



---

## Vieillissement marin et thermique des élastomères

On n'a jamais fait naître un poussin en faisant cuire un oeuf.

---

Sylvain Calloch

*Ce chapitre présente les résultats relatifs aux essais de vieillissement accéléré. Nous présentons tout d'abord les problématiques scientifiques associées à l'étude du vieillissement des matériaux et les différentes approches d'étude, chacune étant classiquement associée à une échelle de caractérisation spécifique. Nous rappelons par la suite les outils les plus courants permettant d'exploiter les résultats provenant de campagnes de vieillissement accéléré pour prédire le comportement dans les conditions réelles d'utilisation et insistons notamment sur les dangers de ces méthodes d'extrapolation. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous focalisons sur le vieillissement des deux matériaux de l'étude : un vieillissement marin pour le polychloroprène et un vieillissement thermique pour le caoutchouc naturel. Des protocoles de vieillissement accéléré représentatifs des conditions en service des pièces industrielles visées sont mis en place et servent de support pour l'évaluation des effets du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques. Les effets des deux vieillissements sont caractérisés à toutes les échelles grâce, notamment, à des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge, des mesures de micro-dureté, des essais de traction et de fatigue. Nous montrons en particulier le rôle clé de la micro-dureté (au sens scalaire) quant à l'établissement de la passerelle mécanismes de dégradation – comportement mécanique. Nous appliquons ensuite la méthode d'Arrhénius pour extrapoler l'évolution des propriétés aux conditions d'usage et proposons enfin une confrontation entre les résultats provenant de cette extrapolation et les résultats issus de structures vieilles en service. Cette confrontation nous permet notamment d'illustrer les limites des méthodes classiques d'extrapolation.*

## 2.1 Démarche et outils

### 2.1.1 Un problème multi-échelle en temps et en espace

#### 2.1.1.1 Quelques généralités

On appelle vieillissement toute évolution au cours du temps des propriétés relatives aux fonctionnalités de l'objet considéré résultant d'une modification de la microstructure ou de la composition du matériau constitutif sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (Verdu, 1990). Le vieillissement des élastomères, et d'une manière générale des polymères, peut être classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seules la configuration spatiale et/ou la composition du matériau sont affectées. Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules. Le tableau 2.1 synthétise les différentes familles de processus de dégradation rencontrés.

	Vieillessement physique	Vieillessement chimique
<b>Pas d'interaction avec l'environnement</b>	relaxation structurale, migration d'adjuvants	vieillessement thermique anaérobie
<b>Interaction avec l'environnement</b>	vieill. en milieu marin (plastif. par l'eau)	thermo-oxydation, vieill. photochimique, vieill. en milieu réactif, vieill. en milieu marin
<b>Couplages physico-chimiques</b>	extraction d'adjuvants en milieu liquide	vieill. chimique avec perte de stabilisants ou plastification
<b>Couplage mécanique + physico-chimique</b>	« stress cracking », chocs hygrothermiques	vieillessement sous contraintes

Tableau 2.1 – Principaux types de processus de vieillissement et couplage. D'après Fayolle et Verdu (2005).

#### 2.1.1.2 Une nécessité : accélérer le vieillissement

Le vieillissement des matériaux dans leurs conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes. Le recours à des essais accélérés est donc une nécessité pour évaluer et quantifier le vieillissement en laboratoire. Le choix de l'essai accéléré est une étape cruciale qui conditionne la qualité et la

pertinence de l'ensemble des résultats de l'étude. Cet essai d'altération accéléré doit être le plus représentatif possible des conditions d'utilisation réelles et doit respecter les principaux critères suivants :

- il doit accélérer les mécanismes de dégradation ;
- il doit reproduire les mêmes mécanismes que ceux mis en jeu en l'absence d'accélération, *i.e.* en conditions réelles d'utilisation ;
- il ne doit pas produire de nouveaux mécanismes d'altération autres que ceux mis en jeu réellement.

L'accélération du vieillissement repose toujours sur l'exposition du matériau à des conditions rendues plus sévères que les conditions de fonctionnement. Le facteur d'accélération le plus souvent utilisé est la température, bien que d'autres facteurs soient utilisés suivant l'application visée (humidité, UV, etc.). La validation des deux derniers points ne peut se faire que par une analyse préalable des mécanismes de dégradation réels. Ceci nécessite d'avoir des structures vieillies en service, ce qui est rarement le cas dans la pratique. Dans notre étude, nous avons la chance de disposer de tels échantillons : il s'agit d'un pipeline offshore dans le cas du vieillissement marin et d'une biellette de reprise de couple dans le cas du vieillissement thermique.

### 2.1.1.3 Les différentes échelles de caractérisation

Sur la base des essais accélérés, il s'agit ensuite de suivre l'évolution d'indicateurs jugés représentatifs du vieillissement et des propriétés d'usage. Le choix de cet indicateur est un problème en soit puisqu'il doit être idéalement représentatif à la fois des propriétés d'usage du matériau et des mécanismes de dégradation. Or, ces indicateurs n'offient pas aux mêmes échelles. Aussi, dans la pratique, plusieurs indicateurs représentatifs de l'échelle qui leur est associée sont généralement suivis. La démarche consiste ensuite, par l'intermédiaire de transition d'échelle, à corrélérer les différentes grandeurs entre elles pour remonter depuis l'échelle des mécanismes de dégradation jusqu'aux propriétés exploitables en bureau d'études. La figure 2.1 propose une représentation schématique de cette démarche.

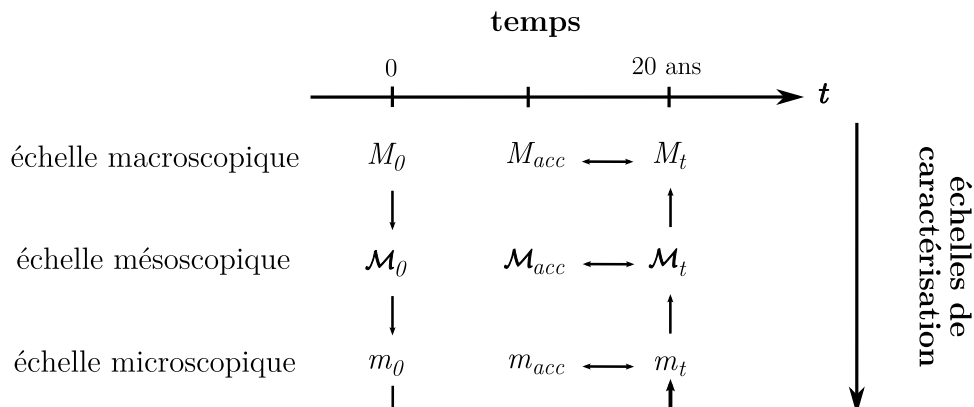


Figure 2.1 – Trame d'étude du vieillissement.

## 2.1.2 Choix de l'indicateur de dégradation

### 2.1.2.1 A l'échelle microscopique

La première échelle possible d'étude est celle associée aux mécanismes de dégradation. Cette approche nécessite dans un premier temps la détermination de ces mécanismes. Sur la base des observations effectuées, on propose un schéma des réactions chimiques (schéma mécanistique) adapté et on définit un scalaire représentatif du degré d'avancement des réactions de vieillissement que l'on suit au cours du temps en un point ou plusieurs points donnés, ceci afin d'estimer les gradients induits par le vieillissement (figure 2.2). Par exemple, dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif des polymères, la quantité d'oxygène consommé  $Q$  :

$$Q = - \int_0^t \frac{d[O_2]}{dt} dt \quad (2.1)$$

est considérée comme un bon indicateur du degré d'avancement des réactions de dégradation. Dans notre cas, les indicateurs sont à définir en raison de la complexité des réactions de dégradation.

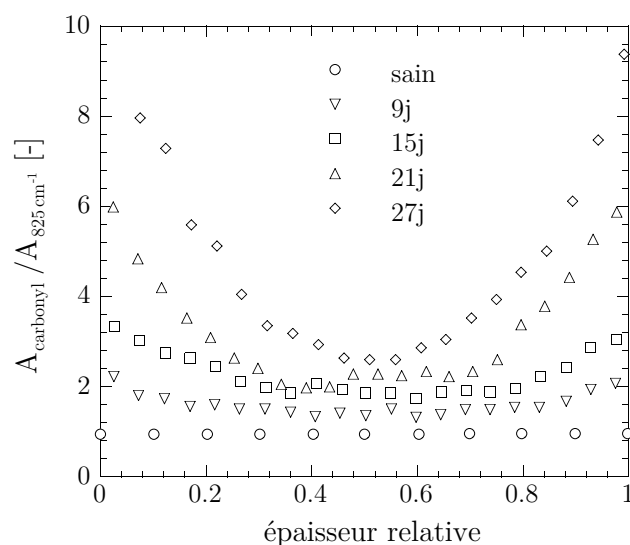


Figure 2.2 – Exemple de profil de produits d'oxydation (représentés par la bande carbonyle) obtenu par Celina *et al.* (2000) sur un polychloroprène vieilli à 125°C à l'air sur une plaque de 2 mm d'épaisseur. Les positions relatives 0 et 1 correspondent aux faces délimitant la plaque.

### 2.1.2.2 A l'échelle macroscopique

Bien qu'elles soient locales et représentatives de la physique des phénomènes de vieillissement, les grandeurs microscopiques sont difficilement exploitables directement en bureau d'études pour le dimensionnement des structures. On préfère alors

utiliser des grandeurs mécaniques macroscopiques identifiées durant des essais de caractérisation standards qui permettent d'alimenter des critères de ruine. Le choix de ces grandeurs ne fait pas consensus et dépend des applications visées. Aussi, on trouve une multitude d'indicateurs dans la littérature : l'élongation à rupture (Mott et Roland, 2001; Gasa *et al.*, 2005; Gillen *et al.*, 2005), la contrainte à rupture (Oldfield et Symes, 1996; Huang *et al.*, 2001; Bernstein *et al.*, 2005; Davies et Evrard, 2007), le module sécant à différents niveaux de déformation (Warley et Halladay, 2005; Davies et Evrard, 2007), l'énergie à rupture (Oldfield et Symes, 1996), la densité (Gillen *et al.*, 1999; Gasa *et al.*, 2005; Gillen *et al.*, 2005), la macro-dureté Shore A (Brown et Soulagnet, 2001; Denardin *et al.*, 2003) ou encore la durée de vie en fatigue (Mott et Roland, 2001).

