

**Annexe 2**  
**IMPREGNATION**  
**DES STRUCTURES POREUSES**

## I- Justification des valeurs des paramètres de l'imprégnation

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 :

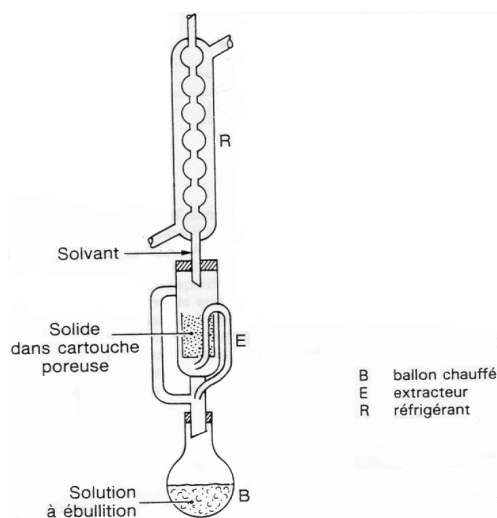
$$\begin{aligned} & \text{(masse du Meldin 9000 partiellement imprégné)} = \\ & \text{(masse du réseau solide)} + \text{(masse du lubrifiant résiduel)} \\ m_{\text{échantillon}} &= \rho_{\text{solide}} \cdot (1 - \phi_{\text{VC}}) \cdot V_{\text{tot}} + \rho_{\text{huile}} \cdot \phi_{\text{VC}} \cdot V_{\text{tot}} \cdot T_{\text{ie}} \quad (\text{A2-1}) \end{aligned}$$

$T_{\text{ie}}$  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 ( $\Phi_{\text{VC}}=22,89\%$ ) est la même que celle des échantillons contenant du perfluoropolyalkyléther linéaire. On obtient donc pour le taux d'imprégnation :

$$T_{\text{ie}} = \frac{m_{\text{échantillon}} - \rho_{\text{solide}} \cdot (1 - \phi_{\text{VC}}) \cdot V_{\text{tot}}}{\rho_{\text{huile}} \cdot \phi_{\text{VC}} \cdot V_{\text{tot}}} \quad (\text{A-2})$$

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.

	<b>papier phénolique</b>	<b>tissu phénolique</b>	<b>Meldin 9000</b>	<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>acier 316L</b>
<b>perte de masse après nettoyage (g)</b>	0,0023 <i>(0,0012-0,0035)</i>	0,0025 <i>(0,0023-0,0027)</i>	0,2373 <i>(0,2342-0,2410)</i>	0,0096 <i>(0,0077-0,0143)</i>	0,0001 <i>(0,0001-0,0002)</i>
<b>perte de masse après étuvage (g)</b>	0,0042 <i>(0,0026-0,0057)</i>	0,0228 <i>(0,0120-0,0330)</i>	0,0245 <i>(0,0223-0,0285)</i>	0,0001 <i>(0,0000-0,002)</i>	0,0002 <i>(0,0000-0,0004)</i>
<b>Φ<sub>vc</sub> (%)</b>	2,67 <i>(1,56-4,11)</i>	0,35 <i>(0,00-1,28)</i>	22,89 <i>(22,60-23,12)</i>	24,93 <i>(23,71-26,31)</i>	35,72 <i>(34,77-36,68)</i>

*\*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 Hagen-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.

		<b>papier phénolique</b>	<b>tissu phénolique</b>	<b>Meldin 9000</b>	<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>acier 316L</b>
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 ramifié	vitesse de montée capillaire	149,7 µm/s	0,77 µm/s	19,2 µm/s	6,5 µm/s	283,9 µm/s
	durée de remplissage	33 s	6515 s	260 s	766 s	18 s

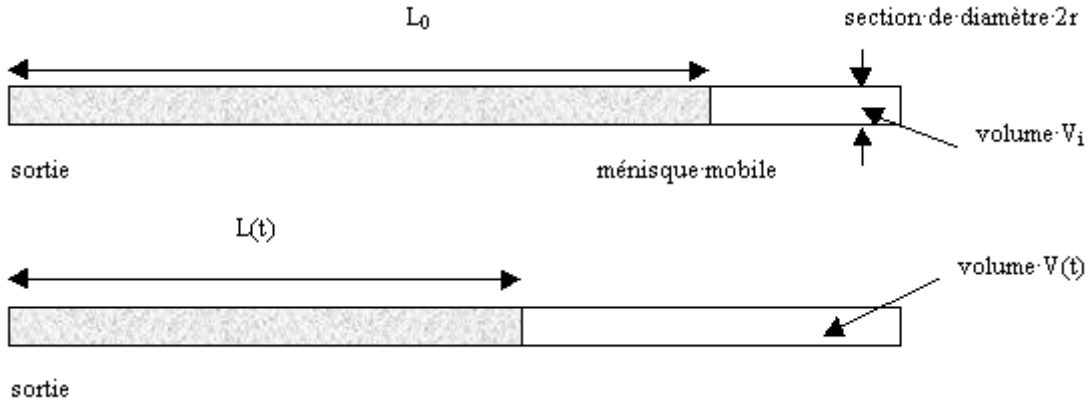
**Tableau A2-2** : vitesses de montée capillaire et temps de remplissage d'un capillaire

