUER P.D. Tricresyl Phosphate Retention by Bearing Retainer and Reservoir Materials. *ASLE Transactions*, 1985, volume 28, n° 2, pp. 213-216.
- **41- CARRE D.J., MARKOWITZ J.A**. The Reaction of Perfluoropolyalkylether Oil with FeF₃, AlF₃ and AlCl₃ at Elevated Temperatures. *ASLE Transactions*, 1985, volume 28, n° 1, pp. 40-46.
- **42-** ÇAVDAR B., LIANG J., JOHN P.J. Surface Films and Soluble Degradation Products Formed in a PFPAE Fluid and Their Implications to the Wear of Steel. *Tribology Transations*, 1996, volume 39, n° 4, pp. 779-786.
- **43-** CHARPIN J., RASNEUR B. Caractérisation de la Texture Poreuse des Matériaux. *Techniques de l'Ingénieur*, 1992, volume PE2, n° P1050, pp. 1-20.
- 44- CHEVALIER F. Modélisation des Conditions d'Alimentation dans les Contacts Elastohydrodynamiques Ponctuels. Thèse de Doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 Décembre 1996. 170 p. (n° d'ordre 96ISAL0124).
- 45- CHOPRA KASTURI L. Thin Film Phenomena. New York, St. Louis : McGraw-Hill, 1969. 844 p.
- **46- CHRISTY R.I.** Evaluation of a Nitrile-Acrylic Copolymer as a Ball Bearing Retainer Material. *Lubrication Engineering*, 1975, volume 31, n° 2, pp. 84-88.
- **47- CHRISTY R.I., MEEKS C.R.** Polyurethane Retainers for Ball Bearings. *Proceedings of the International Ball Bearing Symposium*, Cambridge (Massachussets, Etats Unis), 5-7 Juin 1973. pp. 1-21.
- **48-** CIUPAK T.L., LETOURNEAU G., HUNT D.E. Aqueous alternatives to CFC-113 & MCF for Precision Cleaning of Inertial Systemes & Components. Newark Air Force Base (Ohio, Etats Unis) : Aerospace Guidance and Metrology Center, 1991. Pag.mult. Rapport n°ADA332611.
- **49- COLLIER K., REISTAD K**. Vapor Pressure of Oils, Greases, and Oil-Impregnated Reservoirs. *Proceedings A.I.A.A.* (Etats Unis): American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 1976. Article n° 76-435.
- **50- CONDE E., BOETO J**. *Procédure de nettoyage*. Toulouse : Centre National d'Etudes Spatiales, 1992. 6 p. Rapport CNES RA/TE/AE/MT/ME-92-320.
- **51- CONNOLLY J.T.** Metal Cleaning with Emulsions An Update. *Lubrication Engineering*, 1976, volume 32, n° 12, pp. 651-654.
- **52- CORNET A., DEVILLE J.-P**. *Physique et Ingéniérie des Surfaces*. Les Ulis : EDP Sciences, 1998. Chapitre 5 : Méthodes d'analyse de l'ingénieur des surfaces, pp. 163-242. ISBN 2-86883-352-7.
- **53-** COUARRAZE G., GROSSIORD J.L. *Initiation à la rhéologie*. Paris : Lavoisier Tec & Doc, 1991. 272 p. ISBN 2-85206-660-2.
- **54- CRANK J.** *The Mathematics of Diffusion (2nd edition).* Oxford, New York : Oxford University Press, 1975. 412 p. ISBN 0 19 853411 6
- 55- Data selection of Space Materials. Noordwijk (Pays Bas) : European Space Agency, 1994. 54 p.

Rapport ESA PSS-01-701, Issue 1, Revision 3.

- **56- DAUCHOT G**. *Tribochimie du Laminage à froid des Aciers Bas Carbone et des Alliages d'Aluminium. Etude par ToF-SIMS de la Chimisorption des Additifs de lubrfication.* Thèse de Doctorat : Ecole des Mines de Paris. 29 Novembre 1999. 162 p.
- **57- DEAN-MO LIU, WENJEA J. TSENG**. Porosity Development in Ceramic Injection Mouldings via Different Burnout Strategies. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, volume 16, pp. 482-484.
- **58- DIDZIULIS S.V., BAUER R**. Volatility and Performance Studies of Phosphate Ester Boundary Additives With a Synthetic Hydrocarbon Lubricant. El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1995. 25 p. Rapport n°TR-95(5935)-6.
- **59- DIDZIULIS S.V., CHILDS J.L., CARRE D.J**. *Effects of Varying Ball Bearing Cleaning Processes on Lubricant Life.* El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1998. 21 p. Rapport n°AD-A 339924.
- **60- DISHART K.T., MERCHANT A.N.** New HFC 43-10 Formulations as Alternatives to Ozone Depleting Cleaning Agents. *International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996.* pp. 726-730.
- **61- DIVAKAR R**. Sintered Silicon Carbides with Controlled Porosity for Mechanical Face Seal Applications. *Lubrication Engineering*, 1994, volume 50, n° 1, pp. 75-80.
- **62- DORMANT L.M., FEUERSTEIN S.** Nylon Pore System. J. Spacecraft, 1976, volume 13, n° 5, pp. 306-309.
- **63- DUCHET J., CHABERT B., CHAPEL J.P., GERARD J.F., CHOVELON J.M., JAFFREZIC-RENAULT N.** Influence of the Deposition Process on the Structure of Grafted Alkylsilane Layers. *Langmuir*, 1997, volume 13, n° 8, pp. 2271-2278.
- **64- DUVALL J.A., PARKER K**. Some Recent Experiences of Mechanism Performence and Component Assessment in Thermal Vacuum tests at ESTL. *Proceedings of the 2nd European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Meersburg (République Fédérale Allemande), 9-11 Octobre 1985.* pp. 251-260.
- **65- ENGELHARDT W., HARTWIG H**. Ultra-Clean High-Precision Mechanisms for the SUMER EUV Spectrometer on SOHO. *Proceedings of the 5th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Noordwijk, The Netherlands, 28-30 Octobre 1992.* pp. 79-82.
- **66- EVANS D., CROOK M.A**. Irradiation of Plastics : Damage and Gas Evolution. *MRS Bulletin*, 1997, volume 22, n° 4, pp. 36-40.
- **67- FEUERSTEIN S., FORSTER A.S.** A Concept of Despin Mechanical Assembly Life-Testing Involving Total Characterisation. *Proceedings of the 1st European Space Tribology Symposium, Frascati, Italy, 9-11 April 1975.* Noordwijk (Pays Bas) : ESA Scientific & Technical Branch, 1975. pp. 115-122.
- **68- FITZSIMMONS V.G., MURPHY C.M., ROMANS J.B., SINGLETERRY C.R.** Barrier Films Increase Service Lives of Prelubricated Miniature Ball Bearings. *Lubrication Engineering*, 1968, volume 24, n° 1, pp. 35-42.
- **69- FITZSIMMONS V.G., SHAFRIN E.G.** The Detection, Wettability, and Durability of Fluorescent Barrier Films. *ASLE Transactions*, 1974, volume 17, n° 2, pp. 135-140.
- **70- FITZSIMMONS V.G., SINGLETERRY C.R.** The Use of Barrier Films in Inertial Gyro-Spin Axis Bearings. *Proceedings of the International Ball-Bearings Symposium, Cambridge (Massachussets, Etats Unis), 5-7 Juin 1973.* pp. 1-18.
- **71- FLEISCHAUER P.D., MARTEN H.D**. Surface Creep of Mineral Oil on Inner Ring of Momentum Wheel Bearing. *Lubrication Engineering*, 1986, volume 42, n° 5, pp. 300-304.

- 72- FLORY P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Londres : Oxford University Press, 1953. Chapitre X : Configuration of Polymer Chains, pp. 399-431.
- **73- FOERSTER C.L., LANNI C., LEE R.** Tests of an Environmental and Personnel Safe Cleaning Process for Brokehaven National Laboratory Accelerator and Storage Ring Components. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, volume 15, n° 3, pp. 731-735.
- **74- FOTE A.A.** *Migration of Apiezon C on Metal Substrates under the Influence of Temperature Gradients : Mathematical Model.* El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1975. 25 p. Rapport n°AD-A 019665.
- **75- FOTE A.A., SLADE R.A, FEUERSTEIN S**. *Barriers to the surface Transport of Oil*. El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1977. 39 p. Rapport n°AD-A 037073.
- **76- FOTE A.A., SLADE R.A**. *The Role of Lubricant Type and Substrate Composition in thermally Induced Oil Migration*. El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1977. 14 p. Rapport AD-A 048716.
- **77- FOTE A.A., SLADE R.A., FEUERSTEIN S**. Surface transport of Oil in the Presence of Nylasint and Micro-Well Reservoirs. El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1976.35 p. Rapport n°AD-A 028935.
- **78- FOTE A.A., SLADE R.A., FEUERSTEIN S**. The Behavior of Thin Oil Films in the Presence of Porous Lubricant Reservoirs. *Wear*, 1978, volume 46, pp. 377-385.
- **79- FOTE A.A., SLADE R.A., FEUERSTEIN S**. The Prevention of Lubricant Migration in Spacecraft. *Wear*, 1978, volume 51, n° 1, pp. 67-75.
- **80- FRENE J., NICOLAS D., DEGUEURCE B., BERTHE D., GODET M**. Lubrification Hydrodynamique Paliers et Butées. Paris 5^e : Eyrolles, 1990. 488 p., ISSN 0399-4198.
- **81- FRONING M.H., IEZZI R.T**. Oil Retention vs Surface Porosity in an R-4 Porous Polyimide Retainer. *Lubrication Engineering*, 1979, volume 35, n° 7, pp. 390-394.
- **82- FULTZ G.W., SCOTT O.S., CHEN L.S., EAPEN K.C.** Stabilization of a Linear Perfluoropolyalkylether Fluid. *Tribology Letters*, 1998, volume 5, n° 4, pp. 287-291.
- **83- GARDOS M.N.** Labyrinth Sealing of Aerospace Mechanisms Theory and Practice. *ASLE Transactions*, 1974, volume 17, n° 4, pp. 237-250.
- **84- GERL M**. *Interfaces et surfaces en Métallurgie, Ecole d'été de Métallurgie Physique Gassin 1973*. Aedermannsdorf (Suisse) : Trans. Tech. Publications, 1975. Chapitre 5 : Modèles de Calcul des Energies de Surface et des Joints de Grains dans les Métaux Purs, pp. 91-122.
- **85- GIBSON A. S., HACKETT J.P., BAILAK G.V**. A Length Modulated Cell for Remote Sounding of Greenhouse Gases. *Proceedings of the 33rd Space Mechanisms Symposium, Mai 1999*, pp. 309-324.
- **86- GIBSON L.J., ASHBY M.F**. *Cellular Solids, Structure and Properties*. Oxford, New York : Pergamon Press, 1988. 357 p. ISBN 0080359108
- 87- GILL S., ROWNTREE R.A. Interim Results from ESTL Studies on Static Adhesion and the Performance of Pennzane SHF X-2000 in Ball Bearings. Proceedings of the 6th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Technopark, Zürich, Switzerland, 4-6 Octobre 1995. pp. 279-291.
- **88-** GLASSOW F.A. Assurance of Lubricant Supply in Wet-Lubricated Space Bearings. *Proceedings of the 10th Aerospace Mechanisms Symposium, Pasadena (Californie, Etats Unis), 1976.* pp. 90-103.
- **89-** GLASSOW F.A. Despin Bearing Technology and Applications for Communications Satellites. 3rd Conference of American Institute of Aeronautics and Astronautics (Communications Satellite Systems), Los Angeles (Californie, Etats Unis), 6-8 Avril 1970. pp. 129-150.
- 90- GOHAR R., CAMERON A. Optical Measurement of Oil Film Thickness under

Elastohydrodynamixc Lubrication. Nature, 1963, volume 200, pp. 458-459.

- **91- GRANZOW M.** Tribological Design of Medium-Speed Mechanism (MSM) for Despin Antennas. *Proceedings of the 1st European Space Tribology Symposium, Frascati, Italy, 9-11 April 1975.* pp. 351-356.
- **92- GREENWOOD J.A., KAUZLARICH J.J.** Elastohydrodynamic Film thickness for Shear-Thinning Lubricants. *IME Part J*, 1998, volume 212, n° 3, pp. 179-191.
- **93- GREGG S.J., SING K.S.W**. Adsorption, Surface Area and Porosity. Londres : Academic Press, 1982. 298 p.
- **94- GRIFFITH J.R., FIELD D.E., O'REAR J.G**. Crosslinked Fluoropolymers A New Dimension in Coatings Performance. *ACS Division of Organic Coating and Plastic Chemistry*, 1974, volume 34, n° 1. pp. 709-714.
- **95-** GROELE R.J., KRASICKY P.D., CHUN S.-W., SULLIVAN J., RODRIGUEZ F. Dissolution Rates of Poly(methyl Methacrylate) in Mixtures of Non-Solvents. Ithaca (New York, Etats Unis) : Cornell University, 1987. 19 p. Rapport n°AD-A207 673.
- **96- GROELE R.J., RODRIGUEZ F**. *Dissolution Rates of Polymers and Copolymers Based on Methyl, Ethyl and Butyl Methacrylate*. Ithaca (New York, Etats Unis) : Cornell University, 1988. 5 p. Rapport n° AD-A194 713.
- **97- GUPTA P.K**. Advanced Dynamics of Rolling Elements. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1984. 295 p. ISBN 3-540-96031-7.
- **98- HAHM C.D., BHUSHAN B.** High Shear Rate Viscosity Measurements of Perfluoropolyether Lubricants for Magnetic Thin-Film Rigid Disks. *J. Appl. Phys.*, 1997, volume 81, n° 8, pp. 5384-5386.
- 99- HANNAN C.H. Observations of Oil and Water Absorption Characteristics of Spin Axis Bearing retainers. *Proceedings Gyro Spin-Axis Hydrodynamic Bearing Symposium, II, Cambridge, Mass., Décembre 1966.* pp. 1-14.
- 100-HANSON M.R.B., CROES J. Performance Testing of HFC Azeotropes for Precision Cleaning. International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996. pp. 751-759.
- 101-HANSON R.A. The Effect of Advanced Materials Technologies on Wear in Instrument Bearings. 1987 Ball Bearing Symposium, Orlando (Floride, Etats Unis), 9-12 Mars 1987. pp. 2-4.
- 102-HARRIS T.A. *Rolling Bearing Analysis*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore : John Wiley & Sons, Inc., 1991, 991 p.
- **103-HAYASHIDA KAZUNORI, YAMAMOTO KENJI, NISHIMURA MAKOTO**. Wear and Degradation Characteristics of Perfluoropolyethers (PFPEs) in High Vacuum. *Tribology Transactions*, 1994, volume 37, n° 1, pp. 196-200.
- **104-HAYES M.E.** Cleaning with Highly Fluorinated Solvants. International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996. pp. 760-768.
- **105-HAYES M.E.** Co Solvant/Flurocarbon Cleaning in Conventional Vapor Degreasers. *Northcon'96, Seattle (Washington, Etats Unis), Novembre 1996.* pp. 341-346.
- 106-HENCH L.L., ETHRIDGE E.C. Glass Cleaning and Characterization of Cleanliness. *Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1.* K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 313-326. ISBN 0-306-40176-2.
- 107-HERBERT J.D., GROME A.E., REID R.J. Study of Cleaning Agents for Stainless Steel For Ultrahigh Vacuum Use. J. Vac. Sci. Technol. A, 1994, volume 12, n° 4, pp. 1767-1771.
- **108-HERRERA-FIERRO P., SHOGRIN B. A., JONES Jr. W.R.** Spectroscopic Analysis of Perfluoroether Lubricant Degradation During Boundary Lubrication. Cleveland (Ohio, Etats Unis) :
National Aeronautics and Space Administration, 1996. 21 p. Rapport NASA TM-107299.