### 2.1.2.3 A l'échelle mésoscopique

Les grandeurs macroscopiques sont intéressantes du point de vue du concepteur mais certaines spécificités des matériaux vieillis, les phénomènes de gradients de propriétés notamment, ne sont pas pris en compte. Ceci peut bien évidemment nuire à l'interprétation ou à l'exploitation des données. Il est possible de quantifier ces effets de gradients par l'intermédiaire de mesures mécaniques plus locales en utilisant la micro-dureté instrumentée par exemple (figure 2.3). La grandeur mécanique mesurée est suffisamment locale pour être représentative et globalement bien corrélée avec les mécanismes de vieillissement<sup>1</sup> et le module d'Young identifié durant un essai de traction (Gillen *et al.*, 1987). Cependant, si cette technique propose de réaliser

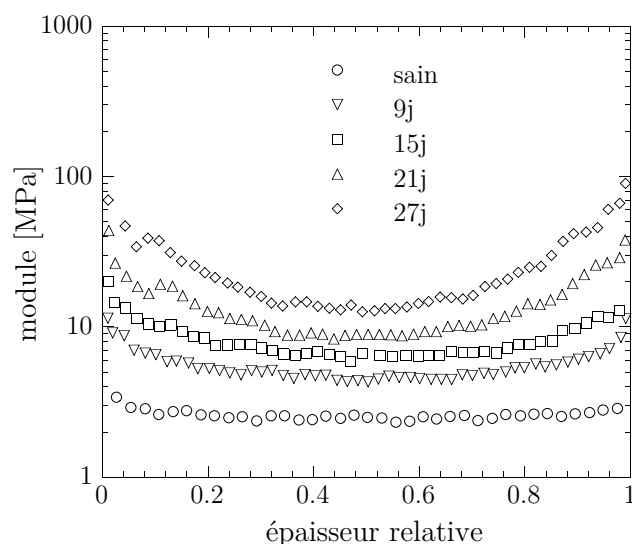


Figure 2.3 – Exemple de profil de micro-dureté obtenu par Celina *et al.* (2000) sur un polychloroprène vieilli à 125°C à l'air sur une plaque de 2 mm d'épaisseur.

<sup>1</sup>Nous invitons le lecteur à comparer les figures 2.2 et 2.3 qui présentent quelques profils des grandeurs jugées représentatives des échelles microscopique et mésoscopique.

facilement des profils de dureté comme illustré sur la figure 2.3, la caractérisation du matériau reste rudimentaire puisque l'état local est le plus souvent représenté par un scalaire. En réalité, cet essai peut être beaucoup plus riche puisqu'il offre la possibilité d'identifier de manière inverse des lois de comportement locales à partir de la réponse effort-déplacement de l'indenteur, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

### 2.1.3 Démarche d'analyse des essais accélérés

L'analyse des essais accélérés s'appuie toujours sur l'utilisation d'un modèle cinétique – même si celui-ci n'est pas toujours explicitement représentatif des réactions chimiques impliquées – et/ou sur l'exploitation du principe d'équivalence des effets du temps et de la température pour remonter aux valeurs des indicateurs dans les conditions réelles d'utilisation.

#### 2.1.3.1 Principe d'équivalence temps/température

Ce principe *empirique* postule qu'une dégradation donnée peut être obtenue par une augmentation de la température d'essai ou par une augmentation de la durée d'essai. Ainsi, à partir d'une série de mesures obtenues pour des durées limitées à différentes températures, il est possible d'obtenir par glissements successifs des courbes établies aux différentes températures une courbe unique, dite « courbe maîtresse » associée à la température de référence choisie (figure 2.4). Les facteurs

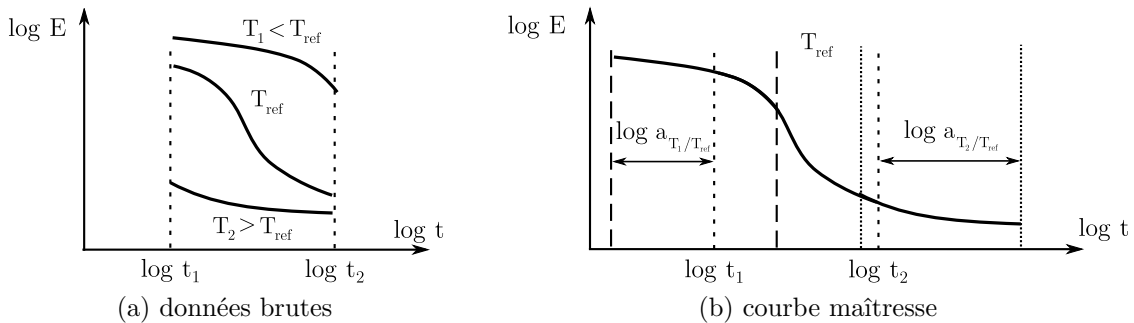


Figure 2.4 – Illustration du principe d'équivalence des effets du temps et de la température.

permettant d'effectuer les glissements sont appelés facteurs multiplicatifs et notés  $a_T$  dans la suite de ce document. Leur expression diffère suivant le modèle retenu. Par exemple, la loi d'Arrhénius permet d'écrire :

$$a_T = \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.2)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation et représente la quantité d'énergie à fournir pour initier le processus. La loi WLF donne quant à elle :

$$\log(a_T) = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (2.3)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes à identifier. Dans la pratique, la loi WLF est limitée puisqu'elle couvre une gamme de température spécifique  $T \in [T_g; T_g + 100L]$  et est souvent restreinte à l'étude du comportement viscoélastique des polymères. Elle se révèle donc être d'un usage moins général que la loi d'Arrhénius. C'est pourquoi elle est rarement utilisée dans les problématiques de vieillissement des matériaux et ne sera donc pas détaillée dans la suite de cet état de l'art.

**Remarque** : il existe d'autres lois dans la littérature, comme la loi d'Eyring par exemple, mais elles sont beaucoup moins utilisées et ne sont donc pas évoquées ici.

### 2.1.3.2 Méthode empirique d'Arrhénius

La loi d'Arrhénius est très utilisée dans le domaine du vieillissement pour prédire la durée de vie des matériaux en raison de sa simplicité théorique et de mise en œuvre. Il ne faut toutefois pas oublier les hypothèses fondamentales de l'approche :

- le vieillissement est accéléré uniquement par la température ;
- on considère que dans une gamme de températures qu'il convient de déterminer, vieillissement accéléré et vieillissement naturel conduisent à des états microstructuraux identiques ;
- on peut appliquer au vieillissement, et plus particulièrement aux indicateurs suivis, les lois cinétiques établies pour des actes chimiques élémentaires ;
- il existe un seul processus de dégradation caractérisé par une énergie d'activation  $E_a$  constante dans la gamme de températures étudiée.

L'approche d'Arrhénius prévoit donc que les courbes obtenues aux différentes températures ont toutes la même forme quand les données sont tracées en fonction du logarithme du temps (figure 2.5a). Il est ainsi possible de superposer toutes les courbes en définissant les facteurs multiplicatifs  $a_T$  introduits dans l'équation 2.2 de telle sorte que toutes les courbes se superposent à la courbe de référence (figure 2.5b). Par convention, le facteur  $a_T$  pour la température de référence est fixé à 1. Si l'approche d'Arrhénius s'applique, le tracé du logarithme des facteurs  $a_T$  ainsi identifiés en fonction de l'inverse de la température donne une droite dont le coefficient directeur est directement relié à l'énergie d'activation  $E_a$ , seul paramètre de l'approche (figure 2.6). On extrapole ensuite cette courbe afin d'identifier le facteur multiplicatif associé à la température réelle d'utilisation. Il devient alors possible d'évaluer l'évolution du paramètre suivi dans une échelle de temps adaptée aux conditions réelles d'utilisation.



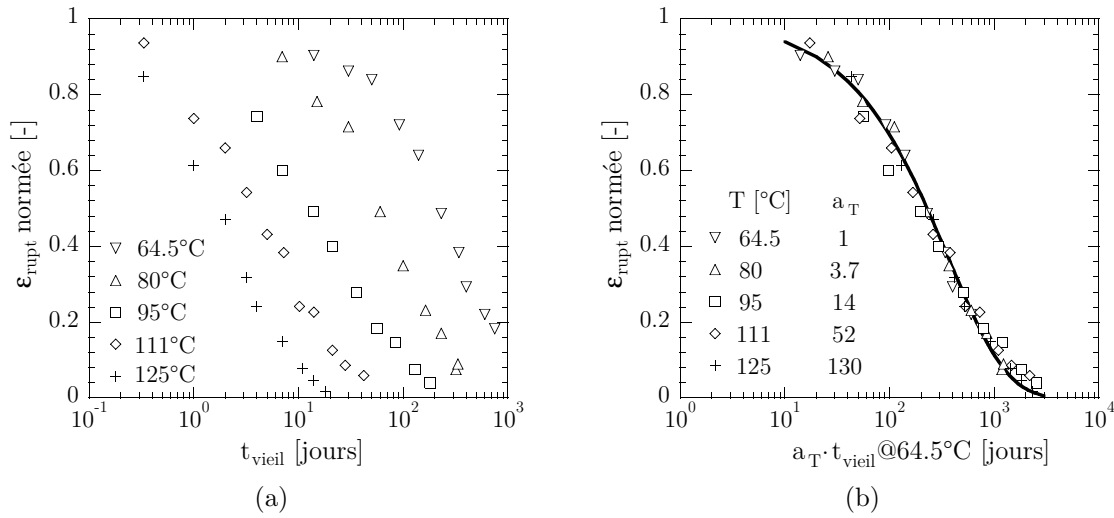


Figure 2.5 – Evolution de la déformation nominale à rupture normée pour différentes conditions de vieillissement (a) et construction d’une courbe maîtresse (b). D’après Gillen *et al.* (1998).