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'expande 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 fautive 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 :  $P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)}{r}$ , avec  $\gamma$  tension de surface du fluide dans le capillaire et  $\theta$  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 Hagen-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 : 
$$\frac{dL}{dt} = \frac{\left( \frac{n.R.T}{(V_i + \pi.r^2.(L_0 - L(t)))} - P_{vide} \right) r^2}{8.\eta.L(t)}$$
. 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 :

$$t_1 = \frac{4.\eta.L_0^2}{P_{vide}.r^2}, \quad t_2 = -\frac{8.\eta.n.R.T.L_0}{\pi.r^4.P_{vide}^2} \text{ et } n = \frac{\rho_i.V_i}{M} \text{ où } M \equiv (\text{masse molaire du gaz inclus}) \text{ et}$$

$$t_3 = \frac{8.\eta.n.R.T}{\pi^2.r^6.P_{vide}^3} \cdot [P_{vide} \cdot (V_i + \pi.r^2.L_0) - n.R.T] \ln \left( \frac{n.R.T - P_{vide} \cdot (V_i + \pi.r^2.L_0)}{n.R.T - P_{vide} \cdot V_i} \right)$$

$P_{vide}=10^{-5}$  Pa,  $\eta=0,54$  Pa.s,  $L_0=10^{-2}$  m,  $r=10^{-6}$  m,  $\rho_i=1,29$  kg.m<sup>-3</sup> (masse volumique de l'air),  $M=29.10^{-3}$  kg.mol<sup>-1</sup> (masse molaire de l'air),  $R=8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>,  $T=300$ K,  $V_i=10^{-18}$  m<sup>3</sup>.

$$\Rightarrow t=t_1+t_2+t_3=2,16.10^{13}-1,52.10^{19}+1,52.10^{19} \approx 2,16.10^{13} \text{ s}$$

Cet aspect semble donc peu préjudiciable. Il n'est donc pas nécessaire d'atteindre des pressions extrêmement basses pour parvenir à une imprégnation satisfaisante.