- **109-HILTON M.R., FLEISCHAUER P.D.** Lubricants for High-Vacuum Applications. El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1993. 64 p. Rapport n° AS-A263 026.
- **110-HILTON M.R., KALOGERAS C.G., DIDZIULIS S.V.** Investigation of Multiply Alkylated Cyclopentane Synthetic Oil and Lead Naphtalate Additive Under Boundary Contact Interactions. El Segundo (Californie) : The Aerospace Corporation, 1993. 72 p. Rapport n°ATR-93(8361)-1
- **111-HOMOLA A.M., NGUYEN H.V**. Hadziioannou G. Influence of Monomer Architecture on the Shear Properties of Molecularly Thin Polymer Melts. *J. Chem Phys.*, 1991, volume 94, n° 3, pp. 2346-2351.
- 112-HOZUMI A., KAKINOKI N., ASAI Y., TAKAI O. Fluorine-Contained Films with Water-Repellency and Transparency Prepared by RF Plasma-Enhanced CVD. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, volume 15, pp. 675-677.
- 113-HOZUMI A., SEKOGUCHI H., KAKINOKI N., TAKAI O. Preparation of Transparent Water-Repellent Films by Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition. *Journal of Materials Science*, 1997, volume 32, pp. 4253-4259.
- **114-HUNT D.E**. Using Different Technologies to Solve Unique Precision Cleaning Problems. Newark Air Force Base (Ohio, Etats Unis) : Aerospace Guidance and Metrology Center, 1993. 20 p. Rapport n°ADA308142.
- **115-HUNT D.E., OTT C.W., CIUPAK T.L., VARGAS R**. Aqueous Cleaning for Precision Bearings and Beryllium. Newark Air Force Base (Ohio, Etats Unis) : Aerospace Guidance and Metrology Center, 1991. 14 p. Rapport n°ADA332540.
- **116-JAMISON W.E**. Applications of Microporous Polymer Lubricants. *Lubrication Engineering*, 1982, volume 38, n°12, pp. 758-761.
- **117-JAMISON W.E., KAUZLARICH J.J., MONDY R.E.** Lubricant Supply Characteristics of a Microporous Polymer. *ASLE Transactions*, 1978, volume 21, n° 1, pp. 71-77.
- **118-JIAA C.L., LIU Y.** Tribological Evaluation and Analysis of the Head/Disk Interface with Perfluoropolyether and X1-P Phosphazene Mixed Lubricants. *Tribology Letters*, 1999, volume 7, n°, 1. pp. 11-16.
- **119-JIMBO T., HIRONAKA S.** Friction and Wear Properties of Oil-Retaining Porous Silicon Carbide in Sliding Contact. 1st World Tribology Conference Abstacts of Papers, Londres (Angleterre), 8-12 Septembre 1997. p. 137. ISBN 1860581099.
- **120-JOANNY J.F**. *Le Mouillage: Quelques Problèmes Statiques et Dynamiques*. Thèse d'Etat : Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 21 Mars 1985. 260 p.
- **121-JOHN P.J., LIANG J., CUTLER J.N.** Surface Activity of High-Temperature Perfluoropolyalkylether Oil Additives. *Tribology Letters*, 1998, volume 4, n°3,4, pp. 277-285.
- 122-JOHNSON R.L., SWIKERT M.A., BISSON E.E. Preliminary Investigation of Wear and Friction Properties under Sliding Conditions of Materials Suitable for Cages of Rolling-Contact Bearing. Washington D.C. (Etats Unis) : National Advisory Committee for Aeronautics, 1951. 31 p. Rapport n°NACA-TN-2384.
- **123-JONES Jr. W.R.** The properties of Perfluoropolyethers Used for Space Applications. Cleveland (Ohio, Etats Unis) : National Aeronautics and Space Administration, 1993. 14 p. Rapport NASA TM 106275.
- **124-JONES Jr. W.R., JANSEN M.J.** *Space Tribology.* Cleveland (Ohio, Etats Unis) : National Aeronautics and Space Administration, 2000. 34 p. Rapport NASA/TM-2000-209924.
- 125-JONES Jr. W.R., PACIOREK K.J.L., HARRIS D.H., SMYTHE M. E., NAKAHARA J.H., KRATZER R.H. The Effects of Metals and Inhibitors Oxidative Degradation Reactions of

Unbranched Perfluoroalkyl Ethers. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1985, volume 24, n° 3, pp. 417-420.

- **126-JONES Jr. W.R., SHOGRIN B.A., KINGSBURY E.P.** Long Term Performance of a Retainerless Bearing Cartridge with an Oozing Flow Lubricator for Spacecraft Applications. Cleveland (Ohio, Etats Unis): National aeronautics and Space Administration, 1997. 12 p. Rapport NASA TM 107492.
- 127-JOW-LAY HUANG, SHUN-WEN CHEN, HORNG-HWA LU. Role of Pore Structure in the Nitridation of Silicon/Silicon Nitride Compacts. *Ceramics International*, 1996, volume 22, pp. 27-31.
- 128-KANEGSBERG B. Resolving Compatibility Issues with Aqueous Cleaning of Ferrous Metals, Specilty Alloys, and Complex Composites. *International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996.* pp. 951-958.
- **129-KARIS T.E., NOVOTNY V.J., JOHNSON R.D.** Mechanical Scission of Perfluoropolyethers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, volume 50, pp. 1357-1368.
- 130-KASAI P.H. Degradation of Perfluoropolyethers Catalysed by Lewis Acids. Adv. Info. Storage Syst., 1992, volume 4, pp. 291-314.
- 131-KAWAMURA T., HONDA T., KAWASHIMA N., NISHIMURA M., SEKI K. Study of Ball Bearings for Space Use. Proceedings of the 4th European Symposium on Space Mechanisms and Tribology, Cannes, France, 20-22 Septembre 1989. pp. 101-106.
- **132-KENYON W.G.** New Long Term Alternative Fluorosolvents for Electronics Cleaning and Drying Applications. *Proceedings of the Printed Circuit World Convention VII, Basel, 1996.* pp M-20-1 à M-20-11.
- 133-KHARLAMOV Y.A., HASSAN M.S., ANDERSON R.N. Cleaning and Surface Preparation Technology and Other Factors Related to Coatings Produced by Flame Spraying. *Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1*. K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 407-442. ISBN 0-306-40176-2.
- **134-KINGSBURY E**. Large Bearing Operation Without Retainer. *Lubrication Engineering*, 1979, volume 35, n° 9, pp. 517-520.
- 135- KINGSBURY E.P., HANSON R.A., JONES Jr. W.R., MOHR T.W. Cartridge Bearing System for Space Applications. *Proceedings of the 33rd Aerospace Mechanisms Symposium, Pasadena (Californie, Etats Unis), 19-21 Mai 1999.* pp. 137-143.
- **136-KINZIG B.J., RAVNER H**. Factors Contributing to the Properties of Fluoropolymers Barrier Films. *ASLE Transactions*, 1978, volume 21, n° 4, pp. 291-298.
- **137-KINZIG B.J., RAVNER H**. Problems Encountered with Antistatic Packaging for Miniature Bearings. *Lubrication Engineering*, 1980, volume 36, n° 4, pp. 219-225.
- 138-KIRK M.T. Hydrodynamic Lubrication of 'perspex'. Nature, 1962, volume 194, pp. 965-966.
- **139-KISHBAUGH A.J., MCHUGH A.J.** A Note on the Sensitivity of Birefringence to Polymer Solution Degradation. *J. Rheology*, 1992, volume 36, n° 6, pp. 1213-1222.
- **140-KISSEL J.W., SNEDIKER D.K**. A Study of Friction Characteristics of Some Porous Bearing Cage Materials. *ASLE Transactions*, 1978, volume 21, n° 4, pp. 307-314.
- 141-KITAMURA K., MORIKAWA S., YAMABE M. Replacement of CFC-113 with HCFC-225 as a Drop-in Alternative in Precision Cleaning. *International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996.* pp. 779-786.
- 142-KUGEL U., VERAIN M., ZARRAGA F. M. Post Flight Investigations of the EURECA Mechanisms: First Results and Conclusions. Proceedings of the 6th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Technopark, Zürich, Switzerland, 4-6 Octobre 1995. pp. 195-201.
- 143-KUMAR S.A. Wettability of Gyro Motor Bearing races. Proceedings of the International Ball-

Bearings Symposium, Cambridge (Massachussets, Etats Unis), 5-7 Juin 1973. pp. 1-34.

- 144-LABRUYERE G., URMSTON P. E.S.A. Mechanisms Requirements. Proceedings of the 6th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Technopark, Zürich, Switzerland, 4-6 Octobre 1995. pp. 157-165.
- 145-LANDAU L., LIFCHITZ E. Physique Statistique. Moscou : Mir, 1967. 584 p.
- **146-LAUER D.A**. Sealed-for-Life Bearing Lubricating Procedures Using Synthetic Base Oil Grease. *Lubrication Engineering*, 1995, volume 52, n° 3, pp. 215-220.
- **147-LEVICH V.G.** *Physicochemical Hydrodynamics*. Englewood Cliffs (N.J.) : Prentice-Hall, Inc., 1962. 700 p.
- **148-LIANG J., HELMICK L.S.** Tribochemistry of a PFPAE Fluid on M-50 Surfaces by FTIR Spectroscopy. *Tribology Transactions*, 1996, volume 39, n° 3, pp. 705-709.
- **149-LIU JIANHAI, FAN YOUWEN, WEN SHIZHU**. An Experimental Study on Oil Supply in a Space Bearing with an Oil-Impregnated Retainer. *Wear*, 1993, volume 165, n° 2, pp. 193-196.
- **150-LOOMIS W. R**. Evaluation of Five Bearing-Separator Materials and Polyphenyl Ether Lubricants for Use in Space Power Generation Systems. Cleveland (Ohio, Etats Unis) : National aeronautics and Space Administration, 1965. 18 p. Rapport NASA-TN-D-2663.
- **151-MACNEILL G.F.** *Porous Materials Development for Instrument Ball-Bearing Retainer Applications.* Cambridge (Massachusetts, Etats Unis) : The Charles Stark Draper Laboratory, 1973. 25 p. Rapport MIT E-2767.
- **152-MARCHETTI M**. *Rapport Bibliographique 1^e partie : Dégradation des Perfluoropoyalkyléthers*. Lyon : INSA Lyon, 1998. 18 p.
- **153-MARCHETTI M., M.-H. MEURISSE, VERGNE P., SICRE J., DURAND M**. Interaction between Barrier Films and Fluid Lubricants. *Proceedings of the 8th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Toulouse, 29 Septembre-1^{er} Octobre 1999.* pp. 233-238.
- **154-MARCHETTI M., M.-H. MEURISSE, VERGNE P., SICRE J., DURAND M**. Lubricant Supply by Porous Reservoirs in Space Mechanisms. *Proceedings of the 26th Leeds-Lyon Symposium, Leeds, 14-17 Septembre 1999.* pp. 777-786.
- **155-MASUKO MASABUMI, KAMIO NORIKATSU**. Comparison of Reacted Film Formation of Three Different types of Perfluoropolyethers with a heated Steel Surface. *ASLE Transactions*, 1998, volume 41, n° 2, pp. 241-245.
- **156-MASUKO MASABUMI, TAKESHITA NOBUHIKO, OKABE HEIHACHIRO**. Evaluation of Anti-Wear Performance of PFPE-Soluble Additives under Sliding Contact in High Vacuum. *Tribology Transactions*, 1995, volume 38, n° 3, pp. 679-685.
- **157-MELENDEZ O., TRIIZZINO M., FEDDERSON B.** Evaluation of AK 225, Vertrel MCA and HFE 7100 as Alternative Solvents for Precision Cleaning and Verification Technology. *Proceedings of the 31st Aerospace Mechanisms Symposium, Huntsville (Alabama), 14-16 Mai 1997.* pp.319-327
- **158-MEURISSE M.H., GIUDICELLI B.** A 3D Conservative Model for Self-Lubricated Porous Journal Bearings in a Hydrodynamic Steady State. *Journal of Tribology*, 1999, volume 121, n° 3, pp. 529-537.
- **159-MEURISSE M.H., GIUDICELLI B.** Fonctionnement du Palier Poreux Autolubrifiant, Modèle 3D en Régime Hydrodynamique Permanent. *Matériaux et Techniques*, 1996, n° 7-8, pp. 51-58.
- **160-MITTAL K.L.** Surface Contamination : An Overview. *Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1.* K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 3-46. ISBN 0-306-40176-2.
- 161-MOLIMARD J. Etude Expérimentale du Régime de Lubrification en Film Mince. Application aux Fluides de Laminage. Thèse de Doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 21

Décembre 1999. 199 p. (n° d'ordre 99 ISAL0121).