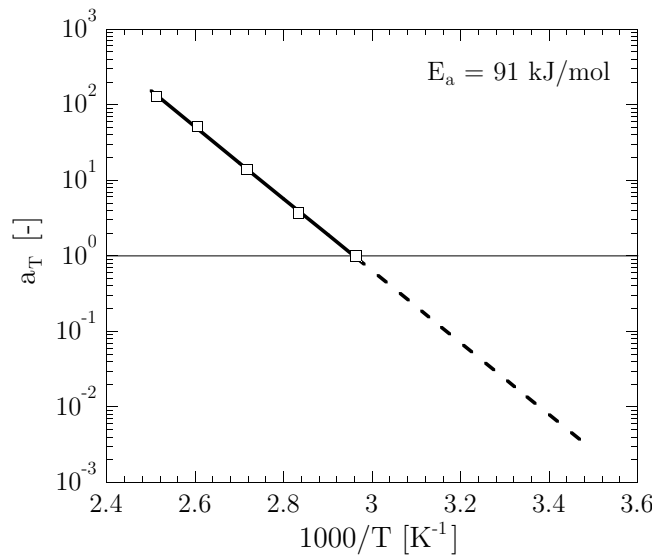


Figure 2.6 – Identification de l’énergie d’activation et extrapolation aux températures d’utilisation.

### 2.1.3.3 Limites de l’approche d’Arrhénius

Cette approche, bien que séduisante d’un point de vue pratique car exploitant l’ensemble des résultats, n’est cependant pas exempte de défauts. En effet, l’idée que l’on puisse obtenir des états microstructuraux identiques à des températures différentes est un peu naïve s’agissant de processus en chaîne thermoactivables

gouvernés par la diffusion. On ne peut donc pas accélérer le vieillissement sans le « déformer ». A ce sujet, le lecteur est invité à regarder les différents profils de micro-dureté obtenus par Gillen et Celina (2001) pour différentes conditions de vieillissement qui indiquent clairement que les états microstructuraux dépendent fortement de la température d'exposition (figure 11 de l'article). Enfin, l'extrapolation ne peut se faire en toute confiance qu'après une analyse approfondie des mécanismes de vieillissement, ceci afin de s'assurer que ce sont les mêmes mécanismes à l'origine des évolutions observées. Ainsi, l'équation d'Arrhénius perd, dans le domaine du vieillissement, son statut de loi physique pour acquérir celui de modèle à validité incertaine. On trouve d'ailleurs dans la littérature beaucoup d'exemples où l'approche arrhénienne ne fonctionne pas. Celina *et al.* (2005) proposent une revue exhaustive de cas où cette approche est mise à défaut.

### 2.1.4 Synthèse

Dans cette tentative d'état de l'art, nous avons présenté les différentes échelles de travail associées à la problématique du vieillissement des matériaux élastomères ainsi que les différentes grandeurs suivies pour quantifier la dégradation. Chaque échelle apporte des éléments qui lui sont propres et nous étudierons chacune d'elle avec les objectifs suivants :

1. suivre les réactions de dégradation pour valider le vieillissement accéléré et pour alimenter des modèles cinétiques (cf. chapitre 4) ;
2. quantifier localement les gradients de comportement par micro-dureté, dans un premier temps par une simple analyse de scalaire puis, dans un second temps, par une analyse plus complète (cf. chapitre 4) ;
3. appliquer la démarche d'Arrhénius sur des indicateurs macroscopiques pour en tester la validité pour les problématiques étudiées.

## 2.2 Moyens de caractérisation

### 2.2.1 Echelle macroscopique

Le comportement macroscopique est caractérisé à l'aide d'essais de traction uniaxiale, de DMA et de fatigue. Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur une machine de traction électromécanique Lloyd LR5K+ dotée d'une cellule d'effort de 1 kN (figure 2.7). Les essais sont pilotés en déplacement à une vitesse de déplacement traverse de 10 mm/min. La mesure de déformation est assurée par un extensomètre laser LASERSCAN 200. La zone utile de l'éprouvette est délimitée par deux réflecteurs laser placés au préalable sur l'échantillon. L'éprouvette est maintenue dans un système de mors « maison », conçus et fabriqués au laboratoire, à serrage manuel permettant d'atteindre la rupture sans glissement. Toutes les éprouvettes sont découpées à l'emporte-pièce (figure 2.8) à l'aide d'une presse dans des plaques calandrées de 2 mm d'épaisseur. La découpe est effectuée dans la direction

de calandrage.

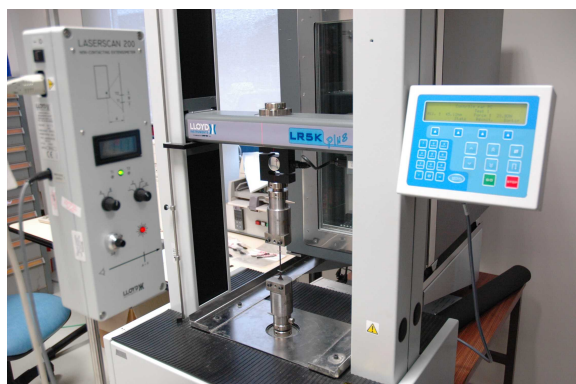


Figure 2.7 – Machine de traction Lloyd LR5K+ et son extensomètre laser.

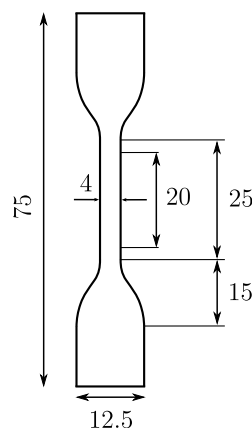


Figure 2.8 – Géométrie des éprouvettes H2. Les dimensions sont en mm.

Les essais de DMA sont utilisés de manière plus ponctuelle pour évaluer l'évolution du module de conservation et de l'angle de perte lors d'un balayage en fréquence pour quelques conditions de vieillissement. Le détail du protocole utilisé n'est donc pas donné. Enfin, la grande majorité des essais de fatigue sont réalisés sur les bancs de fatigue de TRELLEBORG Automotive. Quelques essais spécifiques sont également réalisés à l'ENSIETA sur une machine qui sera présentée ultérieurement dans le chapitre 3. Tous les essais de fatigue sont pilotés en déplacement à rapport de charge nul. Le critère d'amorçage utilisé pour la définition de la durée de vie est un critère basé sur la vitesse d'évolution de la raideur sécante de l'éprouvette (Ostojka-Kuczynski, 2005) dont la géométrie est donnée sur la figure 3.8 page 102. Pour davantage d'informations, le lecteur est invité à consulter l'état de l'art sur la fatigue des élastomères présenté dans le chapitre 3.

## 2.2.2 Echelle mésoscopique : micro-dureté instrumentée

### 2.2.2.1 Principe de l'essai

L'essai de dureté consiste à enfoncer un indenteur dans un matériau afin de mesurer ses propriétés mécaniques locales (module d'Young, dureté, etc.). Cette caractérisation mécanique peut se faire de deux manières. On peut soit étudier l'empreinte laissée par l'indenteur sur le matériau, on parle alors de dureté, soit analyser la courbe effort-déplacement obtenue durant l'essai, on parle alors d'essai de dureté instrumentée (ou d'indentation). Il existe plusieurs géométries d'indenteur (donc différentes duretés) de taille variable. Dans le cas de la micro-indentation, la taille de l'indenteur est micrométrique. Elle permet donc de réaliser des mesures locales et se révèle particulièrement adaptée pour l'analyse des gradients de propriétés.

### 2.2.2.2 Présentation de l'appareil

Le micro-duromètre instrumenté utilisé dans cette étude est un dispositif CSM<sup>2</sup> équipé d'une pointe Vickers (angle au sommet : 136°) et muni d'une cellule d'effort de 30 N. La résolution en force est de 0.3 mN et la plage de déplacement est de 200  $\mu\text{m}$  pour une résolution spatiale de 0.3 nm. Le système est équipé d'appuis avec palonnier permettant de corriger les dérives thermiques liées à une dilatation du système et susceptibles d'intervenir durant l'essai (figure 2.9).

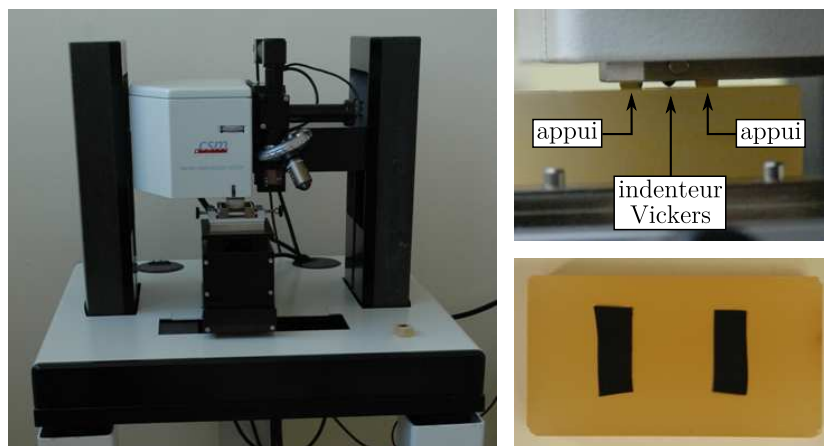


Figure 2.9 – Micro-duromètre instrumenté CSM et éprouvettes utilisés.