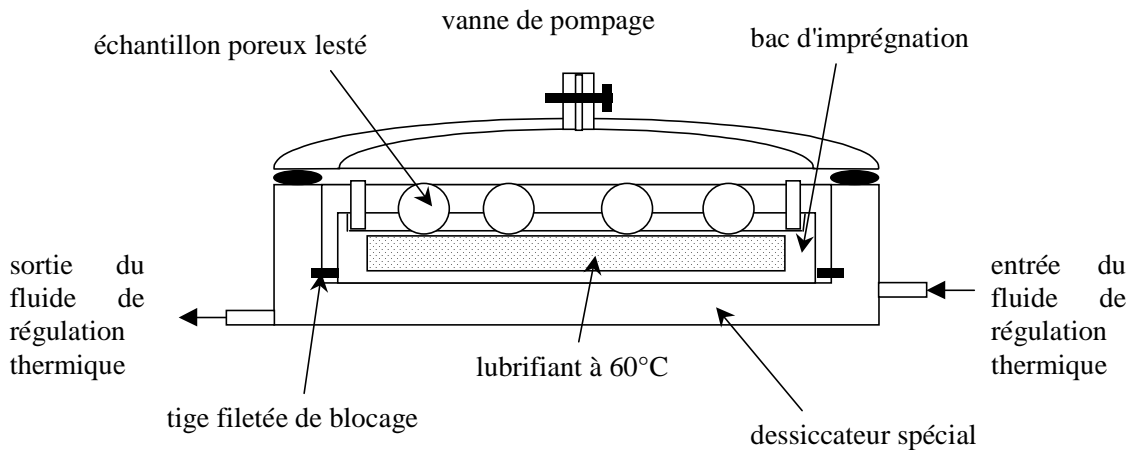


Figure A2-3. : schéma du bac d'imprégnation

## 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.

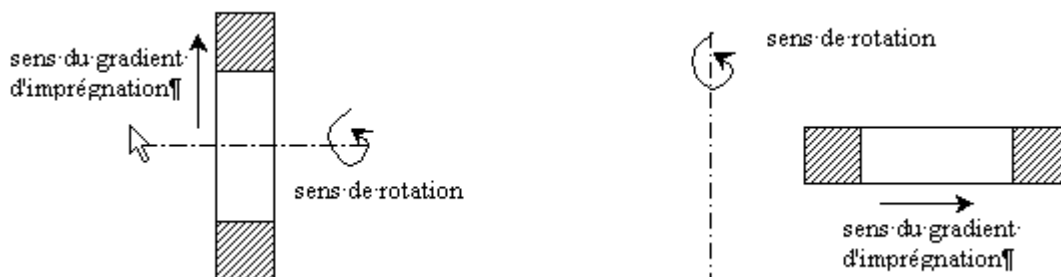


Figure A2-4.- : sens des gradients d'imprégnation créés par centrifugation lors de l'élimination du surplus d'huile

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<sup>er</sup> 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  $\rho/\eta$ . 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 <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	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.

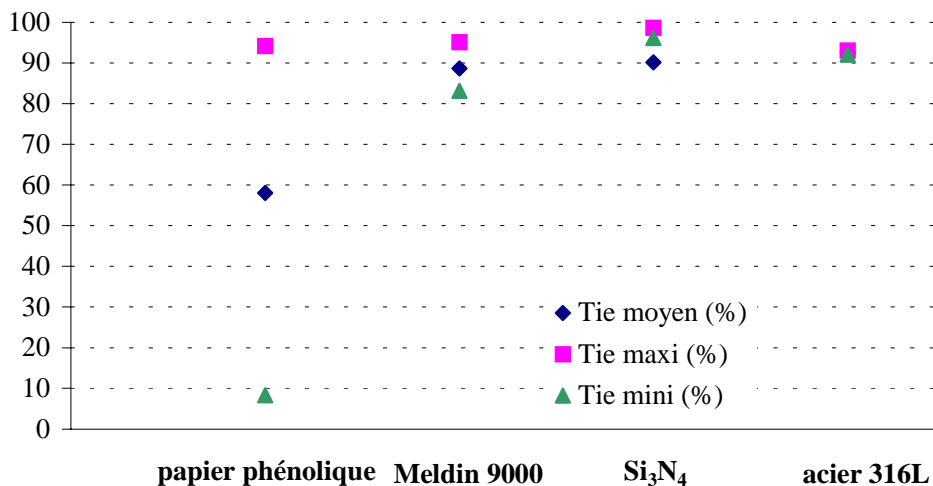


Figure A2-5. : taux d'imprégnation moyens, maxima et minima après égouttage

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

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 :

	<b>papier phénolique</b>	<b>tissu phénolique</b>
<b>diamètre intérieur (mm)</b>	42,80	
<b>diamètre extérieur (mm)</b>	46,50	
<b>épaisseur (mm)</b>	8,00	
<b>diamètre du logement de la bille (mm)</b>	4,20	
<b>nombre de billes</b>	26	
<b>porosité volumique corrigée <math>\phi_{VC}</math> (%)</b>	2,67	0,35
<b>volume de matière (cm<sup>3</sup>)</b>	1,41	
<b>surface totale de la cage (cm<sup>2</sup>)</b>	33,96	
<b>volume des pores (cm<sup>3</sup>) =volume de lubrifiant (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>0,040 = 40 <math>\mu</math>l</b>	<b><math>\approx</math> 0,005 = 5 <math>\mu</math>l</b>
<b>masse de lubrifiant (mg)</b>		
(perfluoropolyalkyléther linéaire)	69	9
(cyclopentane ramifié)	32	4

**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  $\mu$ 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 cm<sup>3</sup>. 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  $\mu$ m d'épaisseur.

A titre indicatif, les micropipettes vendues dans le commerce permettent de doser au mieux 1 $\mu$ 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".

<b>I- Justification des valeurs des paramètres de l'imprégnation .....</b>	<b>200</b>
1- <i>Nettoyage, étuvage .....</i>	<i>200</i>
2- <i>Choix de la température et vitesse de montée capillaire.....</i>	<i>201</i>
3- <i>Pression de travail .....</i>	<i>202</i>
<b>II- Taux d'imprégnation obtenus .....</b>	<b>204</b>
1- <i>Elimination du surplus de lubrifiant .....</i>	<i>204</i>
2- <i>Taux d'imprégnation des structures poreuses .....</i>	<i>205</i>