- 162-MOORE J.A. Volatile Methyl Soloxanes : A New Class of SNAP-Approved and VOC Exempt Solvents. International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996. pp. 716-725.
- **163-MORALES W., FUSARO R.L., SIEBERT M., KEITH T., JANSEN R., HERRERA-FIERRO P.** A New Antiwear Additive/Surface Pretreatment for PFPE Liquid Lubricants. *Tribology Transactions*, 1997, volume 40, n° 2, pp. 321-329.
- 164-MORGAN V.T., CAMERON A. Mechanism of Lubrication in Porous Metal Bearings. *Proceedings* of Conference Lubrication and Wear. Londres (Angleterre), Octobre 1957. pp. 151-157.
- **165-MORI S., ONODERA N., ITOH M**. Tribochemical Reactions of Very Thin Layers on Magnetic Recording Disks. *Wear*, 1993, volume 168, n° 1-2, pp. 85-90.
- **166-MORI SHIGEYUKI, MORALES W.** Decomposition of Perfluoroalkylpolyethers (PFPE) in Ultra-High Vacuum Under Sliding Conditions. *Tribology Transactions*, 1990, volume 33, n° 3, pp. 325-332.
- **167-MORI SHIGEYUKI, MORALES W**. Tribological Reactions of Perfluoroalkyl Polyethers Oils with Stainless Steel under Ultrahigh Vacuum Conditions at Room Temperature. *Wear*, 1989, volume 132, n° 1, pp. 111-121.
- **168-MOSHKOV A.D., MELIKOV V.V., SHLYKOV P.T**. Investigation of Friction Surfaces of Porous Iron Based Materials. WP-AFB (Ohio, Etats Unis) : Translation division, 1972. 6 p. Rapport NASA AD-748020.
- **169-MUSCAT D., HARRIS R.L., DREW A.L**. The Effect of Pore Size on the Infiltration Kinetics of Aluminium in Titanium Carbide Preforms. *Acta. Metall. Mater.*, 1994, volume 42, n° 12, pp. 4155-4163.
- **170-NELIAS D., LEGRAND E., VERGNE P., VILLE F., FLAMAND L., MONDIER J.-B**. Rhéologie et Tribologie de Lubrifiants Fluides Utilisés pour les Roulements dans les Applications Spatiales. *Journées Roulements, Toulouse (France), 5-7 Mai 1999.*
- **171-NEUMAN P., ROSSO M., CIVITELLI M**. Characterisation of Sintered Stainless Porous Filter. 4th *European Conference on Advanced Materials and Processes, Padoue (Italie), Septembre 1995.* pp. 525-528.
- **172-NOWOK J.W**. Transport Properties of Liquid Phase in Capillary-Like Media and its Application to Sintering of Metallic and Ceramic Powders. *Journal of Materials Science*, 1996, volume 31, pp. 5169-5177.
- **173-ODELL J.A., KELLER A., RABIN Y**. Flow-Induced Scission of Isolated Macromolecules. *J. Chem. Phys.*, 1988, volume 88, n° 6, pp. 4022-4028.
- **174-OHTSUKA S., HAYAKAWA M.** Experimental Study on the Mechanism of Lubrication in Hydrodynamic Porous Thrust Bearings with a weavy Surface. *Journal of Tribology*, 1999, volume 121, n° 3, pp. 538-545.
- 175-OWENS J., WARREN K., YANOME H., MILBRATH D. Performance of Hydrofluoroethers in Cleaning Applications. International CFC & Halon Alternatives Conférence, 1995, Washington D.C (Etats Unis). 7 p.
- 176-PACIOREK K.J.L., KRATZER R.H.. Stability of Perfluoroalkylethers. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1994, volume 67, pp. 169-175.
- 177-PACKIRISAMY S., SCHWAM D., LITT M.H. Review Atomic Oxygen Resistant Coatings for Low Earth Orbit Space structures. *Journal of Materials Science*, 1995, volume 30, pp. 308-320.
- **178-PHILIBERT J**. *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides*. Les Ulis : Les Editions de Physique, 1990. 472 p. ISBN 2-86883-004-8.

- 179-PIERRE A.C. Porous Sol-Gel Ceramics. Ceramics International, 1997, volume 23, pp. 229-238.
- **180-POWERS C. E.** The Advanced Microwave Sounding Unit-A, Antenna #2 Bearing Assembly Life Test. *Proceedings of the 31st Aerospace Mechanisms Symposium, Huntsville (Alabama, Etats Unis), 14-16 Mai 1997.* pp. 71-83.
- 181-POWERS M., HAND T., CARTER R., BOHERT G., FLINK F. Synergy 3000 CCSTM : A New Precision Cleaning Agent. International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996. pp. 738-744.
- **182-PRAT P.** Contribution à l'Etude de la Lubrification Fluide en Ambiance Spatiale. Approche *Expérimentale de la Réalimentation*. Thèse de Doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 14 Février 1997. 169 p. (n° d'ordre 97 ISAL0018).
- **183-PRAT P**. *Rapport de Synthèse. Etude Bibliographique: Réalimentation de Mécanismes Lubrifiés en Ambiance Spatiale.* Lyon : INSA, 1992. 125 p. Marché CNES n°840/CNES/91/1318/00.
- 184-PRAT P., SUZUKI M., MATSUMOTO K. Outgassing and lifetime Performance of Bearings Impregnated with Space Lubricants. *Proceedings of the Japanese Spring Meeting for Tribology*, *Tokyo, Japan, 11-13 Mai 1998.* pp. 505-507.
- **185-PRICE W.B., ROBERTS E.W**. The Development of Dry-Lubricated Ceramic Cages. *Proceedings of* the 5th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 28-30 Octobre 1992. pp. 385-389.
- 186-Procédure de nettoyage ALCATEL. Cannes : Alcatel. 1 p. Rapport IFCA 291.000.
- **187-QUITMEYER J.** New Technology Alkaline Cleaners Replace Chlorinated Solvent Degreasers. *Lubrication Engineering*, 1991, volume 47, n° 3, pp.162-165.
- **188-RAI A.K. et** *al.* Performance Evaluation of Some Pennzane-Based Greases for Space Applications. *Proceedings of the 33rd Space Mechanisms Symposium, Mai 1999*, pp. 213-220.
- **189-RAM A.** High Shear Viscosimetry. *Rheology. Theory and Applications*. Eirich F.R. New York, London : Academic Press, 1967. pp. 251-284.
- **190-RAMAN V., BAHL O.P., DHAWAN U.** Synthesis of Silicon Carbide Through the Sol-Gel Process from Different Precursors. *Journal of Materials Science*, 1995, volume 30, pp. 2686-2693.
- **191-RICHARDSON M.O.W., PASCOE M.W.** The Possibility of Reactions between Clean Iron and Perfluorinated Alcanes. *Wear*, 1971, volume 18, n° 5, pp. 426-427.
- **192-ROBERTS M.** A study of Oil Circulation in the R-4 Spin-Axis Bearings with Sintered Nylon Ball Retainer. Cambridge (Massachusetts, Etats Unis) : The Charles Stark Draper Laboratory, 1966. 23 p. Rapport MIT E-2082.
- **193-ROCKHOWER B.** Centrifugal Wiper Lubrication of Full-Complement Ball Bearings. *Proceedings of the International Ball-Bearings Symposium, Cambridge (Massachussets, Etats Unis), 5-7 Juin 1973.* Article E-2776.
- **194-ROHSENOW W.M., HARTNETT J.P.** *Handbook of Heat Transfer*. New York, Saint Louis, San Francisco : McGraw-Hill, 1973. Pag.mult. ISBN 0-07-053576-0.
- **195-ROSS H.R.** The Use of HFC (CFC Free) Processes at The NASA Stennis Space Center. *Proceedings* of the 31st Aerospace Mechanisms Symposium, Hunsvill (Alabama), 14-16 Mai 1997. pp. 299-309.
- **196-RUTHS M., GRANICK S**. Tribology of Confined Fomblin-Z Perfluoropolyalkylethers : Molecular Weight Dependence and Comparison Between Unfunctionalized and Telechelic Chains. *Tribology Letters*, 1999, volume 7, n° 4, pp. 161-172.
- **197-SAFRONOV V., FEIGIN L.A., BUDOVSKAYA L.D., IVANOVA V.N**. Langmuir-Blodgett Films of Random Copolymers of Fluoroalkyl(meth)acrylate and methacrylic acid: Fabrication and X-Ray Diffraction Study. *Materials Science and Engineering:* C, 1995,volume 2, pp. 205-207.

- **198-SCHAEFER DALE W**. Engineered Porous Materials. *MRS Bulletin*, 1994, volume 19, n° 4, pp. 14-17.
- **199-SCHRAEDER M.E.** Surface-Contamination Detection Through Wettability Measurements. *Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1.* K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 541-556. ISBN 0-306-40177-0.
- 200-SCHULIEN H.E., Skylab Control Moment Gyro : a Description of the Inner Gimbal and Rotor Assembly and its Lubrication System. *Proceedings of the International Ball-Bearings Symposium, Cambridge (Massachussets, Etats Unis), 5-7 Juin 1973.* pp. 1-27.
- **201-SHAPIRO W., MURRAY F., HOWARTH R., FUSARO R**. Space Mechanisms Lessons Learned Study. Volume 1 : Summary. Cleveland (Ohio, Etats Unis) : National Aeronautics and Space Administration, 1995. 227 p. Rapport NASA-TM-107046.
- **202-SHAPIRO W., MURRAY F., HOWARTH R., FUSARO R**. Space Mechanisms Lessons Learned Study. Volume 2 : Literature Review. Cleveland (Ohio, Etats Unis) : National Aeronautics and Space Administration, 1995. 537 p. Rapport NASA-TM-107047.
- **203-SHARIVKER S.Y., ZOZULYA V.D.** Friction and Wear of Sintered Silicon Nitride Produced by Self-Propagating High-temperature Synthesis. *Soviet Journal of Friction and Wear*, 1992, volume 13, n° 4, pp. 92-95.
- **204-SHARMA S.K., SCHREIBER B., GUPTA P.K**. On the Traction Behavior of Perfluoropolyether Fluids. *Tribology Transactions*, 1997, volume 40, n° 2, pp. 273-278.
- **205-SHATOV A.A., ZHUKHOVITSKII A.A., GRIGOR'EV G.A., BORODIN A.N**. *Theory of Kinetics of Impregnation of Porous Bodies*. Boston (Angleterre) : British Library Lendng Division, 1984, 7 p. Rapport BLL-M-35917-(5828.4).
- **206-SHOGRIN B., JONES Jr W.R., WILBUR P.J., HERRERA-FIERRO P., WILLIAMSON D.L.** *The Effects of Ion Implantation on the Tribology of Perfluoropolyether-Lubricated 440C Stainless Steel Couples.* Cleveland (Ohio, Etats Unis) : National Aeronautics and Space Administration, 1995. 22 p. Rapport NASA T.M.-106965.
- **207-SHOGRIN B.A., JONES Jr. W.R., HERRERA-FIERRO P.** Spontaneous Dewetting of a Perfluoropolyether. *Lubrication Engineering*, 1996, volume 52, n° 9, pp. 712-718.
- **208-SHOGRIN B.A., JONES Jr. W.R., HERRERA-FIERRO P., LIN TZUHN-YUAN, KAWA HAJIMU**. *Evaluation of Boundary-Enhancement Additives for Perfluoropolyethers*. Cleveland (Ohio, Etats Unis) : National Aeronautics and Space Administation, 1996. 22 p. Rapport NASA T.M.-107393.
- **209-SIANESI D., ZAMBONI V., FONTANELLI R., BINAGHI M**. Perfluoropolyalkyethers: their Physical Properties and Behaviour at High and Low Temperatures. *Wear*, 1971, volume 18, n° 2, pp. 85-100.
- **210-SLADE R.A., FOTE A.A., FEUERSTEIN S.** *Thermally Induced Migration of Apiezon C. The Effects of Vacuum and Surface Finish.* El Segundo (Californie, Etats Unis) : The Aerospace Corporation, 1976. 31 p. Rapport n°AD-A 023089.
- **211-SLINN D.** Perfluorocarbon Inerted Solvent Cleaning. *Electronic Production*, 1993, volume 22, n° 2, pp. 37-40.
- **212-SMEETH M., SPIKES H.A**. The Influence of Slide/Roll on The Film Thickness on an EHD Contact Operating within Mixed Lubrication Regime. *Proceedings of the 22nd Leeds-Lyon Symposium on Tribology, Lyon, 5-8 Septembre 1995.* pp. 695-703.
- **213-SMEETH M., SPIKES H.A., GUNSEL S**. The Formation of Viscous Surface Films by polymer Solutions: Boundary or Elastohydrodynamic Lubrication ?. *Tribology Transactions*, 1996, volume 39, n° 3, pp. 720-725.