### 2.2.2.3 Protocoles de mesure

Le micro-duromètre instrumenté est un dispositif nécessitant un protocole d'essai rigoureux. Celui-ci consiste à enrober les échantillons à analyser à froid dans une résine époxy après les avoir préalablement découpés au cutter. La largeur des échantillons ne doit pas dépasser l'empattement entre les appuis (figure 2.9) de manière à ce qu'ils soient posés sur la résine et non sur le matériau à indenter. Les échantillons sont ensuite polis mécaniquement à faible vitesse (150 tr/min) de manière à limiter l'échauffement généré et avec un grain suffisamment fin (grit 220, puis grit 800 pour la finition) afin d'obtenir une surface la moins rugueuse possible. Pour l'obtention de profils de micro-dureté, deux protocoles de mesures ont été utilisés.

Un premier protocole est défini pour les profils dans l'épaisseur des plaques de 2 mm, *i.e.* pour toutes les mesures présentées pour le vieillissement marin, et consiste à polir l'échantillon jusqu'à la profondeur souhaitée<sup>3</sup>. Après polissage, un temps d'attente de 2 h est systématiquement imposé afin de laisser le temps à l'éprouvette de revenir à température ambiante et ainsi s'assurer que les conditions

<sup>2</sup><http://www.csm-instruments.com>

<sup>3</sup>Nous avons bien entendu vérifié, par une mesure sur un matériau ne présentant pas de gradients de propriétés, que le polissage n'avait pas d'influence sur la mesure.

d'essais sont les mêmes d'un échantillon à l'autre. Notons que l'épaisseur du matériau présent sous l'indent diminue à mesure que l'on effectue les mesures dans l'épaisseur. Dans le cas des mesures en surface, l'épaisseur du matériau est de 2 mm, tandis qu'elle n'est plus que de 1 mm dans le cas des mesures à cœur. Une étude numérique basée sur le modèle présenté dans le chapitre 4 a permis de montrer que cette variation n'influencait pas les mesures et que les résultats restaient comparables.

Un second protocole de mesure est utilisé pour l'obtention des profils sur les éprouvettes plus massives (éprouvette AE2 – cf. figure 3.8 page 102 – ou bielle de reprise de couple) et consiste à indenter à la profondeur souhaitée. Différents essais ont cependant montré que les mesures n'étaient fiables que lorsqu'elles étaient effectuées à une distance supérieure à  $700 \mu\text{m}$  de la surface (sinon la résine influence la mesure). Pour l'obtention de valeurs de dureté pour des distances inférieures, un protocole similaire au premier protocole a été utilisé. Enfin, quelle que soit la technique utilisée, chaque valeur de dureté présentée dans la suite correspond à une moyenne de 5 mesures.

#### 2.2.2.4 Calcul des grandeurs mécaniques

La figure 2.10 présente un exemple caractéristique de courbe obtenue par micro-dureté instrumentée lors d'un chargement de type charge-fluage-décharge. A partir de cette courbe, il est possible de calculer différentes grandeurs mécaniques. Dans cette étude, les grandeurs seront évaluées à partir de la méthode d'Oliver et Pharr (1992) et nous nous focaliserons plus particulièrement sur une dureté instrumentée,

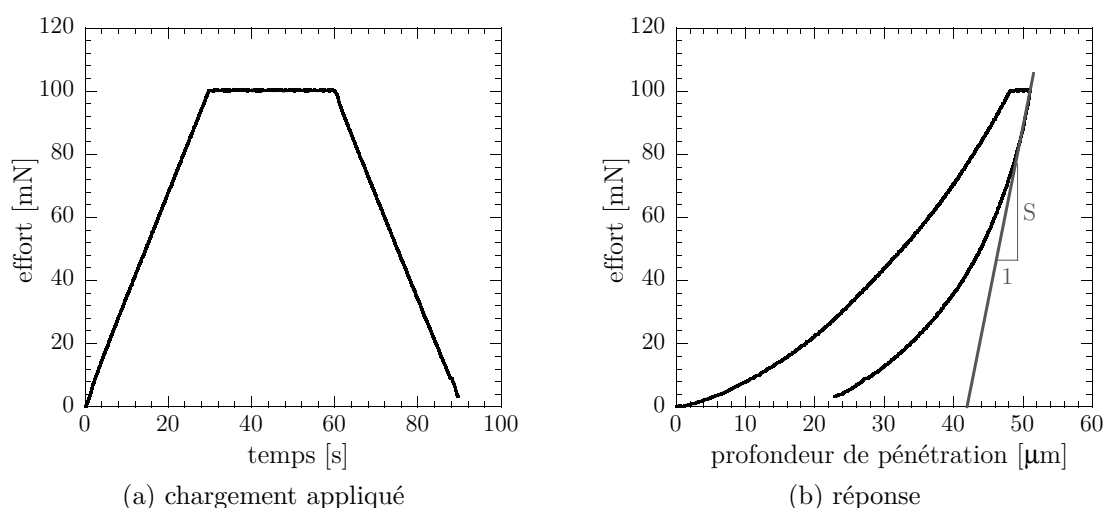


Figure 2.10 – Exemple de courbe de micro-dureté.

notée  $H_{IT}$ , défini par :

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (2.4)$$

où  $A_p$  représente l'aire projetée de contact entre l'indenteur et le matériau, et sur un module élastique instrumenté, noté  $E_{IT}$ , défini par :

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_{IT}^*} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (2.5)$$

où  $\nu$  représente le module de Poisson du matériau indenté (pris égal à 0.5),  $\nu_i$  (resp.  $E_i$ ) le coefficient de Poisson (resp. le module élastique) de l'indenteur et  $E_{IT}^*$  un module élastique réduit calculé sur la base de l'aire projetée  $A_p$  et de la raideur à la décharge  $S$  :

$$E_{IT}^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (2.6)$$

Le calcul de ces deux grandeurs dépend de la charge maximale  $F_{\max}$  appliquée. Afin de pouvoir comparer les différents résultats entre eux, une valeur identique de 100 mN est retenue pour tous les essais. Cette valeur est choisie car elle représente le meilleur compromis entre la maximisation du ratio entre le chargement maximal appliqué et la précharge de 10 mN d'une part et la minimisation de la zone impactée d'autre part. Ce dernier point est particulièrement important dans le cas des matériaux à gradients de propriétés dans la mesure où la valeur de dureté correspond à une moyenne de l'environnement proche du point d'impact. Enfin, sachant que ce n'est pas la valeur de dureté qui nous intéresse mais plutôt les variations de dureté, tous les profils présentés seront normés par rapport à la valeur de dureté mesurée pour les matériaux sains.

### 2.2.3 Echelle microscopique

Pour caractériser la dégradation du matériau au cours du temps à l'échelle des mécanismes, différentes mesures physiques ont été réalisées par P.Y. Le Gac, ingénieur de recherche à l'IFREMER. Aussi, nous n'allons pas expliquer en détails les différentes techniques mais plutôt évoquer succinctement le principe de celles-ci.

**ATG** L'Analyse Thermo-Gravimétrique est une technique d'analyse consistant à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Cette technique a été utilisée pour déterminer de manière destructive la quantité d'eau présente dans le matériau.

**DSC** La DSC<sup>4</sup> est une technique d'analyse thermique consistant à mesurer les différences de flux de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence.

<sup>4</sup>Pour *Differential Scanning Calorimetry*.

Cette technique a été utilisée pour mesurer l'OIT (Oxygen Induction Time), *i.e.* le temps d'induction avant oxydation. On peut associer aux variations d'OIT une consommation ou un relargage des antioxydants. Signalons que la modification des liaisons chimiques au sein du matériau pourrait également engendrer une modification de l'OIT.

**IRTF** La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier est une technique de mesure permettant de déterminer de façon non destructive la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Il existe différents modes de caractérisation. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur des caractérisations en ATR (Attenuated Total Reflectance) et en transmission. Le mode ATR est très simple du point de vue de la mise en œuvre et ne nécessite pas de préparation d'échantillon préalable. En revanche, il est qualitatif. Pour le rendre quantitatif, il est indispensable de normer les spectres en utilisant une référence interne au matériau (qu'il faut identifier). Le mode en transmission est lui quantitatif. Cependant étant donné la forte absorbance des polymères, il est impératif de travailler sur des films minces (typiquement de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Ce mode de caractérisation nécessite donc une préparation des échantillons longue et délicate puisque les échantillons doivent être plongés dans de l'azote liquide avant d'être microtomés.

**RMN du solide** La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique d'analyse chimique et structurale non destructive basée sur l'interaction d'un champ magnétique extérieur avec la matière qui permet une caractérisation de la nature chimique du matériau ainsi que de son environnement. Dans cette étude, un cryobroyage des échantillons a été réalisé afin d'obtenir une poudre permettant de réaliser l'analyse. C'est une technique qui peut être quantitative et qui a été utilisée en mode semi-quantitatif dans cette étude. Il est important de noter que cette technique est peu sensible et que les différences importantes observées au cours du vieillissement sont par conséquent très significatives. Ces mesures ont été réalisées par M. Paris à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes.

## 2.3 Vieillissement marin d'un CR

Nous présentons dans cette section les résultats relatifs au vieillissement du polychloroprène exploité dans l'industrie offshore. Ce matériau est utilisé pour les pipelines immergés sous la forme de revêtements protecteurs d'environ 2 mm d'épaisseur.

### 2.3.1 Analyse de la littérature

Le vieillissement du polychloroprène est un problème largement abordé dans la littérature, même si la grande majorité des études portent sur le vieillissement thermo-oxydatif comme en témoignent, par exemple, les travaux de Celina *et al.*

(2000), Denardin *et al.* (2003), Ha-Anh et Vu-Khanh (2005) ou encore Gillen *et al.* (2005). En comparaison, le vieillissement en environnement marin du polychloroprène, et d'une manière plus générale des élastomères, est très peu étudié. Cet état de fait vient simplement de la très bonne tenue de la majorité des élastomères au vieillissement marin (Stevenson, 1984; Unsworth et Ng, 1985). Les résultats de Ab-Malek et Stevenson (1986), Pegram et Andrady (1989), Oldfield et Symes (1996) ou encore Davies et Evrard (2007) montrent d'ailleurs qu'après des expositions prolongées, le comportement des matériaux étudiés est presque identique à celui du matériau non vieilli. Parmi toutes ces études, il est intéressant de noter que beaucoup d'entre elles s'intéressent à la prise de masse par diffusion d'eau au sein du matériau et à la plastification induite (Bowditch et Stannard, 1985), mais très peu d'entre elles tentent d'identifier les mécanismes de dégradation. Ceci s'explique par la complexité des réactions de dégradation susceptibles d'intervenir, même si Mott et Roland (2001) supposent que le mécanisme majoritaire reste l'oxydation (bien qu'aucune analyse physico-chimique ne le confirme). Le manque de données concernant l'identification des mécanismes de dégradation laisse penser qu'il s'agit d'un véritable challenge scientifique. Ainsi, l'objectif de cette étude n'est pas de proposer un modèle cinétique impliquant une connaissance approfondie des mécanismes, mais plutôt de comprendre leur nature et de définir des marqueurs pertinents qui nous permettront de comparer le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel. Enfin, soulignons qu'il n'existe, à notre connaissance, aucune norme internationale relative à des protocoles de vieillissement accéléré en environnement marin dédiée aux matériaux élastomères.

### 2.3.2 Protocoles de vieillissement accéléré

Comme nous l'avons évoqué précédemment (cf. section 2.1.1.2), le vieillissement accéléré doit respecter certains critères afin de garantir la représentativité des résultats. Aussi, pour se rapprocher au maximum des conditions d'utilisation réelles, le protocole de vieillissement accéléré retenu repose sur l'immersion de lots d'éprouvettes (cf. figure 2.12) dans des cuves d'eau de mer naturelle portée à différentes températures (cf. figure



Figure 2.11 – Cuves de vieillissement.



Figure 2.12 – Lot de vieillissement.



2.11). Cette eau de mer provient directement de la rade de Brest et est renouvelée de manière journalière. Chaque lot de vieillissement comprend une plaque de 2 mm d'épaisseur, une plaque de 8 mm d'épaisseur, un plot de compression ( $h = 12$  mm,  $\Phi = 29$  mm), deux éprouvettes de cisaillement pur de 2 mm d'épaisseur et quatre éprouvettes AE2 (figure 3.8 page 102). Faute de temps, seules les plaques de 2 mm ont été analysées, hormis quelques conditions où les éprouvettes AE2 ont été utilisées pour évaluer les effets du vieillissement sur la tenue en fatigue. Ces plaques ont été retenues pour faciliter la comparaison avec les résultats provenant du vieillissement naturel, les revêtements analysés présentant eux aussi une épaisseur d'environ 2 mm. Tous les vieillissements ainsi que les caractérisations physico-chimiques ont été réalisés au service Matériaux et Structure de l'IFREMER (site de Brest) tandis que toutes les analyses mécaniques et toutes les déshydratations ont été réalisées au LBMS. Les différentes conditions de vieillissement retenues sont synthétisées dans le tableau 2.2.

20°C	40°C	60°C	80°C
–	–	16	16
–	30	–	30
50	50	50	50
–	–	–	79
172	172	172	172
–	381	381	–
526	526	–	–
686	–	686	–

Tableau 2.2 – Conditions de vieillissement marin retenues pour le polychloroprène. Les durées sont données en jours.

En parallèle de ces vieillissements, nous avons également réalisé deux vieillissements complémentaires :

1. un vieillissement en température à l'air à 80°C afin d'évaluer les différences entre deux vieillissements induisant, *a priori*, des mécanismes de dégradation différents et pour voir si, comme montré par Mott et Roland (2001) sur un caoutchouc naturel, l'oxydation est majoritaire.
2. un vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée portée à 85°C en vue de le comparer à un protocole proche de celui utilisé actuellement par Trelleborg Engineered Systems<sup>5</sup>.

<sup>5</sup>Pour caractériser les effets du vieillissement marin sur leurs matériaux, Trelleborg Engineered Systems disposent 24 éprouvettes H2 pendant 2.4 mois à une température de 90°C dans un bocal de 350 mL rempli d'eau de mer synthétique (eau + 35 g/L de sel marin) non renouvelée.

### 2.3.3 Définition d'un état de référence

Un second aspect des protocoles de vieillissement accéléré est le choix de l'état du matériau lors du test. Durant le vieillissement en immersion, une partie de l'eau sera absorbée par les éprouvettes selon un mécanisme de diffusion. Il en résultera une prise de masse, un gonflement et surtout une modification des propriétés mécaniques (figure 2.13a), l'eau jouant le rôle de plastifiant (Bowditch et Stannard, 1985). La

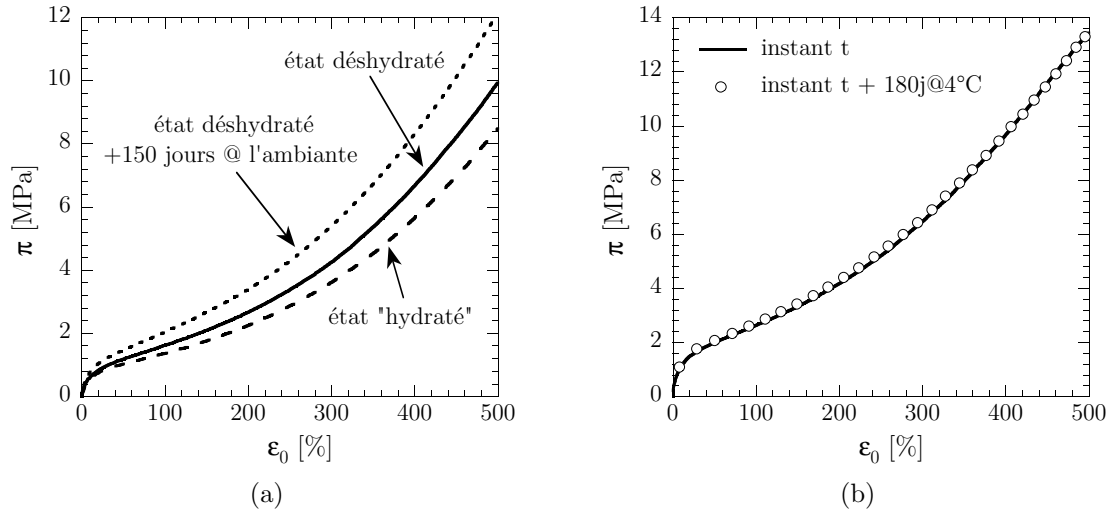


Figure 2.13 – (a) Effet de la plastification par l'eau et mise en évidence de la poursuite des réactions de dégradation après stockage des éprouvettes à température ambiante ; (b) effet du stockage à 4°C.

première idée serait de se dire que les propriétés qui nous intéressent sont celles d'usage et qu'il est donc préférable de tester les matériaux humides. Cependant, cela soulève de nombreuses difficultés techniques. En effet, comment maintenir le matériau dans un état humide proche de celui atteint lors de sa sortie d'enceintes de vieillissement ? Comment garantir que cet état n'évolue pas lors des tests mécaniques, en particulier durant les essais de fatigue, ou physico-chimiques ? Et comment s'assurer que les états initiaux sont identiques pour tous les essais réalisés pour une même condition de vieillissement (disponibilité machine, etc.) ? En outre, l'objectif dans cette étude est de caractériser les effets du vieillissement et la plastification par l'eau ne facilite pas la comparaison objective des résultats. Il s'avère donc nécessaire de définir un état de référence commun à toutes les conditions de vieillissement afin de pouvoir les comparer et de dissocier les effets de la dégradation des effets de la plastification par l'eau. La quantité d'eau absorbée dépendant du temps, du volume et de la température d'exposition, le choix a été fait de s'intéresser au matériau dans un état stabilisé, *i.e.* dans un état déshydraté. La définition d'un protocole de séchage des échantillons est ainsi devenu une problématique à part entière de l'étude. Il est important de remarquer que, malgré l'importance de cet aspect sur les résultats, la

définition de cet état de référence est un problème rarement abordé dans la littérature.

Nous avons testé trois protocoles différents :

1. perte de l'eau à l'ambiante ;
2. perte de l'eau dans un réacteur d'adsorption à 40°C (déshydratation sous vide) ;
3. perte de l'eau après étuvage dans un four à 40°C sous un flux continu d'azote.

La perte de masse est caractérisée par des pesées successives à différents instants et l'état est dit déshydraté lorsque l'on atteint le plateau de saturation. Le critère de sélection est basé sur l'efficacité du protocole (déshydratation rapide) et sur sa neutralité physico-chimique (le protocole ne doit pas induire de nouveaux mécanismes de dégradation). La comparaison des différents protocoles a montré que la déshydratation sous azote est le protocole le plus adapté<sup>6</sup> car le plus rapide (en moyenne 17 jours permettent l'atteinte de l'état stabilisé) et n'induisant aucun autre mécanisme de dégradation que ceux intervenant durant le vieillissement marin<sup>7</sup>. Afin d'être en mesure de comparer les différentes conditions, une durée d'étuvage identique de 17 jours est retenue. Ainsi, en sortie de bac de vieillissement, toutes les éprouvettes sont déshydratées dans une étuve à 40°C sous un flux continu d'azote pendant 17 jours. *Dans la suite, les durées de vieillissement indiquées ne tiennent pas compte de cette opération et correspondent au temps passé dans les enceintes de vieillissement.*

Les différentes mesures physiques et mécaniques réalisées ont par ailleurs montré que les mécanismes initiés lors du vieillissement se poursuivaient de manière très rapide à température ambiante, même en l'absence du milieu. La figure 2.13a montre une comparaison des courbes de traction pour un matériau déshydraté et pour le même matériau après 150 jours de stockage à l'ambiante. On remarque ainsi que les cinétiques de poursuite des réactions de dégradation sont extrêmement rapides à température ambiante. C'est pourquoi les éprouvettes sont systématiquement stockées au froid à 4°C si elles ne sont pas testées immédiatement (en sortie de déshydratation) dans des sacs spécifiques imperméables à l'air et à l'eau de manière à ralentir les cinétiques des réactions initiées sans causer d'endommagement lié au gel de l'eau résiduelle. La figure 2.13b, qui présente une comparaison des courbes de traction d'un matériau vieilli (pour une condition donnée) en sortie du processus de déshydratation et 6 mois plus tard, permet d'illustrer la réduction importante des cinétiques de dégradation avec le stockage proposé puisque le comportement mécanique est identique.