- 214-Space Tribology Handbook, éditeur European Space Tribology Laboratory (s.l.), 1997, feuilles libres.
- **215-SPIKES H.A., CANN P., CAPORICCIO G.** Elastohydrodynamic Film Thickness Measurements of Perfluoropolyether Fluids. *Journal of Synnthetic Lubrication*, 1984, volume 1, n° 1, pp. 73-86.
- **216-STORM P.D., BOGY D.B., WALMSLEY R.G., BRANDT J., SINGH BHATIA C**. Gaseous Wear Products from Perfluoropolyether Lubricants Films. *Wear*, 1993, volume 168, n° 1-2, pp. 31-36.
- **217-STOWERS I.F., PATTON H.G.** Techniques for Removing Contaminants from Optical Surfaces. *Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1*. K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 341-350. ISBN 0-306-40176-2.
- **218-STURTIVANT G.J.** Results of a 10 Nms Reaction Wheel Test Programme, Including Tests on a Nylon Pore Lubrication System. *Proceedings of the 2nd European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Meersburg (République Fédérale Allemande), 9-11 Octobre 1985*. Noordwijk (Pays Bas) : ESA, 1985. pp. 273-279.
- **219-SUGIMURA J., JONES Jr. W.R., SPIKES H.A**. EHD Film Thickness in Non-steady State Contacts. *Journal of Tribology*, 1998, volume 120, n° 3, pp. 442-452.
- 220-TAKADOUM J., Houmid-Bennani H., Mairey D. The Wear Characteristics of Silicon Nitride. Journal of the European Ceramic Society, 1998, volume 5, pp. 1-4.
- **221-TERPSTRA R.A., VAN EIJK J.P.G.M., VAN DER HEIJDE J.C.T**. Alternative Way of Producing Porous Silicon Nitride Ceramics for Membrane Application. *Key Engineering Materials*, 1997, volumes 132-136, n° 3, pp. 1770-1773.
- **222-***The Oil Impregnation of Phenolic-Resin-Based Materials Used in the Fabrication of Ball-Bearing Cages.* Noordwijk (Pays Bas) : European Space Agency, 1983. 14 p. Rapport ESA PSS-01-712 Issue 1.
- **223-**The Prevention of Oil Surface Migration (Creep) in Spacecraft Mechanisms. E.S.T.L. *Technical Bulletin*, 1986, n° 5, 1 p.
- **224-THOM M.A.** Removing Perfluorinated Polyether Greases. *Lubrication Engineering*, 1995, volume 51, n° 9, pp. 726-731.
- **225-TYNDALL G.W., LEEZENBERG P.B., WALTMAN R.J., CASTANEDA J.** Interfacial Interactions of Perfluoropolyether Lubricants with Magnetic Recording Media. *Tribology Letters*, 1998, volume 4, n° 2, pp. 103-108.
- **226-VENIER C.G., CASSERLY E.W., GUNSEL S.** Tris (2-Octyldodécyl) Cyclopentane, a Low Volatility, Wide Liquid Range, Hydrocarbon Fluids. 8th International Colloquium of Tribology "Tribology 2000", Esslingen (Allemagne), 14-16 Janvier 1992. article n° 13.1, 12 p.
- 227-VENKTASIVA MURTHY K.N., NAGARAJAN T.A. Computation of A Rotating Flow Past a Permeable Bed. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 1988, volume 39, pp. 447-450.
- **228-VERGNE P.** Rapport de Synthèse Présentant l'Analyse Physique et Chimique de Six Lubrifiants Spatiaux et Rhéologie Haute Pression de Trois Lubrifiants pour Usage Spatial. Lyon : INSA Lyon, 1992. 41 et 67 p. Marchés n° CNES/840/89/5990 et n° CNES/840/91/1318.
- 229-VIG J.R. Ozone Cleaning of Surfaces. J. Vac. Sci. Technol. A, 1985, volume 3, n° 3, pp. 1027-1034.
- **230-VILLE F.** *Pollution Solide dans les Lubrifiants, Indentation et Fatigue des Surfaces.* Thèse de Doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 16 Novembre 1998. 164 p. (n° d'ordre 98 ISAL0085).
- 231-VISCA M., MARCHIONNI G., SPATARO G., SILVANI R. Hydrofluoropolyethers, A Novel Class of Fluids Designed for High Performance, Low environmental Impact. *International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996.* pp. 735-737.
- 232-VOSS T. LT., SINGER H.B. G-200 Bearing Technomogy Improvement Program. Proceedings of the

International Ball-Bearings Symposium, Cambridge (Massachussets, Etats Unis), 5-7 Juin 1973. Article E-2764.

- 233-WALTERS C.T., DULANEY J.F., CAMPBELL B.E. Advanced Technology Cleaning Methods for High-Precision Cleaning of Guidance System Components. Newark Air Force Base (Ohio, Etats Unis)
 : Aerospace Guidance and Metrology Center, 1993. 51 p. Rapport n° AD-A308332.
- **234-WARD W.E.** Preparation of DMA Bearings for Accelerated Life Prediction Studies. *Lubrication Engineering*, 1979, volume 35, n° 1, pp. 17-24 et pp. 33-35.
- **235-WARD W.E., BENZING R.J.** Approaches to the Accelerated Life-Testing of Lubricants for Space. *Proceedings of the 1st European Space Tribology Symposium, Frascati, Italy, 9-11 April 1975.* pp. 158-162.
- 236-WASHBURN E.W. The Dynamics of Capillary Flow. Physical Review, 1921, volume 17, p. 374.
- **237-WEBER G.** *Mechanisms for Two Phase Flow in Porous Media*. Karlsruhe (Allemagne) : Forschungszentrum Karlsruhe G.m.b.H., 1995. 171 p. Rapport FZKA-5616.
- **238-WESTLAKE F.J., CAMERON A**. Optical Elastohydrodynamic Fluid Testing. *ASLE Transactions*, 1972, volume 15, n° 2, pp. 81-95.
- **239-WHITFIELD W.J.** A Study of Effects of Relative Humidity on Small Particles Adhésion to Surfaces. *Surface Contamination. Genesis, Detection, and Control. Volume 1.* K.L. Mittal. New York, Londres : Plenum Press, 1979. pp. 73-82. ISBN 0-306-40176-2.
- 240-WICKS Z.W. Jr, JONES F.N., PAPPAS S.P. Organic Coatings: Science and Technology. Volume I: Film Formation, Components, Appearance. New York, Chichester : John Wiley and Sons, Inc., 1992. 343 p. ISBN 0471614068.
- 241-WITTMAN C.L., EICHINGER E.C. The Search for Replacement for CFC 113 in The Precision Cleaning and Verification of Shuttle Hardware. *International Conference on Ozone Protection Technologies, Washington D.C. (Etats Unis), 21-23 Octobre 1996.* pp. 903-910.
- 242- YANG X.F., XI X.M. Critical Wetting Angle for Spontaneous Liquid Infiltration into orderly Packed Fibres or Spheres. *Journal of Materials Science*, 1995, volume 30, pp. 5099-5102.
- **243-ZEHE M.J., FAUT O.D.** Acidic Attack of Perfluorinated Alkyl Ether Lubricant Molecules by Metal Oxides Surfaces. *Tribology Transactions*, 1990, volume 33, n° 4, pp. 634-640.
- **244-ZHAO Z., BHUSHAN B, KAJDAS C**. Tribological Performance of PFPE and X-1P Lubricants at Head-Disk Interface. Part I. Mechanisms. *Tribology Letters*, 1999, volume 6, n° 2, pp. 141-148.
- **245-ZHAO Z., BHUSHAN B.** Tribological Performance of PFPE and X-1P Lubricants at Head-Disk Interface. Part I. Experimantal Results. *Tribology Letters*, 1999, volume 6, n° 2, pp. 129-139.

Annexe 1 APERÇU DES DIFFERENTES TECHNIQUES ET DE CONTRÔLE DU NETTOYAGE. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Glossaire

sputtering	procédé de dépose ou d'ablation par pulvérisation d'un produit
A.E.S.	Auger electrons spectroscopy
<i>S.I.M.S</i> .	secondary ion mass spectroscopy
<i>V.O.C.</i>	volatil organic compound
<i>G.W.P.</i>	global warming potential
<i>N.V.R</i> .	non volatil residue
C.F.C	chloro fluoro carbon
micelle	particule de matière maintenue en suspension dans un solvant grâce à un enrobage par des couches successives de molécules polaires (ou possédant des extrémités hydrophiles et hydrophobes)
<i>H.C.F.C</i> .	hydro chloro fluoro carbon
E.D.S.	energy dispersive spectroscopy of X ray
P.F.C.	perfluorocarbon
<i>O.D.P.</i>	ozone depleting potential
P.E.H.D.	polyéthylène haute densité
<i>P.M.M.A</i> .	polyméthylméthacrylate
P.F.P.E.	perfluoropolyalkyléther
E.D.a.X.	energy dispersion X-Ray analysis
<i>E.S.C.A</i> .	electron spectroscopy for chemical analysis
H.F.E.	hydro fluoro éther
azéotrope	mélange de deux corps purs se comportant aussi comme un corps pur
H.F.C.	hydro fluoro carbon
C.V.D.	chemical vapor deposition
E.R.A.	evaporation rate analysis
<i>I.S.S.</i>	ion scattering spectroscopy

I- Aperçu des différentes techniques de nettoyage

Parmi les techniques les plus courantes, on trouve l'emploi de détergents, liquides lessiviels, de solvants, des méthodes chimiques, mécaniques. Lorsqu'on ne souhaite pas un nettoyage jusqu'au niveau atomique, c'est-à-dire que la présence de monocouches moléculaires et de particules micrométriques est tolérée, ces techniques sont acceptables et présentent un avantage certain quant à leur coût.

Pour réduire davantage la contamination, d'autres procédés, thermiques le plus souvent, ont fait leur apparition : laser, rayons X, bombardement U.V./ozone, ions lourds (plasma), électropolissage, sputerring, ... Nous commencerons par les dernières citées mais elles seront peu détaillées. Notre effort se portera surtout les procédures basées sur des solvants. Cette technique est celle encore en vigueur au C.N.E.S. [50] et pour laquelle nous disposons du plus de recul et de savoir-faire [182].

1- Nettoyage aqueux

Les solutions aqueuses ne sont pas aussi contraignantes et c'est une des raisons qui ont conduit certains organismes à les utiliser, voire à axer toute la procédure de nettoyage sur ces solutions, bien que demeure le traitement des effluents [51].

Dans les solutions électrolytes détergentes, il existe une concentration de micelles critique, notée C_{mc} . La solution est alors également capable d'émulsionner certains solvants organiques [2]. L'action du détergent augmente quand la concentration en détergent croît, tout en restant inférieure à C_{mc} . Au-delà, elle reste constante. Pour une concentration en détergent supérieure à C_{mc} , de gros agrégats apparaissent (la solution diffuse la lumière).



Figure A1-1. : pouvoir détergent d'une solution colloïdale électrolyte [2]

En général, il n'y a pas corrélation entre propriétés détergentes et concentrations de micelles, mais plutôt sur la structure des micelles. On définit trois types de détergents :

- anioniques (M-R), où R est l'anion d'un acide gras (sulfate ou sulfonate),

- cationiques (R-X), où R est un cation (amine par exemple),

- non ioniques, non électrolytes.

<u>Acides et bases</u>

Quitmeyer **[187]** propose quatre différents types de nettoyants aqueux dont la nature n'est pas précisée. Sa procédure repose sur trois points :

- la nature du produit à ôter,
- la nature du métal à nettoyer,
- la propreté requise.

Selon lui, la technique classique de nettoyage en phase vapeur par du 1,1,1-trichloroéthane, du trichloroéthylène, du perchloroéthylène ou du chlorure de méthylène est efficace pour retirer les résidus (fluides de coupe, graisses, dérivés du pétrole et cires à haute température de fusion), mais pas pour éliminer les traces de doigts, les sels minéraux de l'eau et les films déposés.

Dans un domaine tout aussi sensible à la contamination que l'ultravide, Herbert et *al* **[107]** ont retenu une solution alcaline de pH=13 et le trichloroéthylène. L'objectif pour eux est d'éliminer toutes les espèces dont la tension de vapeur saturante est supérieure à la pression de travail. Les contaminants sont les fluides d'usinage, les revêtements anti - rouille, les traces de doigts, les encres diverses et les huiles et graisses testées. Le critère de réussite repose sur la faible désorption sous ultravide à température ambiante.

<u>Les tensio - actifs</u>

Hunt et *al.* **[115]** ont mis en place une procédure de nettoyage de systèmes inertiels de navigation uniquement basée sur l'eau et un détergent. Elle permet l'élimination des particules de diamètre supérieur à 5 μ m, qui représente la tolérance des pièces des mécanismes. Selon eux, cette voie est viable dans la mesure où un contrôle sévère des procédures est exercé. Les conditions de travail sont les suivantes :

- salle blanche de classe 10000,

- sol et chaussures adaptés à une dissipation de l'électricité statique,

- fourniture et utilisation d'une eau déminéralisée, de résistivité $\rho=15 \text{ M}\Omega.\text{m}^{-1}$ (si $\rho<10 \text{ M}\Omega.\text{m}^{-1}$, on observe une corrosion des métaux),

- filtration de l'eau à 0,2 μm lorsqu'elle est utilisée à 70°C.

La procédure s'appuie sur une immersion dans un bac à ultrasons d'eau et de détergent puis une aspersion avec une eau à 70°C sous pression. Après nettoyage, les pièces sont ensuite transférées dans une salle blanche de classe 100, sous flux laminaire d'azote. Les pièces sont ensuite étuvées sous pression réduite. Appliquée à des pièces de roulements, la procédure a donné satisfaction tant par l'absence de résidus ou de corrosion que pour le comportement en frottement.

Les autres avantages de cette technique sont le gain de temps (plus de pièces nettoyées en un temps équivalent avec l'ancienne méthode), une plus grande efficacité et une économie substantielle de CFC **[48]**.

Kanegsberg **[128]** a testé la compatibilité de métaux et de composites avec certains solvants aqueux. Le test repose sur sept jours d'immersion à température ambiante. Il constate qu'aucun polymère n'est indemne après une telle procédure. Il s'avère entre autres qu'une solution détergente sous pression est capable d'entamer le revêtement d'anodisation de l'aluminium.

Les ferrites nettoyées avec un solvant aqueux et des ultrasons sont endommagées. De plus, quand différents métaux sont nettoyés ensemble, il se produit une corrosion électrochimique. Selon l'auteur, les facteurs à considérer pour une amélioration de la procédure sont :

- la préparation des métaux aux effets de la corrosion,

- l'utilisation d'anti -corrodant,
- la complexité des composés,
- la température de rinçage,
- la technique de séchage retenue,
- le contrôle d'ensemble du procédé.