---

<sup>6</sup>La déshydratation est très lente à température ambiante et la déshydratation sous vide engendre une oxydation importante du matériau ayant probablement lieu durant la descente et la remontée en pression, période durant laquelle l'oxygène est évacué ou réintroduit.

<sup>7</sup>A prendre au sens : aucunes bandes caractéristiques supplémentaires apparaissent en infrarouge (comme les bandes des produits d'oxydation).

### 2.3.4 Conséquences mécaniques du vieillissement

La figure 2.14 présente les principaux résultats mécaniques obtenus par une approche « globale », *i.e.* sans considération des gradients de propriétés mécaniques induits par le vieillissement. Les essais de traction uniaxiale à rupture montrent une diminution de la déformation et de la contrainte à rupture d'autant plus marquée que le vieillissement et/ou la durée d'exposition sont sévères (figure 2.14a). On note également une augmentation très importante du module élastique initial se traduisant par un raidissement conséquent du matériau aux déformations modérées (inférieures à 100%) qui sont les déformations majoritairement vues par nos applications industrielles. Sous sollicitations cycliques, on observe une augmentation de la taille des

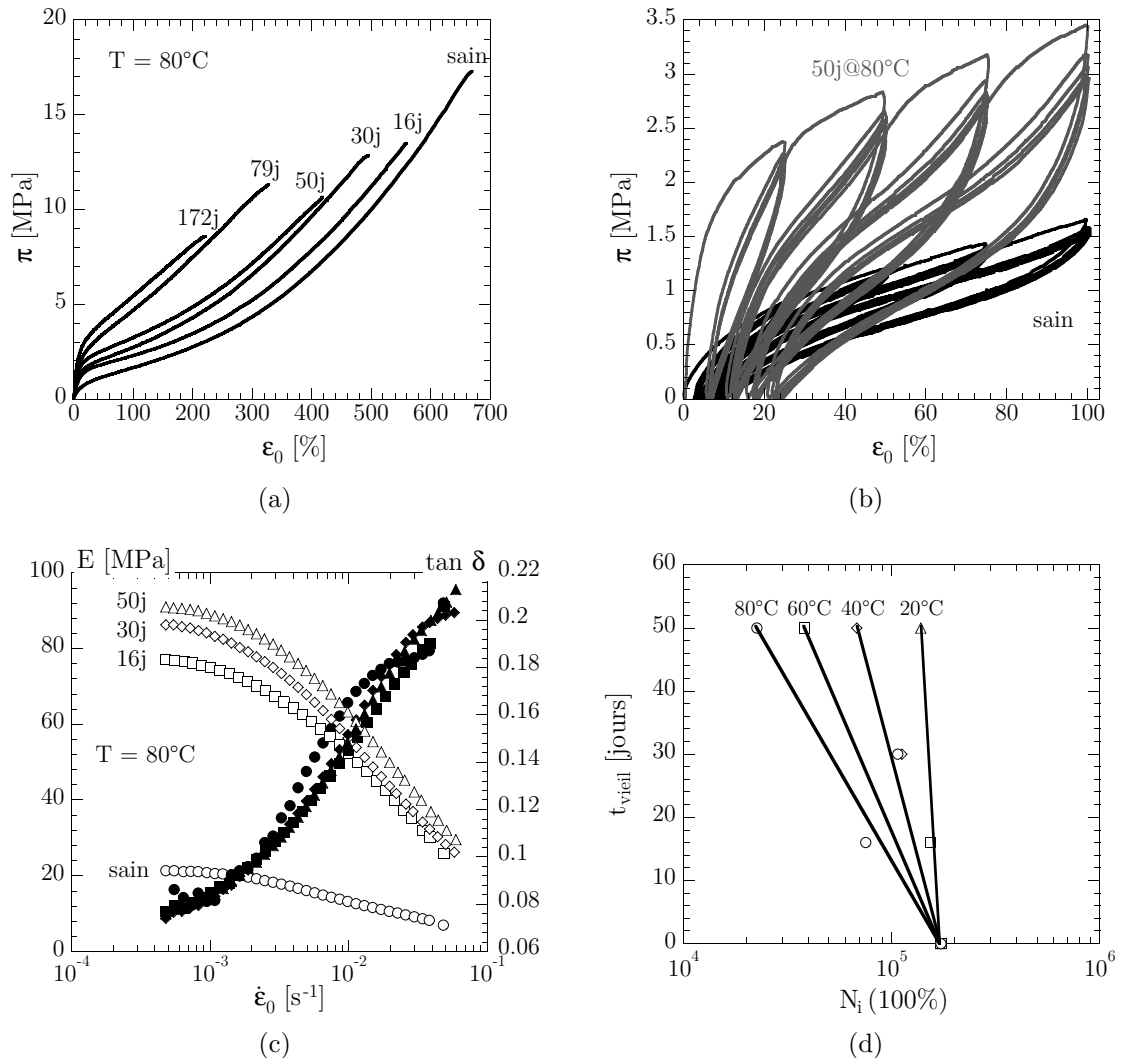


Figure 2.14 – Influence du vieillissement marin sur les propriétés mécaniques « globales » du polychloroprène.

boucles d'hystérésis ainsi qu'une augmentation des déformations « permanentes » (figure 2.14b). Les essais DMA montrent que pour de faibles déformations, on retrouve l'augmentation de raideur initiale déjà observée en traction uniaxiale (figure 2.14c). Ces mesures montrent également que le  $\tan \delta$  semble peu affecté par le vieillissement, illustrant le fait que les variations de l'hystérésis observées pour les essais cycliques pourraient être attribuées à un autre effet que la viscosité à court terme. Enfin, une rapide évaluation de la tenue en fatigue (conditions de chargement :  $f_r = 2$  Hz,  $R_\varepsilon = 0$ ,  $\varepsilon_{\max} = 50\%$ ) montre que la durée de vie diminue de manière significative à mesure que la sévérité du vieillissement (temps et/ou température) augmente (figure 2.14d).

En parallèle de ces mesures mécaniques classiques, des analyses de micro-dureté ont été réalisées sur les plaques de 2 mm afin d'évaluer les gradients de propriétés induits par le vieillissement. La figure 2.15 présente quelques résultats caractéristiques obtenus permettant de constater un effet cœur/peau d'autant plus marqué que la durée (figure 2.15a) et/ou la température de vieillissement (figure 2.15b) sont élevées. La présence d'un gradient dans l'épaisseur indique clairement que la dégradation

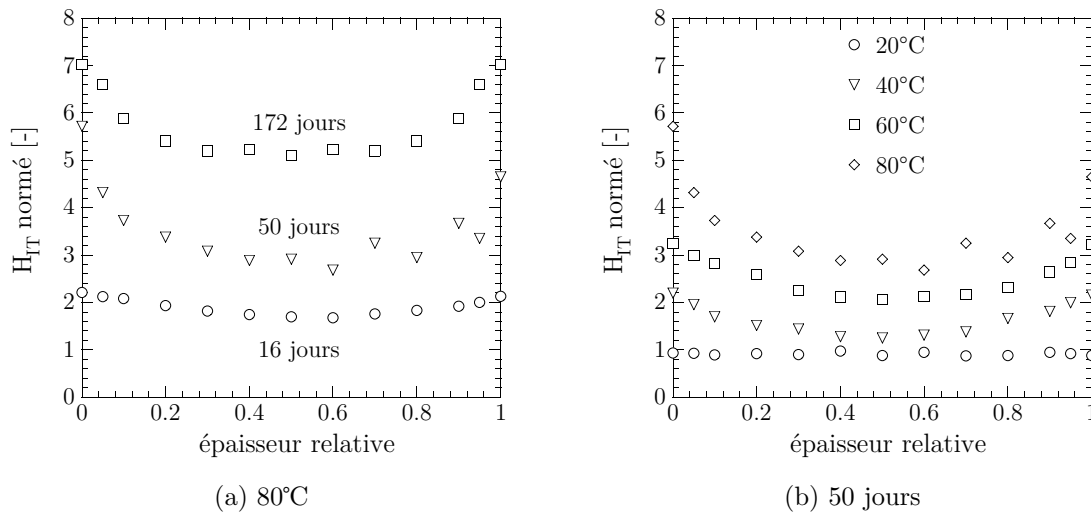


Figure 2.15 – Comparaison des profils de dureté pour une même température (a) et pour une même durée (b).

du matériau peut être associée à un mécanisme de diffusion/consommation d'une ou de plusieurs espèces chimiques au sein de la matière. De plus, les résultats de la figure 2.15b montrent que les cinétiques de ces mécanismes n'évoluent pas de la même façon avec la température. Le fait que les gradients soient plus marqués à 80°C qu'à 20°C laisse penser que les cinétiques de consommation sont plus sensibles à la température que les cinétiques de diffusion.

### 2.3.5 Comparaison aux autres protocoles de vieillissement

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.3.2, nous avons également effectué deux vieillissements complémentaires. Faute de temps, seul des essais de traction uniaxiale à rupture ont été réalisés. Cependant, comme nous le verrons par la suite, cet essai simple et rapide à mettre en œuvre apporte suffisamment d'informations pour permettre de conclure quant aux limites de ces protocoles. La figure 2.16a présente les résultats obtenus dans le cas du vieillissement en température à l'air (à comparer avec la figure 2.14a). Comme nous pouvons le constater, l'évolution du comportement est sensiblement différente de celle observée dans le cas du vieillissement marin en eau de mer naturelle renouvelée. L'allure générale des courbes est d'ailleurs très proche de celle constatée dans le cas du vieillissement thermique (Hamed et Zhao, 1999), ce qui laisse penser que les mécanismes de dégradation pour les environnements marin et thermique ne sont pas les mêmes. Ce résultat sera confirmé par les mesures physiques présentées au paragraphe 2.3.6.4.

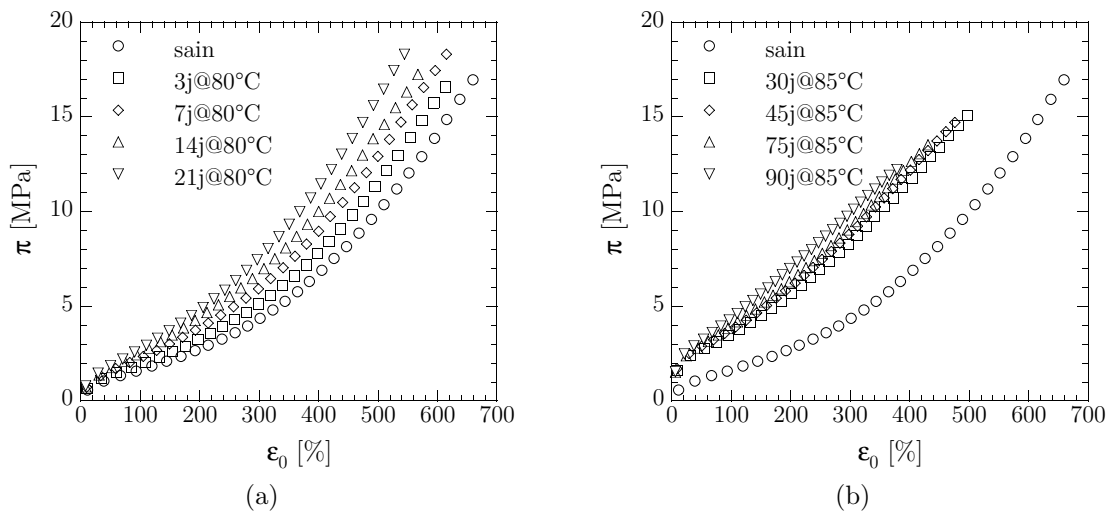


Figure 2.16 – Courbes de traction uniaxiale à rupture dans le cas du vieillissement thermique (a) et du vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée (b). A comparer avec la figure 2.14a.

Concernant le vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée, les résultats présentés sur la figure 2.16b montrent une évolution du comportement similaire à celle constatée en vieillissement marin (figure 2.14a) : on remarque aux temps courts (30 jours) une augmentation importante de la raideur initiale ainsi qu'une réduction significative des propriétés ultimes. L'évolution de la raideur initiale semble ensuite se stabiliser et seules les propriétés ultimes évoluent avec une tendance générale vers une diminution. Ce résultat semble indiquer que le matériau réagit dans un premier temps avec l'eau, période durant laquelle on observe des conséquences similaires à

celles observées en vieillissement en eau de mer naturelle renouvelée. Puis, pour une raison inconnue, les réactions de dégradation voient leur cinétique réduite de manière significative (expliquant le fait que la raideur initiale évolue très peu) et on observe probablement l'apparition d'autres réactions de dégradation justifiant la réduction des propriétés ultimes. Une explication plausible à ce phénomène, qui reste toutefois à vérifier, serait liée au pH du milieu. Pour y répondre, il est nécessaire d'anticiper les différents résultats présentés dans le prochain paragraphe. Nous verrons dans le paragraphe 2.3.6.5 que la dégradation du matériau en eau de mer est liée à une hydrolyse de la silice. Or, ces cinétiques de dégradation dépendent fortement du pH du milieu dans lequel elles s'opèrent (De Monredon-Senani, 2004). De plus, le lessivage observé lors des suivis gravimétriques et présenté dans le prochain paragraphe implique un relargage de constituants qui entraîne une modification du pH du milieu (puisque l'eau n'est pas renouvelée).

Ces résultats montrent le rôle clé de la représentativité du milieu dans la dégradation du matériau. Nous pouvons donc en conclure :

1. il n'est pas pertinent d'effectuer un vieillissement thermique pour quantifier les effets du vieillissement marin sur notre matériau puisque les évolutions du comportement mécanique diffèrent, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents. Les résultats présentés dans le paragraphe 2.3.6.4 iront d'ailleurs dans ce sens ;
2. le vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée semble plus pertinent car se rapprochant des conditions de service des applications visées et des observations effectuées dans le paragraphe 2.3.4, mais ce protocole montre rapidement ses limites puisque l'augmentation importante de la raideur initiale semble stagner au cours du temps. Ce phénomène est très vraisemblablement lié au fait que l'eau n'est pas renouvelée. De plus, la pertinence de ce protocole n'est pas garantie puisque le pH de l'eau de mer naturelle et synthétique ne sont pas exactement les mêmes (8.2 contre 6-7 environ), ce qui laisse supposer des cinétiques de dégradation différentes.

Bien que basée uniquement sur des mesures mécaniques, cette comparaison montre des différences majeures d'évolution du comportement et permet de valider la pertinence de notre protocole. Les conclusions issues de cette première approche seront confirmées par les analyses physico-chimiques, indispensables à la compréhension des mécanismes en action. Dans la suite de ce chapitre, tous les résultats présentés ont été obtenus à partir du protocole de vieillissement en eau de mer naturelle renouvelée.

### 2.3.6 Investigation des mécanismes de dégradation

Nous présentons dans cette section les investigations menées pour tenter d'identifier les mécanismes physiques à l'origine des modifications de comportement mécanique évoquées dans le paragraphe 2.3.4. Nous adopterons une présentation synthé-

tique des différentes études menées à l'IFREMER, mais celle-ci ne doit pas occulter la quantité très importante de mesures réalisées.

### 2.3.6.1 Suivis gravimétriques

Un suivi gravimétrique a été réalisé à l'IFREMER. C'est un essai intéressant car facile à mettre en œuvre et pouvant apporter des indications précieuses. Avant de présenter les résultats, nous commençons ce paragraphe par détailler les mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères en nous attardant plus particulièrement sur le modèle de Fick. Ce modèle décrit la diffusion/désorption d'une espèce dans le polymère sans qu'il y ait d'interaction entre ceux-ci. Si l'on considère une diffusion unidimensionnelle et que l'on introduit le coefficient de diffusion de l'espèce dans le polymère, noté  $D$ , la loi de Fick donne :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

où  $C$  représente la concentration en soluté. Si l'on considère le cas particulier d'une plaque infinie d'épaisseur  $e$  au sein de laquelle diffuse une espèce, initialement à la concentration  $C_0$  uniforme et dont la concentration aux faces délimitant le volume de la plaque est  $C_s$ , alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de l'espèce considérée est donnée par la relation (Crank, 1975) :

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{e^2} \pi^2 t\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \quad (2.8)$$

avec  $x$  la distance par rapport au plan central de la plaque et  $t$  le temps d'immersion. Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution de la masse de l'espèce diffusante absorbée au temps  $t$ ,  $m_t$ , nous obtenons :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{e^2} \pi^2 t\right) \quad (2.9)$$

La figure 2.17 présente un exemple caractéristique de réponse du modèle fickéen présentant l'évolution de la prise de masse normée  $(m_t - m_0)/m_0$  en fonction de la quantité  $\sqrt{t}/e$ . Ce choix d'échelle pour l'axe des abscisses peut sembler de prime abord surprenant, mais il s'agit en fait d'une échelle classique en diffusion puisque dans le cas d'une diffusion fickéenne, la prise de masse évolue linéairement en fonction de la racine carrée du temps puis se stabilise à la valeur  $m_{\infty}$ . De plus, la division par l'épaisseur de l'échantillon permet de rendre l'absorption d'eau indépendante de cette quantité. Dans la suite de ce paragraphe, nous utiliserons ce système d'échelle pour représenter l'absorption d'eau dans le polychloroprène, ce qui nous permettra d'évaluer la pertinence d'une modélisation fickéenne de manière graphique.

La figure 2.18a présente les résultats des suivis gravimétriques obtenus par pesées des plaques de 2 mm d'épaisseur après différentes durées d'immersion. Chaque point



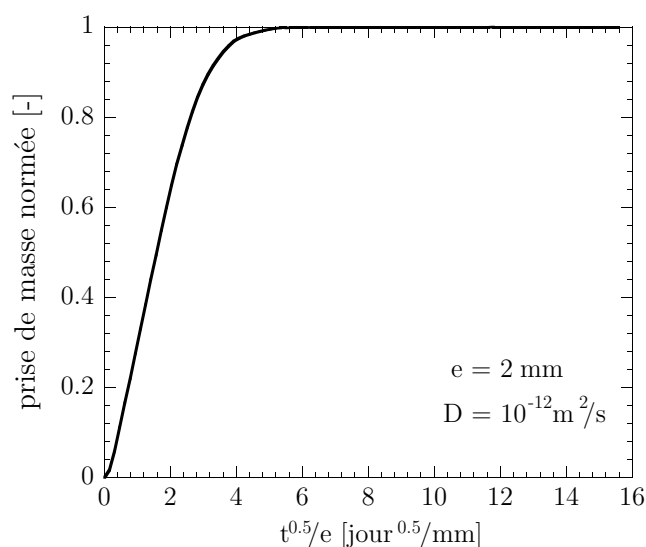


Figure 2.17 – Evolution de la prise de masse normée dans le cas d'un processus d'absorption fickéen.