Wittman et *al.* **[241]** appuient leur procédure sur un solvant aqueux couplé avec un solvant organique. Les critères de sélection sont rassemblés dans le tableau suivant :

Niveau de propreté	Niveau de propreté Taille des particules (µm)		N.V.R. [*] maximum pour 100 ml
	< 25	pas de dépôt	
	25-50	68	
classe 100A	> 50-100	11	1 mg
	> 100, non métalliques	1	
	> 100, métalliques	0	

*N.V.R. : Non Volatile Residue

 Tableau A1-2 : critères de propreté particulaire [241]

<u>Les émulsions</u>

D'après Connolly [51], les émulsions savonneuses ou avec surfactants et les solvants organiques sont utilisés pour les mêmes contaminants (huiles, graisses, anti rouille, marques colorées, ...). Cependant, la satisfaction n'est jamais complète et un film résiduel demeure. L'objectif de l'auteur est la protection contre la corrosion en stockage, montage et utilisation des pièces ainsi nettoyées. Il suggère alors l'emploi d'une émulsion de kérosène (ou d'autres fractions du pétrole) dans l'eau, avec des émulsifiants non ioniques, anioniques ou cationiques. Selon lui, plus l'émulsion est fine, plus elle est stable. Mais le nettoyage avec les deux liquides de l'émulsion ne se fera pas aussi bien (la surface de contact avec une zone donnée est insuffisante). Il doit y avoir une quantité suffisante du produit servant à émulsionner les contaminants.

L'émulsion peut être utilisée par trempage ou par pulvérisation. Son action peut être accrue par une élévation de la température mais les risques d'inflammation sont augmentés également. Il existe aussi la possibilité d'ajouter des agents alcalins ou des solvants pour les résidus les plus résistants [51]. On obtient alors un "mélange" de plus en plus complexe dont l'efficacité n'est pas avérée et qui demandera des tests complémentaires. L'inefficacité du nettoyage est corrélée à l'observation de la rupture d'écoulement d'un film fluide. La présence d'une ou plusieurs impuretés empêche la formation d'un film homogène.

2- Utilisation de solvants organiques

Jusqu'à la prise de conscience et la reconnaissance des effets de certains solvants sur l'environnement, les CFC constituaient le principal agent nettoyant pour des organes dont les conditions d'utilisation et le rôle était respectivement sévères et primordial. Ces pièces nécessitaient un niveau de propreté irréprochable. En particulier, le CFC 113 était la base de la procédure en vigueur au C.N.E.S. **[50]** et dans d'autres secteurs de l'aéronautique **[143]**. L'action du solvant est, dans la majorité des cas, renforcée par une action "mécanique" induite par un générateur d'ultrasons, comme le montre le Tableau A1-3 ci-dessous.

Technique de nettoyage	Surface de verre	Surface métallique polie
dégraissage phase vapeur avec Fréon TF	11 - 28%	non donné
nettoyage par bain de Fréon TF avec ultrasons	69 - 92%	85 - 91%
aspersion de Fréon TF pression de 35 bar, 30 s	97%	92 - 95%
aspersion de Fréon TF pression de 70 bar, 5-10 s	99,8 - 99,95%	99,5 - 99,7%
irradiation par photons (10 flashes de 20 J/cm ² de 800 µs)	32 - 34%	33%
air comprimé (690 kPa, 10 s)	non donné	52 - 61%

Tableau A1-3 : taux d'élimination de particules d'alumine (diamètre de plus de 5 μm) sur verre et métal polis [**160**]

Contrairement aux techniques décrites précédemment, auxquelles on peut ajouter l'électro - polissage, les attaques chimiques, l'ablation laser qui constituent un nettoyage spécifique et au niveau atomique, l'utilisation de solvants reste un procédé assez général. L'emploi de fluides permet de dissoudre, d'émulsionner, de solubiliser les contaminants. La surface nettoyée n'est pas attaquée. Une procédure à base de solvants entre dans la même catégorie que la vaporisation par chauffage des polluants, ou encore une réaction en phase gazeuse, notamment pour l'élimination par oxydation des contaminants organo - carbonés.

Comme nous l'avons noté au I-2 du chapitre 2, on compte généralement quatre types de polluants. Etant donné que le (ou les) solvant(s) utilisé(s) n'attaque(nt) pas ou peu chimiquement la surface, les contaminants éliminés par des solvants sont ceux de types 2 et 4, et donc dans une moindre mesure, ceux de type 1. Ce sont essentiellement ces trois classes de contaminants qui peuvent perturber la lubrification fluide par la modification de la tension de surface, par des avaries provoquées par des grains de matière arrachés, par la modification des propriétés élastiques de surface (formation d'un oxyde de surface plus rigide).

D'une façon générale, les polluants sont constitués par des graisses, acides gras, hydrocarbures et des substances diverses [2]. Ainsi, on provoque un décollement d'une impureté (solide ou liquide) si :

$\gamma_{impureté-substrat} \ge \gamma_{solution-impureté} + \gamma_{substrat-solution}$ (A1-1)

L'objectif du nettoyage par un solvant est d'augmenter l'affinité de l'impureté pour celui-ci. Cela correspond à une diminution de la tension de surface $\gamma_{substrat-solution}$ et de $\gamma_{solution-impureté}$. Le solvant doit donc mouiller le substrat et le corps étranger.

L'emploi d'ultrasons permet d'améliorer l'efficacité d'un solvant [217]. L'énergie fournie par les transducteurs permet de venir facilement à bout des liaisons entre les contaminants et la surface en faisant caviter le solvant dans lequel les pièces à nettoyer sont immergées. Cette technique permet d'éliminer les particules micrométriques insolubles. Cependant, le délai d'action doit demeurer court (quelques secondes à quelques minutes). Il s'avèrerait que de longues sessions d'ultrasons (au-delà de 30 mn) peuvent entraîner une nouvelle contamination [217].

a- Les solvants seuls

Un solvant agit généralement par dissolution et déplacement chimique des polluants fluides et par dissolution, émulsion et solubilisation des autres. Ces trois dernières caractéristiques sont reliés à la nature du solvant :

- les solvants protoniques (ou protiques) possèdent des molécules plus ou moins polaires et contiennent un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène lié(s) à un atome électronégatif comme l'oxygène. Ce moment polaire peut permettre de solvater ou de dissoudre certains produits par la création de "ponts hydrogène".

- les solvants polaires aprotiques n'ont pas d'hydrogène associable mais des sites fortement polarisés (acétonitrile H₃C-C=N, diméthyl sulfoxyde DMSO (H₃C)₂S=O).

Le déplacement chimique repose sur la tension de surface du fluide nettoyant par rapport à celles des polluants, ainsi que sur la pression d'étalement [29].

Soit γ_a la tension de surface du polluant et γ_b celle du solvant. On considère une surface plane polluée. On définit alors la pression d'étalement F_{ab} comme :

$$F_{ab} = \gamma_a - \gamma_b - \gamma_{ab} (A1-2)$$

avec γ_{ab} tension de surface de l'interface entre a et b, difficile à appréhender.

On démontre que plus les phases a et b sont solubles, plus γ_{ab} tend vers zéro. Dans ce contexte, $F_{ab} = \gamma_a - \gamma_b$, alors déterminable.

Lorsque a et b sont insolubles, la phase b s'étale d'abord radialement à la surface du polluant. Si $\gamma_a < \gamma_b$, les molécules du fluide b parviennent ensuite à "accrocher" la surface entre différents îlots de salissures comme le montre la séquence a à d de la Figure A1-4 a. Le nettoyage est alors incomplet.

Quand les phases a et b sont solubles, dans une proportion donnée, en même temps que l'étalement radial se produit, une partie des molécules de b traverse le film polluant et atteint la surface. Celui-ci est alors progressivement chassé. Si la pression d'étalement est trop importante, le phénomène est trop rapide et l'étalement du fluide nettoyant se fait en laissant de nouveau à la surface des zones polluées et il faut recommencer. Si la pression d'étalement est plus modérée, le déplacement chimique est plus efficace, comme le montre la Figure A1-4 b.



Figure A1-2. : schéma du déplacement chimique **[29]** (a) avec des fluides insolubles, (b) avec des fluides solubles

Le taux de liquide polluant déplacé est proportionnel à la différence des tensions de surface mais inversement proportionnel aux viscosités. La nature du substrat est indifférente tant qu'il est mouillé par les liquides. En revanche, des phénomènes de chimisorption peuvent compliquer la situation et nous ne pouvons pas conclure ici. D'autre part, si le liquide nettoyant est trop volatil et ne s'adsorbe pas au substrat, il s'évapore facilement et le contaminant reprend sa place initiale. Ce phénomène est en général compensé en créant un flux constant de solvant à la surface de l'échantillon pollué, par immersion, par pulvérisation ou par un système d'évaporation condensation.

Une astuce consiste à introduire dans le solvant nettoyant une espèce non volatile qui s'adsorbe à la surface et empêche toute nouvelle contamination. Quelques fractions de pour cent d'un alcool fluoré, selon Bolster [29], créent une couche stoppant le ré - étalement du polluant et facilite le déplacement par solvant non polaire. Cette technique est néanmoins à éviter pour des surfaces dont la finalité est l'adhésion, le revêtement ou la lubrification.

En conclusion, le déplacement chimique d'un polluant fluide par un solvant est possible si :

- la tension de surface du solvant est plus faible que celle du polluant,
- la pression d'étalement est forte,
- le polluant est modérément soluble dans le solvant,
- le solvant est modérément volatil,
- la viscosité du solvant est faible.

b- Les co - solvants

Les co - solvants consistent à employer un fluide de rinçage distinct de celui de lavage [104, 105, 132, 175]. Ce fluide est insoluble dans le solvant de nettoyage. Les pièces à nettoyer sont immergées dans un mélange des deux fluides, miscibles ou non (mélange de deux quantités égales le plus souvent). On poursuit par une immersion dans le bac de rinçage où le fluide élimine les contaminants dissous. Ensuite, les pièces sont transférées dans la phase vapeur du fluide de rinçage. La vapeur se condense sur la surface des échantillons et les derniers contaminants sont ôtés par déplacement chimique. Chacun des bains peut être également pourvu de générateurs d'ultrasons.



Figure A1-3. : schéma d'un bac à ultrasons avec système de nettoyage par co - solvants par immersion et rinçage en phase vapeur d'après Owens [175]

3- Le bombardement d'ions lourds (plasma)

La surface à nettoyer est soumise à des ions et particules neutres (atomes d'argon ou d'hélium) de haute énergie, ainsi qu'aux radiations du plasma **[12, 32, 133, 233]**. Dans cette technique, les contaminants de nature organique sont volatilisés par formation de radicaux libres. En revanche, les contaminants non volatils (particules minérales surtout) ne sont pas éliminés.

L'installation comporte une enceinte à vide. La surface soumise au plasma est parfois altérée par la succession d'adsorption - désorption d'espèces chimiques qui modifient son énergie. Qu'en sera-t-il alors de la mouillabilité ? Cette technique permet en outre d'arracher les dernières monocouches de polluants dont l'énergie de liaison au substrat est inférieure à celle des espèces utilisées dans le bombardement. Cependant, un plasma oxydant ne peut pas être utilisé avec les métaux. Les paramètres qui assurent l'efficacité du plasma sont : la puissance et la fréquence servant à ioniser les molécules du gaz, le temps, le flux de gaz.



4- U.V./ozone

Cette technique est capable de produire des surfaces propres jusqu'à un niveau atomique lorsqu'elles ont été préalablement nettoyées par un procédé plus classique. Elle provoque une volatilisation des contaminants organiques en les transformant en gaz de H_2O et CO₂. D'après [**32**], le traitement U.V./ozone est plus efficace qu'un dégazage à 200°C sous ultra vide. Le traitement U.V./ozone est incapable d'éliminer les sels minéraux des traces de doigts. De plus, lorsque l'épaisseur des résidus organiques est trop importante, il peut se produire une réticulation des radicaux libres créés par la détérioration des produits initiaux.



Figure A1-5. : schéma et mécanisme du procédé UV/ozone de Vig [229]

Les paramètres influents du procédé sont : la longueur d'onde émise, la distance entre la source U.V. et l'échantillon à nettoyer, la nature des polluants, le pré - nettoyage, la nature du substrat à nettoyer. Plus la pièce est proche de la source d'U.V./ozone (quelques mm), plus le temps de nettoyage est court.

Les longueurs d'onde, émises par une ampoule à décharge dans de la vapeur de mercure, sont (Figure A1-2 b):

- λ_1 =253,9 nm, qui détruit les molécules d'ozone et génère les oxygènes atomiques. Ces atomes oxydent les composés organiques présents à la surface à nettoyer. Cette technique est plus efficace qu'avec un filtre monochromatique, efficacité évaluée par spectroscopie d'électrons Auger (A.E.S.), tests de mouillage et spectroscopie de masse (S.I.M.S.) [229].

- λ_2 =184,9 nm, qui forme l'ozone à partir de l'oxygène de l'air ambiant. Le taux d'ozone peut être augmenté en travaillant directement sous pression partielle d'oxygène.

Cette méthode s'avère efficace sur les métaux, les céramiques, le saphir, le verre, le mica, les semi-conducteurs et quelques polymères, alors que d'autres subissent des pertes de masse (PTFE, Viton). Pour les métaux ayant subi un pré - nettoyage **[229]**, la procédure est efficace pour une exposition d'environ 1 minute. Au-delà, des phénomènes de corrosion apparaissent. En effet, les impuretés de l'air (NO_x , SO_x) se combinent avec la vapeur d'eau formée pour créer des acides nitriques et sulfuriques.

5- Les fluides supercritiques

Les fluides supercritiques ont été appliqués au nettoyage en raison de leur aptitude à dissoudre certaines huiles. Cette technique a été retenue car elle répondait aux critères suivants:

- absence d'action sur l'ozone,
- faible ou absence de toxicité,

- coefficients V.O.C. (Volatile Organic Compoud) et G.W.P. (Global Warning Parameter) en accord avec la législation de l'époque (1991),

- absence d'inflammabilité,
- conditions de stockage et de recyclage

L'objectif de la procédure de Hunt **[114, 115]** était d'éliminer du phényl méthyl silicone retenu par effet capillaire sur une pièce de géométrie complexe provenant d'un accéléromètre.

Le dioxyde de carbone supercritique est capable de nettoyer les huiles siliconées audessous d'une certaine masse moléculaire seulement et en fonction de leurs natures et fonctionnalités. Pour l'éthane supercritique, l'élimination de l'huile siliconée est totale. La technique n'a pas été testée pour les particules et résidus non volatils (N.V.R.). Elle demeure spécifique et n'est *a priori* applicable qu'à des cas particuliers. Certains additifs permettent d'accroître leur polyvalence vis à vis des polluants.

II- Méthodes de contrôle de l'état de propreté

Quelles que soit la nature des contaminants à ôter et la technique retenue pour y arriver, il reste souhaitable de s'assurer que l'opération sera réussie. Cela peut se réaliser de plusieurs manières très différentes et plus ou moins simples. Nous ne parlerons pas des techniques basées sur l'adhésion en raison de leur spécificité.

1- La pesée

Cette technique est extrêmement simple. La précision dépend de celle de la balance employée. Le résultat obtenu demeure cependant global. En effet, la masse obtenue n'indique pas la nature des polluants résiduels, la façon dont ils sont présents et leur localisation. Il est donc préférable de coupler la pesée avec une analyse plus locale. De plus, la pesée n'est pas ou mal adaptée à des contaminants fluides.

2- Le mouillage

Il peut se diviser en deux points :

- l'étalement d'une goutte d'un fluide donné dans un temps déterminé [51]. Il permet de se rendre compte qualitativement de la mouillabilité de la surface, et en particulier de la présence de zones où celle-ci est perturbée.

- la mesure d'angle de goutte [143]. Le procédé permet d'évaluer l'homogénéité de l'état de surface en reproduisant toujours le même angle de contact d'une goutte à l'autre et la tension de surface du substrat [160, 162, 199]. Elle donne une réponse globale par l'intermédiaire de la tension de surface du substrat et permet de savoir si la technique de nettoyage conduit à un résultat reproductible. On obtient aussi des données très locales par le comportement d'une goutte en une zone donnée.

La tension de surface est caractéristique des espèces chimiques présentes à la surface et donc de la pollution résiduelle. Elle se sépare généralement en deux composantes **[52, 225]**. La partie dispersive chiffre la tendance du matériau à interagir via les forces de Van der Waals ou London. La seconde est polaire et concerne les liaisons hydrogène, les interactions acide -

base, voire la formation de liaisons chimiques. La détermination de la tension de surface repose sur l'utilisation de deux liquides, l'un polaire, l'autre où les forces de Van der Waals prédominent.

3- Autres méthodes (spectroscopiques, traceurs, ...)

L'analyse du taux d'évaporation (E.R.A.) repose sur l'évaporation d'un solvant adéquat déposé sur la surface nettoyée. Le taux d'évaporation est inversement proportionnel à la concentration de contaminants présents à la surface. L'adjonction d'un traceur radioactif **[160]** dissous dans le solvant permet de relier le taux de contamination au degré de pollution résiduelle.

Une méthode voisine a été employée par Herbert et *al.* [107] en plaçant les échantillons dans une enceinte à ultravide à température ambiante. Le procédé a également été employé par Foerster et *al.* [73] pour mesurer et enregistrer la pression causée par les molécules désorbées par bombardement de photons.

Parmi les techniques spectroscopiques possibles, nous trouvons essentiellement [160] : A.E.S. (Auger Electron Spectroscopy) [106], ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), EDaX (Energy Dispersion X-Ray Analysis), ISS/SIMS (Ion Scattering Spectroscopy/Secondary Ion Mass Spectroscopy), infrarouge classique et rasante respectivement du solvant et de la surface nettoyée [181, 241]. Les caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant.

	AES	ESCA	ISS/SIMS
limite de détection (une particule parmi _ autres)	10^{3}	10^{4}	10 ⁶
topographie	balayage de l'échantillon avec des spots de quelques µm de diamètre	toute la surface	toute la surface
profondeur du profil	quelques centaines d'Å/mn	possible mais lent	5 Å/mn
nature des matériaux possibles	solides (composés organiques dans des conditions très particulières)	la plupart	solides
profondeur sur laquelle le signal est produit	20 Å	50 Å	une monocouche
chimie	sensibilité au degré d'oxydation	sensible au degré d'oxydation et à la structure cristalline	composition moléculaire

 Tableau A1-7 : caractéristiques des spectroscopies AES, ESCA et ISS/SIMS [160]

On trouve également comme possibilités:

- la spectrométrie U.V., évaluant le changement d'absorbance du solvant avant et après le nettoyage [181],

- l'analyse chromatographique en phase gazeuse du solvant couplée à la spectroscopie de masse [181].

- la microscopie électronique à balayage, parfois utilisée pour "compter" les particules résiduelles [162, 241] par unité de surface nettoyée.

Le plus simple, et aussi parfois le plus dangereux, est d'essayer directement les pièces nettoyées. Si une avarie ou un problème survient dans les conditions où elles doivent fonctionner, la procédure est à revoir [100]. Les autres possibilités citées par Mittal [160] sont

- l'ellipsométrie,

:

- la réémission photométrique,
- la mesure du coefficient de frottement,
- la mesure de résistivité du solvant [114, 115].

III- Protocole d'évaluation des remplaçants du CFC 113

1- Matériel utilisé

Le mode de nettoyage sélectionné utilise une machine de nettoyage en phase vapeur, adaptée aux deux types de solvants. Il comporte une cuve d'ébullition, une cuve de rinçage froide. Chaque cuve a un volume de 18 l et est munie de générateurs d'ultrasons de fréquence 40 kHz. Une rehausse surmontée de serpentins condenseurs permet de soumettre les pièces à la vapeur du solvant organique provenant de la cuve d'ébullition (Figure A1-5).

Le système de chauffage de la cuve d'ébullition est constamment en route. Dès que la température d'ébullition du solvant est atteinte et tant que le changement de phase liquide - vapeur peut se faire (i.e. tant qu'il y a du liquide dans la cuve d'ébullition), la température reste constante. Ainsi, la température indiquée croît avec la pollution du bain. Les contaminants fluides se répartissent dans le bac d'ébullition et de rinçage.

D'autre part, les vapeurs de solvant condensées passent, avant de retomber dans la cuve de rinçage, par une cartouche filtrante (filtration nominale 10 μ m) et un tamis moléculaire (Siliporite NK 30 B 2,5/5 mm). On élimine ainsi les poussières et les traces d'eau respectivement. Le tamis moléculaire est une zéolithe alumino silicate métallique. Le temps de régénération du solvant (renouvellement du volume de cuve) est d'environ une heure. La cuve de rinçage est donc remplie d'un solvant fraîchement distillé.

2- Protocole expérimental

a- Création d'un état de référence

Toutes les pièces en acier Z100CD17 reçue sont nettoyées selon la procédure suivante, appelée "quatre solvants" afin de les placer dans un état de référence :

- une immersion dans un bac à ultrasons contenant une solution à 1 % en volume de détergent alcalin, pendant 20 mn à 60°C. Cette étape a pour objectif d'éliminer la contamination la plus grossière (particules, polluants organiques moins liés à la surface, ...)

- un rinçage sous courant d'eau froide,

- un rinçage eau bidistillée,

- une immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'hexane (pureté : 95 %), pendant 20 mn à 60°C,

- une immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'acétone (pureté : 99,7 %), pendant 20 mn à 60° C,

- une immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'éthanol (pureté : 99,8 %), pendant 20 mn à 60°C.

- conditionnement sous pression réduite en sac de PEHD classe 100 thermosoudé jusqu'à utilisation.

A la fin de cette étape, un contrôle est effectué pour déterminer la tension de surface de l'acier, le niveau de contamination moléculaire à atteindre. A titre indicatif, le taux de contamination par des particules est également déterminé.

b- Protocole avec les remplaçants du CFC 113

Les échantillons sont séparés en trois lots :

- le premier sert à évaluer l'efficacité de la procédure "quatre solvants" vis à vis des contaminants considérés,

- un second servira à l'évaluation de l'hydrofluoroéther,

- le troisième sera employé avec l'hydrocarbure fluoré.

On considère deux pièces pour chacun des contaminants et chaque procédure évaluée. L'une d'elles servira à la détermination de la tension de surface et l'autre à celle de la contamination moléculaire après la phase de contamination - nettoyage.

Chaque lot de pièces en acier est contaminé. Puis il subit ensuite le nettoyage selon une procédure incluant une solution détergente et un ou des remplaçants des CFC et établie au préalable. Les procédures en question sont exposées ci-après.

Procédure quatre solvants

- nettoyage selon la procédure des "quatre solvants",

- conditionnement sous pression réduite en sac de PEHD classe 100 thermosoudé.

Procédure avec l'hydrofluoroéther ou l'hydrofluorocarbone

- immersion dans un bac à ultrasons contenant une solution à 1% en volume de détergent alcalin RBS 25, pendant 20 mn à 60° C

- rinçage sous courant d'eau froide puis par aspersion d'eau distillée,

- immersion pendant 5 mn dans la cuve de solvant organique en ébullition,

- immersion pendant 5 mn dans la cuve de solvant organique froid pour le rinçage,

- passage de 5 mn dans la phase vapeur du solvant organique (amélioration du déplacement chimique),

- conditionnement sous pression réduite en sac de PEHD classe 100 thermosoudé.

I- Aperçu des différentes techniques de nettoyage	
1- Nettoyage aqueux	
Acides et bases	
Les tensio - actifs	
Les émulsions	
2- Utilisation de solvants organiques	
a- Les solvants seuls	
b- Les co - solvants	
3- Le bombardement d'ions lourds (plasma)	
4- U.V./ozone	
5- Les fluides supercritiques	
II- Méthodes de contrôle de l'état de propreté	
1- La pesée	
2- Le mouillage	
3- Autres méthodes (spectroscopiques, traceurs,)	
III- Protocole d'évaluation des remplaçants du CFC 113	
1- Matériel utilisé	
2- Protocole expérimental	
a- Création d'un état de référence	
b- Protocole avec les remplaçants du CFC 113	
Procédure quatre solvants	
Procédure avec l'hydrofluoroéther ou l'hydrofluorocarbone	

Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale

Annexe 2 IMPREGNATION DES STRUCTURES POREUSES

<u>I-</u> Justification des valeurs des paramètres de <u>l'imprégnation</u>

Dans le Chapitre 5, nous avons exposé les différentes étapes de l'imprégnation de structures poreuses. Nous résumons ici les résultats en termes d'évolution de masses et de porosité à chaque étape pour chaque matériau.

1- Nettoyage, étuvage

Le nettoyage s'appuie sur un extracteur de Soxhlet (Figure A2-1) et dure six heures. Le solvant employé est de l'éthanol (grade Purex pour analyses) pour tous les matériaux, sauf le polyimide Meldin 9000. Ce dernier était fourni imprégné. Les pièces imprégnées de Pennzane SHF X-2000 (cyclopentane ramifié) ont été nettoyées avec de l'hexane (grade Purex pour analyses) qui solubilise complètement cette huile. Il a donc été possible de remonter à la porosité de ce matériau. L'éthanol a été également employé avec celles contenant de la Fomblin Z25 (perfluoropolyalkyléther linéaire). Ce lubrifiant ne pouvant jamais être totalement éliminé par ce solvant, la porosité de ces pièces sera prise comme égale à la moyenne de celles initialement imprégnées de cyclopentane ramifié. Aussi, à la fin du nettoyage du Meldin 9000 initialement imprégné de perfluoropolyalkyléther linéaire, on peut écrire :

(masse du Meldin 9000 partiellement imprégné)= (masse du réseau solide)+(masse du lubrifiant résiduel) $m_{échantillon} = \rho_{solide}.(1-\phi_{VC}).V_{tot} + \rho_{huile}.\phi_{VC}.V_{tot}.T_{ie}$ (A2-1)

 T_{ie} intervient dans la mesure où nous ne sommes pas à saturation. Nous supposons que le Meldin 9000 est homogène et que la moyenne de la porosité volumique corrigée obtenue pour les échantillons initialement imprégnés de cyclopentane ramifié ($\Phi_{VC}=22,89~\%$) est la même que celle des échantillons contenant du perfluoropolyalkyléther linéaire. On obtient donc pour le taux d'imprégnation :

$$T_{ie} = \frac{m_{\acute{e}chantillon} - \rho_{solide} . (1 - \phi_{VC} . V_{tot})}{\rho_{huile} . \phi_{VC} . V_{tot}}$$
(A-2)

Connaissant la masse à la réception des pièces, il est possible de remonter au taux d'imprégnation. Inversement, en considérant un taux d'imprégnation de 100 %, il est possible de déterminer quelle sera la masse de l'échantillon poreux imprégné.

Ceci implique que les approvisionnements à venir se constitueront uniquement le Meldin 9000 imprégné de cyclopentane ramifié. Certaines seront nettoyées afin de les imprégner par la suite avec du perfluoropolyalkyléther linéaire. Il demeurera le risque d'une mémoire chimique des structures précédemment imprégnées de cyclopentane ramifié.



Figure A2-1. : extracteur de Soxhlet

L'étuvage dure huit heures, retour à la température ambiante compris. Le chauffage est arrêté tout en maintenant le pompage. Cela limite une reprise d'humidité. La température choisie est de 60°C, compatible avec tous les matériaux et notamment les résines phénoliques. La pression lors de l'étuvage est en moyenne de 5.10^{-5} bar.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs moyennes des pertes après nettoyage et étuvage, ainsi que les porosités volumiques corrigées pour chaque matériau.

	papier phénolique	tissu phénolique	Meldin 9000	Si ₃ N ₄	acier 316L
perte de	0,0023	0,0025	0,2373	0,0096	0,0001
masse après					
nettoyage (g)	(0,0012-0,0035)	(0,0023-0,0027)	(0,2342-0,2410)	(0,0077-0,0143)	(0,0001-0,0002)
perte de	0,0042	0,0228	0,0245	0,0001	0,0002
masse après					
étuvage (g)	(0,0026-0,0057)	(0,0120-0,0330)	(0,0223-0,0285)	(0,0000-0,002)	(0,0000-0,0004)
	2,67	0,35	22,89	24,93	35,72
$\Phi_{ m vc}$ (%)					
	$(156_{-}411)$	(0.00 1.28)	(22.60-23.12)	(23 71_26 31)	(34 77-36 68)

*les valeurs en italiques indiquent respectivement le minimum et le maximum des valeurs mesurées.

Tableau A2-1 : pertes de masses moyennes et porosités volumiques moyennes

Dans certains cas (papier et tissu phénoliques, acier 316L), une prise de masse a été enregistrée après nettoyage. Elle était alors de l'ordre de grandeur des pertes normalement attendues et mesurées.

2- Choix de la température et vitesse de montée capillaire

L'imprégnation est conditionnée par la pression capillaire (loi de Laplace) et la vitesse de montée du fluide sous l'action de cette dépression est donnée par la loi de Hägen-Poiseuille. Le Tableau A2-2 donne la vitesse d'avancée du fluide dans un capillaire ainsi que le temps de remplissage. Les caractéristiques sont les suivantes : rayon égal au rayon de pore moyen de chaque matériau, longueur 5 mm, à 60°C, angle de mouillage considéré comme égal à zéro.

		papier phénolique	tissu phénolique	Meldin 9000	Si ₃ N ₄	acier 316L
PFPE linéaire	vitesse de montée capillaire	22,8 µm/s	0,12 µm/s	2,93 µm/s	0,99 µm/s	43,4 µm/s
	durée de remplissage	220 s	42654 s	1706 s	5018 s	115 s
cyclopentane	vitesse de montée capillaire	149,7 μm/s	0,77 µm/s	19,2 µm/s	6,5 µm/s	283,9 µm/s
ramme	durée de remplissage	33 s	6515 s	260 s	766 s	18 s

Tableau A2-2 : vitesses de montée capillaire et temps de remplissage d'un capillaire

Les temps nécessaires au remplissage de ce capillaire rectiligne sont extrêmement faibles. Cependant, l'approche reste unidimensionnelle, fait abstraction de la tortuosité et de l'interconnection du réseau de pores d'une structure réelle. Le choix d'une immersion à chaud, illustrée Figure A2-2 et sur 100 h laisse une marge de sécurité confortable.

3- Pression de travail

Imprégner sous pression réduite permet de vaporiser les espèces dissoutes et adsorbées. La phase critique est l'élimination d'inclusions gazeuses. Les pores ne sont en effet pas rectilignes. Le risque majeur est donc que, lors de l'utilisation, cette poche de gaz s'expanse lorsqu'elle est soumise à un ultravide. Ce faisant elle peut extraire de façon anormale du lubrifiant. Nous avons donc tenté de quantifier ce phénomène. L'ouvrage de Bear [18] sur la dynamique des fluides dans les milieux poreux tend à nous conforter dans l'idée qu'une imprégnation à saturation est impossible.

Supposons qu'une bulle d'air soit restée piégée dans un des capillaires de la structure poreuse. Cette bulle occupe un volume V, pour un capillaire de longueur L et de rayon r. Lorsque l'imprégnation s'est achevée et que les éprouvettes et le fluide sont mis à pression ambiante, la pression du gaz dans la bulle redevient égale à la pression atmosphérique, soit 10^5 Pa. Cette hypothèse est sans doute fausse mais elle constitue le cas le plus défavorable. Cependant, la pression du fluide à cette interface n'est en théorie pas égale à la pression

atmosphérique, mais est donnée par la relation de Laplace : $P = \frac{2.\gamma \cdot \cos(\theta)}{r}$, avec γ tension de

surface du fluide dans le capillaire et θ angle de mouillage du fluide sur la paroi du capillaire. Sous vide poussé, le fluide situé entre l'extérieur du capillaire et l'inclusion gazeuse est soumis à une différence de pression. La vitesse du fluide est donnée par la loi de Hägen-Poiseuille.



Figure A2-2. : schéma de la vidange d'un pore par expansion d'une inclusion gazeuse

Tout se passe comme si le ménisque intérieur se déplaçait à la vitesse v, donc v=dL/dt.

Si on suppose que le gaz se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire P(t).V(t)=n.R.T, où P(t) et V(t) désignent respectivement la pression et le volume du gaz à une date t et n le nombre de moles de gaz considéré. V(t) peut par ailleurs s'exprimer en fonction des caractéristiques du capillaire, soit : $V(t) = V_i + \pi r^2 (L_0 - L(t))$, avec L_0 longueur du fluide à t=0, L(t) longueur de fluide à la date t et V_i le volume initial de l'inclusion gazeuse.

On obtient alors l'équation différentielle :
$$\frac{dL}{dt} = \frac{\left(\frac{n.R.T}{\left(V_i + \pi . r^2 . \left(L_0 - L(t)\right)\right)} - P_{vide}\right)r^2}{8.\eta.L(t)}$$
. Ainsi, au

fur et à mesure que cette inclusion gazeuse subit son expansion, la pression décroît et l'expulsion de lubrifiant en est d'autant moins facilitée. Il vient donc après intégration et en prenant L=0 pour accéder au temps nécessaire pour vider le capillaire :

(temps d'expulsion) $\equiv t = t_1 + t_2 + t_3$, avec :

$$t_{1} = \frac{4.\eta L_{0}^{2}}{P_{\text{vide}} \cdot r^{2}}, \quad t_{2} = -\frac{8.\eta \cdot n.R.T.L_{0}}{\pi \cdot r^{4} \cdot P_{\text{vide}}^{2}} \text{ et } n = \frac{\rho_{i} \cdot V_{i}}{M} \text{ où } M \equiv (\text{masse molaire du gaz inclus}) \text{ et }$$

$$t_{3} = \frac{8.\eta \cdot n.R.T}{\pi^{2} \cdot r^{6} \cdot P^{3}_{\text{vide}}} \cdot \left[P_{\text{vide}} \cdot \left(V_{i} + \pi \cdot r^{2} \cdot L_{0}\right) - n.R.T\right] \ln \left(\frac{n.R.T - P_{\text{vide}} \cdot \left(V_{i} + \pi \cdot r^{2} \cdot L_{0}\right)}{n.R.T - P_{\text{vide}} \cdot V_{i}}\right)$$

$$P_{vide}=10^{-5}$$
 Pa, $\eta=0.54$ Pa.s, $L_0=10^{-2}$ m, $r=10^{-6}$ m, $\rho_i=1.29$ kg.m⁻³ (masse volumique de l'air), M=29.10^{-3} kg.mol⁻¹ (masse molaire de l'air), R=8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹, T=300K, V_i=10⁻¹⁸ m³.

$$\Rightarrow$$
 t=t₁+t₂+t₃=2,16.10¹³-1,52.10¹⁹+1,52.10¹⁹ \approx 2,16.10¹³ s

Cet aspect semble donc peu préjudiciable. Il n'est donc pas nécessaire d'atteindre des pressions extrêmement basses pour parvenir à une imprégnation satisfaisante.



Figure A2-3. : schéma du bac d'imprégnation

II- Taux d'imprégnation obtenus

1- Elimination du surplus de lubrifiant

L'essuyage par papier absorbant ou le soufflage d'air propre et sec constituent des méthodes extrêmement subjectives et ne permettent pas le moindre contrôle. Des résultats sur des résines phénoliques conduisent à l'élimination tantôt d'un faible pourcentage de l'huile présente, tantôt de près de la moitié du lubrifiant. Il est aussi parfois question de centrifugation. Auquel cas, quels paramètres choisir (vitesse de rotation, durée de l'opération, température de travail, ...) ? Notons cependant que les échantillons poreux possèdent généralement une symétrie axiale. Selon la manière employée pour centrifuger ces pièces, un gradient d'imprégnation peut apparaître.



Figure A2-4.- : sens des gradients d'imprégnation créés par centrifugation lors de l'élimination du surplus d'huile

Ces remarques sont également valables lorsqu'on emploie la gravité. Le gradient est alors orienté dans le sens de l'accélération de la pesanteur.

L'acier poreux, à la sortie du bac d'imprégnation, dispose en moyenne d'un surplus de 10 % environ. La perte par écoulement avait atteint son maximum au bout de quatre jours. L'excès de lubrifiant n'était plus visible après le 1^{er} jour. Aussi sommes-nous partis de cette base-là pour définir un temps d'égouttage plus raisonnable des pièces en acier poreux. Pour les deux lubrifiants, après un temps d'égouttage moyen de 20 h à température ambiante, le taux d'imprégnation moyen obtenu était de 90 % environ.

Les autres matériaux ont des rayons de pore plus faibles et une perméabilité moindre. L'écoulement du fluide est donc plus difficile. Le perfluoropolyalkyléther linéaire est presque deux fois plus lourde que le cyclopentane ramifié. Elle est aussi deux fois plus visqueuse à 20° C. Or, la masse volumique et la viscosité apparaissent toujours sous forme du rapport ρ/η . Il ne devrait donc pas y avoir de différence de comportement notable entre les deux huiles. D'autre part, comme les lubrifiants sont assez visqueux, il convient d'opérer à chaud (40°C) pour réduire le temps de cette opération.

Le tableau ci-dessous résume les conditions d'élimination de l'excédent d'huile par égouttage par action de la gravité.

Matériau	Utilisation étuve à 40°C	Temps d'égouttage
résine phénolique base papier	oui	20 mn
résine phénolique base tissu	oui	20 mn
Meldin 9000	oui	15 mn
Si ₃ N ₄	oui	20 mn
acier 316L	non	20 h

Tableau A2-3 : temps d'égouttage de chaque matériau

2- Taux d'imprégnation des structures poreuses

Le choix des paramètres a conduit à la mise en place d'une procédure d'imprégnation. L'application de cette dernière aux différentes structures poreuses et aux deux huiles a donné des taux d'imprégnation dont les moyennes sont représentées sur la Figure A2-5. Etant donnée la faible porosité de la résine phénolique base tissu, le taux d'imprégnation (équation 5-19) n'a pas réellement de signification pour ce matériau.



Figure A2-5. : taux d'imprégnation moyens, maxima et minima après égouttage

Afin de commenter ce qui peut paraître de prime abord comme un échec dans la maîtrise de l'imprégnation de la résine phénolique base papier (et tissu), réalisons une évaluation rapide

	papier	tissu
	phénolique	phénolique
diamètre intérieur (mm)	42,	,80
diamètre extérieur (mm)	46,	,50
épaisseur (mm)	8,	00
diamètre du logement de la bille (mm)	4,2	20
nombre de billes	26	
porosité volumique corrigée ϕ_{VC} (%)) 2,67 0,35	
volume de matière (cm ³)	1,41	
surface totale de la cage (cm ²)	33.	,96
volume des pores (cm ³)		
=volume de lubrifiant (cm ³)	$0,040 = 40 \ \mu l$	$\approx 0,005 = 5 \ \mu l$
masse de lubrifiant (mg)		
(perfluoropolyalkyléther linéaire)	69	9
(cyclopentane ramifié)	32	4

du volume de lubrifiant à emmagasiner dans le cas d'une cage en résine phénolique dont les caractéristiques sont les suivantes et équipant les roulements pour le banc d'essais RAMI :

Tableau A2-4 : volume moyen de lubrifiant stocké dans une cage en résine
phénolique

L'imprégnation à saturation d'une cage en résine phénolique revient donc, en moyenne, à avoir moins d'une dizaine à quelques dizaines de μ l de lubrifiant. Ce volume, en le supposant accessible, est réparti de façon homogène dans tout le "volume poreux". Or, nous évoluons dans un bac d'imprégnation d'une centaine de cm³. Les tests de porosimétrie mercure sur ces matériaux ont montré un volume poreux faible. Si la cage était massive, et la répartition de lubrifiant homogène, le film de lubrifiant généré dans le cas de la résine phénolique base tissu aurait moins de 1,5 µm d'épaisseur.

A titre indicatif, les micropipettes vendues dans le commerce permettent de doser au mieux 1μ l à la fois. Cela ne permet en aucun cas de garantir une répartition équitable dans tout le volume. En conclusion, il est certainement plus simple d'ajouter la quantité de lubrifiant voulue dans le roulement avec une cage massive que d'utiliser une résine phénolique "imprégnée".

I- Justification des valeurs des paramètres de l'imprégnation	
1- Nettoyage, étuvage	
2- Choix de la température et vitesse de montée capillaire	
3- Pression de travail	
II- Taux d'imprégnation obtenus	
1- Elimination du surplus de lubrifiant	
2- Taux d'imprégnation des structures poreuses	

Annexe 3 MISE EN ŒUVRE ET EVALUATION DE LA LUBRIFICATION FLUIDE DANS UN ROULEMENT POUR AMBIANCE SPATIALE AVEC LE BANC D'ESSAIS RAMI

I- Objectifs. Paramètres des essais

Le banc d'essais RAMI permet de tester en continu le comportement de roulements pour ambiance spatiale en enregistrant le couple. L'objectif est de déterminer la ou les combinaisons de paramètres parmi ceux considérés au cours des chapitres 2 à 5 : nettoyage des pièces métalliques du roulement, comportement du lubrifiant, efficacité du film barrière et intérêt de l'emploi d'une cage poreuse.

La bague intérieure est entraînée en rotation et la bague extérieure est reliée à un couplemètre. Le schéma du système et les caractéristiques des roulements sont les suivantes :



Figure A3-1. : schéma de principe du banc d'essais RAMI

bague extérieure :	
diamètre intérieur (mm)	47,459
diamètre extérieur (mm)	55
bague intérieure :	
diamètre intérieur (mm)	35
diamètre extérieur (mm)	42,531
cage alvéolaire :	
diamètre intérieur (mm)	42,80
diamètre extérieur (mm)	46,50
diamètre logement de la bille (mm)	4,20
billes :	
diamètre (mm)	3,969
nombre	26

 Tableau A3-1 : caractéristiques des roulements testés avec RAMI

Plusieurs paramètres sont ajustables et sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Ils incluent notamment les points évoqués tout au long des chapitres 2 à 5.

	Paramètre	Nombre et
		nature du choix
1-	nature du lubrifiant	2 huiles
2-	nature de la cage poreuse	5 matériaux
3-	nature et présence du film barrière	1 film barrière présent/absent
4-	quantité de lubrifiant	à définir
5-	charge appliquée	à définir
6-	précharge	fixée
7-	vitesse de rotation ω	$0 \le \omega \le 150 \text{ tours/mn}$
8-	rodage du roulement	2 oui/non
9-	guidage de la cage	à définir
10-	mode de nettoyage	4 techniques
11-	durée de l'essai	à définir
12-	température de travail	non contrôlée mais enregistrée

Tableau A3-2 : paramètres d'un essai

Cela représente un total de 9 paramètres au moins. Ces paramètres ne sont pas indépendants, des couplages existent entre eux. Cela permet en l'occurrence d'éviter des combinaisons incompatibles ou inutiles en s'appuyant sur les résultats des chapitres 2 à 5.

Paramètres liés	Nature du lien			
$1 \leftrightarrow 4 \leftrightarrow 12$	 viscosités des huiles 			
	- dégradation auto-catalytique du PFPE			
$1 \leftrightarrow 3$	- interaction lubrifiant – film barrière			
$1 \leftrightarrow 10$	- dégradation auto-catalytique du PFPE			
	 démouillage Pennzane 			
$1 \leftrightarrow 5 \text{ et } 6$	- aptitude à générer des films EHD			
	- dégradation auto-catalytique du PFPE			
$2 \leftrightarrow 4$	- taux d'imprégnation, porosité			
	- aptitude à générer des films EHD			
$2 \leftrightarrow 7$	- centrifugation (à écarter car ω faible)			
$2 \leftrightarrow 12$	- différentiel thermique huile – structure			
	poreuse			
$3 \leftrightarrow 4$	- facilité de confinement			

 Tableau A3-3 : couplage entre les paramètres des essais RAMI

1- Paramètres fixés

Un certain nombre de paramètres seront dans un premier temps figés. Il s'agit de :

- la quantité de lubrifiant : les structures poreuses seront imprégnées à saturation et on procèdera à un ajout de lubrifiant sur les éléments roulants et les pistes. Cette quantité pourrait être fixée à 5% du volume libre calculé à l'aide des caractéristiques des roulements (volume entre les bagues intérieure et extérieure, la cage et les billes, **mais excluant le volume poreux de la cage**). Ce point reste néanmoins à confirmer. Le tableau ci-dessous résume les quantités de lubrifiant que cela représente dans chaque cas.

	PTFE	papier phénolique	Meldin 9000	acier poreux	
porosité (%)	0	≈ 2,5	≈ 22,8	≈ 35,7	
volume libre dans la cage V_1 (cm ³)	0	0,038	0,322	0,503	
volume libre dans le roulement V_2 (cm ³)	1,221				
volume libre total V ₃ =V ₁ +V ₂ (cm ³)	1,221	1,259	1,543	1,724	
volume de lubrifiant rajouté V ₄ (=0.05xV ₂) (cm ³)	0,061	0,061	0,061	0,061	
volume total de lubrifiant présent V ₅ (=V ₁ +V ₄) (cm ³)	0,061	0,099	0,383	0,564	

Tableau A3-4 : volumes de lubrifiant dans un roulement selon la nature de la cage

- la charge axiale sur le roulement : La précharge du roulement (100N \pm 10 %) sert de charge.

- la vitesse de rotation ω : Elle et fixée à 120 tours/mn. Le maximum accessible est de 150 tours/mn.

- le mode de guidage de la cage : Ce paramètre intervient essentiellement pour des vitesses de rotation élevées. Une seule géométrie est pour l'instant considérée. Il s'agit de cages alvéolaires. Le Meldin 9000 pose un problème : à l'heure actuelle, seuls des séparateurs sont disponibles chez le fournisseur.

- la durée de l'essai : En se fixant un nombre de cycles maximum de 4 millions, et avec une vitesse de 120 tours/mn, un test dure environ 1 mois.

- la température et l'atmosphère de travail : la température est enregistrée mais non contrôlée. Le dossier technologique de RAMI fait état de la possibilité de travailler sous air ou azote sec (Hr < 5 %).

2- Paramètres variables

Après ces paramètres figés, les quatre principales variables à considérer lors de l'étude sont les suivantes :
- la nature du lubrifiant : Fomblin Z25, Pennzane SHF X-2000, et une (des) graisse(s). Les deux huiles sont celles communément employées dans le domaine spatial. La nature de la graisse reste à définir (huile de base, épaississants)

- la nature du matériau de la cage : papier phénolique, Meldin 9000, PTFE et acier. Les trois premiers matériaux sont ceux rencontrés dans des roulements évoluant en ambiance spatiale. Le tissu phénolique est écarté dans la mesure où sa porosité est presque nulle et que ses propriétés sont proches de celles du papier phénolique. Le retenir aussi reviendrait à doubler des essais. Le dernier présente l'avantage d'être très homogène, facilement imprégnable et dans une matière facile à trouver. De plus, cela permet de couvrir de manière assez large la palette du couple (rayon moyen de pore)-(porosité) comme le montre le tableau ci-dessous.

	PTFE	papier phénolique	Meldin 9000	acier poreux
r _{pore moyen} (µm)	0	3,90	0,50	7,40
porosité (%)	0	≈ 2,5	≈ 22,8	≈ 35,7

Tableau A3-5 : gamme rayon de pore - porosité des différents matériaux de cage

- la technique de nettoyage : Les procédures retenues sont celles dans le cadre de l'évaluation des remplaçants de CFC (chapitre 2) et de l'emploi de la Pennzane SHF X-2000 avec une surface polie miroir (chapitre 5) : quatre solvants (eau savonneuse, hexane, acétone, éthanol), trichloroéthylène - acétone, Vertrel MCA+.

- utilisation ou pas d'un film barrière : L'objectif de RAMI est de tester l'efficacité des films barrière, à savoir la fonction de ces types de produits, et non un produit en particulier.

Ainsi, si on considère 3 lubrifiants, quatre matériaux de cage potentiels, quatre procédés de nettoyage et deux attitudes vis à vis du film barrière (présent ou absent), cela représente : 3x4x4x2=96 cas de figure. Chaque cas représente une paire de roulements dans la configuration de RAMI. A chaque test, on peut faire fonctionner 4 cas. Et un test devrait durer pour l'instant au maximum un mois (4 millions de cycles à 120 tours/mn).

Au temps nécessaire à la réalisation et la conduite des tests viennent se greffer ceux :

- des commandes du matériel et des consommables,
- de la préparation des essais (nettoyages, imprégnations, montages, démontages),
- des expertises

* états de surface des pistes et des billes

* taux d'imprégnation et usure des cages

* évolution du lubrifiant (dégradation chimique, interaction avec le film barrière, etc ...)

II- Hiérarchisation des essais

Afin de tester des cas significatifs et pertinents, et de réduire le nombre de tests à une durée raisonnable, des priorités sont instaurées. Elles concernent principalement :

- le choix des lubrifiants,
- les techniques de nettoyage,
- l'emploi et la nature du film barrière,

 1^{e} priorité : les lubrifiants à évaluer en premier sont la Fomblin Z25 et la Pennzane SHF X-2000. Cela représente donc 64 cas à envisager. Les tests avec des graisses seront définis par la suite en fonction naturellement des résultats obtenus avec ces deux lubrifiants.

 2^{e} priorité : Les roulements sont en acier Z100CD17. Lorsqu'il est nettoyé avec la procédure des quatre solvants (eau savonneuse, hexane, acétone, éthanol), la Pennzane SHF X-2000 démouille les surfaces. Il apparaît donc normal d'éliminer cette combinaison.

D'autre part, il ne semble pas utile d'évaluer le nettoyage de cet acier à la fois par les procédés quatre solvants et trichloroéthylène - acétone pour la Fomblin Z25, celle-ci ne présentant pas de phénomène de démouillage. De même, l'évaluation de l'efficacité comparée des remplaçants potentiels des CFC a donné l'avantage au Vertrel MCA+. Cela représente donc 32 cas de figure.

 3^e *priorité* : L'emploi du film barrière est conditionné par la tension de surface γ_{LV} du lubrifiant <u>et</u> par la quantité de lubrifiant présente dans le roulement (lubrifiant présent dans la cage poreuse et sur les éléments roulants).

La tension de surface de la Fomblin Z25 étant la plus basse (21,1 mN.m⁻¹), le film barrière devrait être employé dans tous les cas. Lorsque la quantité de lubrifiant est faible ou modérée (papier phénolique, Meldin 9000), les cas où le film barrière est absent seront également considérés. En effet, nous avons vu au chapitre 5 que l'extraction du fluide était très difficile.

La Pennzane SHF X-2000 possède une tension de surface moins importante (30,7 mN.m⁻¹). Une approche inverse à celle de son homologue semble appropriée : pas de film barrière dans chacun des cas et en employer uniquement dans les cas pas trop défavorables (papier phénolique, Meldin 9000) avec le film barrière.

D'autre part, suite à la mise en évidence des interactions entre la Pennzane SHF X-2000 et le film barrière Fluorad FC 725 (chapitre 4), il serait préférable d'employer pour ce lubrifiant-ci un autre revêtement anti-migration, par exemple le Fluorad FC 732. Cependant, le but est de tester la fonction d'un revêtement anti-migration et non un type de produit. Le choix est conditionné par les fabricants, il est très probable que seul un seul produit sera disponible.

Cela conduit donc à 20 cas de figure à tester.

 4^e priorité : Le Vertrel MCA+ a conduit à de meilleurs résultats. Les tests seront conduits prioritairement avec ce nettoyage. La procédure quatre solvants et le couple trichloroéthylène-acétone viendront dans un second temps.

A ce stade, il reste donc 12 cas prioritaires à considérer qui impliquent directement le remplaçant du CFC, des lubrifiants fluides, les structures poreuses et les revêtements non mouillants. Cela représente 3 tests de 1 mois chacun.

<u>III- Bilan</u>

Nettoyage avec le remplaçant du CFC, le Vertrel MCA+ :

Fomblin Z25

nettoyage par Vertrel MCA+ d papier phénolique Meldin 9000			les pièces en acier Z100CD17 PTFE acier poreux			ooreux	
film barrière	pas de film barrière	film barrière	pas de film barrière	film barrière		film barrière	
Pennzane SHF X-2000							
	nette	oyage par Ve	ertrel MCA+ o	les pièces en	acier Z100C	D17	
papier pl	nénolique	Meldi	n 9000	PT	FE	acier p	ooreux
film	pas de film	film	pas de film		pas de film		pas de film
barrière	barrière	barrière	barrière		barrière		barrière
En considérant le nettoyage de référence, et si on enlève dans l'organigramme précédent les cas sans film barrière avec la Fomblin Z25 et ceux avec pour la Pennzane SHF X-2000, cela conduit à 8 cas supplémentaires soit 2 tests (i.e. 2 mois).							

Fomblin Z25

nettoyage quatre solvants des pièces en acier Z100CD17							
papier phénolique		Meldin 9000		PTFE		acier poreux	
film		film		film		film	
barrière		barrière		barrière		barrière	

Pennzane SHF X-2000 nettoyage trichloroéthylène-acétone des pièces en acier Z100CD17

papier ph	énolique	Meldir	n 9000	PT	FE	acier p	ooreux
	pas de film barrière		pas de film barrière		pas de film barrière	I	pas de film barrière

I- Objectifs. Paramètres des essais	
1- Paramètres fixés	
2- Paramètres variables	
II- Hiérarchisation des essais	
III- Bilan	

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM					
NOM : MARCHEITI			DATE DE SOUTENANCE		
(avec precision du nom de jeune fille le cas echeant)		1	27 Novembre 2000		
Prénoms : Mario			27 Novembre 2000		
TITRE · ASPECTS G	LOBAUX ET LOCAUX DE LA MISE EN OF	UVRE	DE LA LUBRIFICATION		
FI LIDE EN A	AMBIANCE SPATIALE				
NATURE : Doctorat					
NATURE . Dociorai		Numéro	o d'ordre : 00ISAL0082		
Formation destarals : N	AECANIOUE				
Formation doctorate. N	$\frac{1}{210/20}$ /		CLASSE .		
DECLIME	1/210/20 / et bis		CLASSE :		
Cotte B.I.ULyon : T 50/210/20 / et bis CLASSE : RESUME : La lubrification fluide est appliquée dans le domaine spatial depuis les années soixante. Les huiles et graisses utilisées posèdent des caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques adaptées à cet environnement sévère. Néanmoins, d'autres aspects sont à éclaircir avant une mise en œuvre plus sâre. Ils concernent d'abord le nettoyage des organes métalliques et le comportement tribologique et rhéologique des huiles les plus utilisées pour ces applications extrêmes. D'autre part, une compensation des pertes en huile, liées à l'environnement, à la forte mouillabilité et à l'absence de maintenance est également nécessaire. Des techniques de maintien et d'apport continu de lubrifiant sont donc employées dans les roulements pour garantir la mission du satellite. La préparation des surfaces pour la lubrification fluide a quatre objectifs. Ce sont l'élimination de la contamination qui lui est préjudiciable, l'obtention d'un état de surface reproductible, la continuité d'un nettoyage par solvants et le respect de la législation. La combinaison d'une solution alcaline et d'un azéotrope hydrofluorocarbone-dichloroéthylène a permis de parvenir à une contamination négligeable et à une bonne mouillabilité de l'acier. En orbite, bon nombre de mécanismes évoluent à des vitesses faibles. La lubrification en régimes élastohydrodynamique ou mixte est alors la plus courante. Deux lubrifiants pour des applications spatiales ont montré des comportements élévés (> 10 ⁵ s ⁻¹). Le cyclopentane ramifié demeure newtonien mais le film se rompt en dessous de 10 nm. Des revêtements anti-migration. De montre qu'une réaction de solubilisation survient néanmoins entre les deux matériaux lorsque la lubrifinant posède du une structure chimique proche de celle					
MOTS-CLES: MECANISME SPATIAL, RHEOLOGIE, MOUILLAGE, CAPILLARITE, APPORT					
LUBRIFIANT, ROULEMENT, FLUIDE CFC					
Laboratoire(s) de recherche : Laboratoire de Mécanique des Contacts (LMC) UMR CNRS-INSA n°5514					
Directeur de la thèse : Professeur Louis FLAMAND et Docteur Philippe VERGNE					
	1				
Président du jury :	M. Y. BERTHIER				
Composition du jury :	M ^e M.H. MEURISSE, MM. Y. BERTHIER, T HERVET, J.M. MARTIN, A. ROLFO, P. VERG	M. DUR FNE	AND, L. FLAMAND, H.		