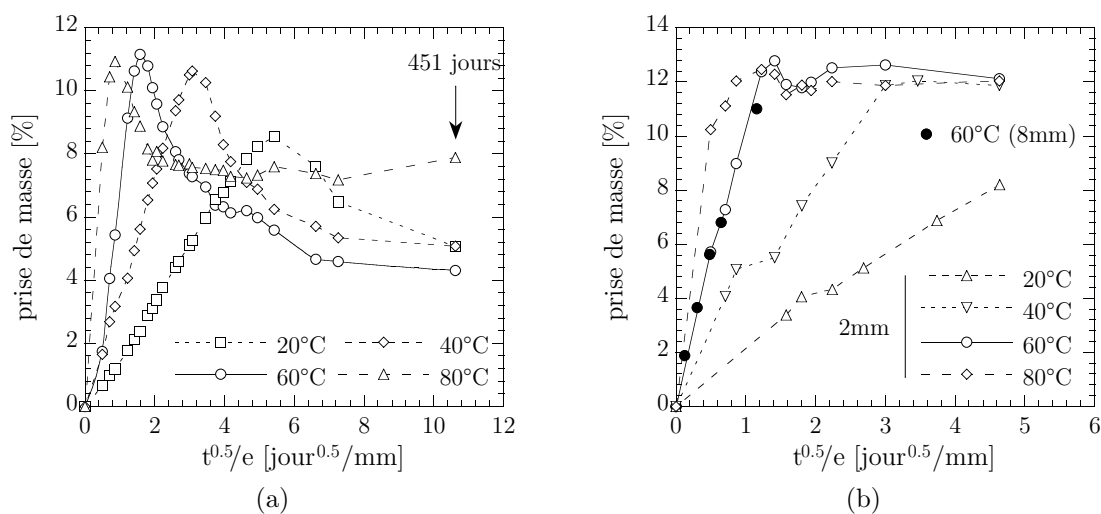


Figure 2.18 – Prise en eau du polychloroprène caractérisée par une mesure globale grâce à des pesées successives (a) et par ATG (b).

correspond à la moyenne de 3 mesures réalisées sur 3 plaques distinctes d'environ  $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$ . On constate une prise en eau importante d'autant plus rapide que la température est élevée, une prise en eau maximale fonction de la température puis une diminution de la prise de masse survenant d'autant plus rapidement que la température est importante (cf. tableau 2.3). Ce type de mesure est toutefois une mesure trop « globale » pour conclure quant aux mécanismes d'absorption d'eau dans le polychloroprène puisque l'évolution de la prise de masse peut s'expliquer par un

20°C	40°C	60°C	80°C
118 jours	38 jours	10 jours	3 jours

Tableau 2.3 – Durées correspondantes à l'apparition du lessivage.

effet conjoint de l'absorption d'eau et de l'extraction de composants à faibles masses moléculaires (ce qui pourrait justifier le lessivage). Afin de faire la distinction entre les deux contributions, la quantité d'eau présente dans le matériau a été déterminée par ATG en mode isotherme. Bien que cette technique soit destructive, longue et moins précise que le suivi par pesées successives, elle permet de constater que la prise en eau maximale du matériau, d'environ 12%, ne semble pas dépendre de la température (cf. figure 2.18b). Par conséquent, la diminution de la masse observée lors des mesures globales peut être attribuée à la migration de constituants. En plus des mesures réalisées sur les plaques de 2 mm d'épaisseur, nous avons également tracé les résultats pour une plaque de 8 mm pour une température de 60°C afin de mettre en avant l'indépendance des résultats à l'épaisseur lorsque les données sont tracées en fonction de  $\sqrt{t}/e$  (figure 2.18b). Ces différents résultats nous permettent de montrer que l'absorption d'eau dans le polychloroprène suit une loi fickéenne et l'exploitation des pentes de chacune de ces courbes peut être utilisée pour identifier les coefficients de diffusion pour les différentes températures (figure 2.19). Ces coefficients obéissent à une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.10)$$

avec  $D_0 = 6620 \text{ m}^2/\text{s}$  et  $E_a = 88.2 \text{ kJ/mol}$ .

### 2.3.6.2 Etude de la nature de la dégradation

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents montrent deux faits majeurs :

1. le vieillissement entraîne une modification importante des propriétés mécaniques du polychloroprène, avec notamment un gradient de propriétés observé par micro-dureté ;
2. le suivi gravimétrique montre une prise de masse importante ainsi qu'un lessivage conséquent.

Trois hypothèses principales peuvent être formulées pour expliquer ceci : la perte de composants de faible masse moléculaire, l'oxydation du matériau et la post-réticulation du matériau. Nous proposons dans les paragraphes suivants de discuter de la pertinence de ces différentes hypothèses.

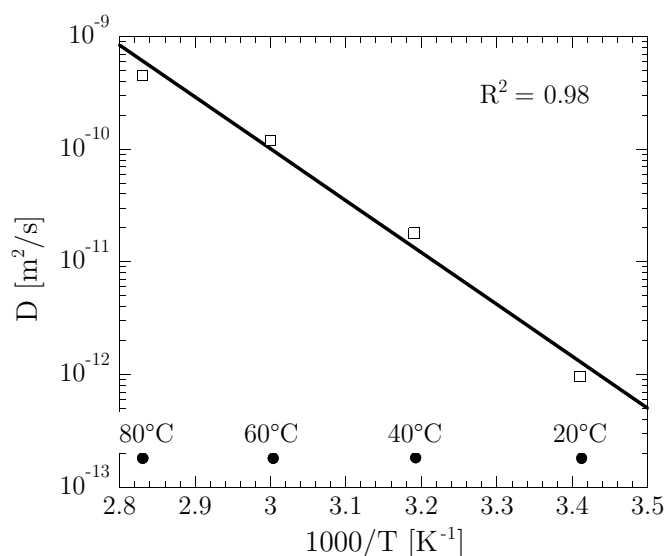


Figure 2.19 – Identification du coefficient de diffusion de l'eau de mer dans le polychloroprène pour les différentes températures de vieillissement.

### 2.3.6.3 Perte de composants de faible masse moléculaire

Le suivi gravimétrique présenté dans le paragraphe 2.3.6.1 a montré un lessivage important traduisant l'extraction de composants du matériau. La première hypothèse serait donc de relier les variations de comportement mécanique à cette extraction. Les deux composés qui seraient susceptibles d'expliquer des variations aussi importantes sont les antioxydants et les plastifiants. Des mesures d'OIT réalisées par DSC (figure 2.20) montrent d'ailleurs une migration des antioxydants, globalement bien corrélée avec le pic d'apparition du lessivage (figure 2.18a et tableau 2.3). Soulignons que l'hypothèse implicitement formulée pour le tracé de ces résultats est de supposer que les variations d'OIT ne sont directement imputables qu'à l'évolution des antioxydants dans le matériau, ce qui est sujet à discussion (cf. paragraphe 2.2.3). Cependant, la perte d'antioxydants affecterait la résistance du matériau à l'oxydation. Or, le matériau vieilli et stocké à l'ambiante sans précautions particulières durant une longue période ne présente pas de signe d'oxydation lors des mesures par spectroscopie infrarouge. Concernant la perte de plastifiants, leur quantité est bien trop faible pour expliquer des variations aussi importantes de comportement. De plus, cela n'explique pas la poursuite des réactions de dégradation hors milieu. Enfin, des mesures ATG réalisées au CESMAN confirment ces résultats et montrent que les composants à faible masse moléculaire (antioxydants, huiles, etc.) susceptibles d'être extraits durant le vieillissement ont très peu évolué et que les principales modifications sont visibles sur la matrice élastomère en elle-même. Ces mesures ATG restent toutefois à considérer avec précaution puisqu'elles sont incompatibles avec le lessivage observé durant les suivis gravimétriques. Il semblerait donc que cette famille d'hypothèses puisse être rejetée. Il serait toutefois intéressant de réaliser des analyses complémentaires, comme

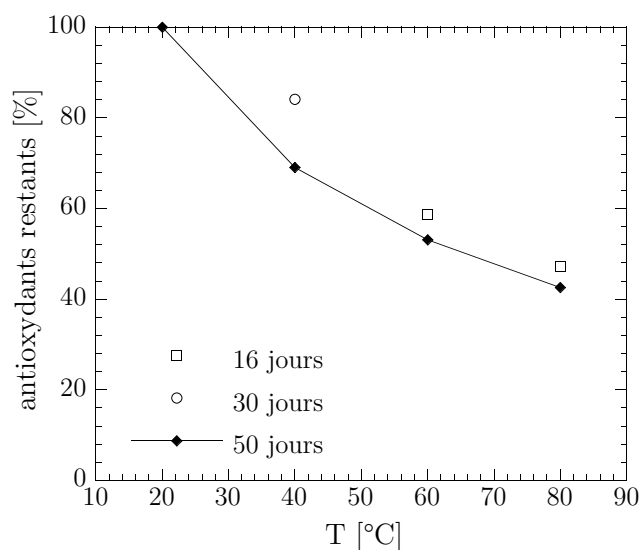


Figure 2.20 – Evolution des antioxydants n’ayant pas migré pour différentes températures et durées de vieillissement.

des déformulations ou des analyses de l’eau de mer, afin de pouvoir être catégorique et expliquer le lessivage observé.

#### 2.3.6.4 Oxydation du matériau

Le seconde possibilité, présentée d’ailleurs comme valable dans la littérature (Mott et Roland, 2001), est l’oxydation du matériau. Cependant, le fait que l’évolution des antioxydants soit bien corrélée avec les suivis gravimétriques semble indiquer qu’il n’y a pas ou très peu d’oxydation et que leurs variations sont plutôt liées au lessivage qu’à leur consommation par les réactions d’oxydation. La recherche des produits d’oxydation caractéristiques sur les spectres infrarouges permet d’apporter une réponse définitive. La figure 2.21 propose une comparaison des spectres obtenus en surface pour un matériau sain, un matériau vieilli en environnement marin pendant 130 jours à 60°C (et analysé en sortie de bac de vieillissement, donc « hydraté ») et un matériau oxydé pendant 7 jours à 120°C. Delor *et al.* (1996) montrent que l’oxydation du polychloroprène conduit majoritairement à l’apparition de bandes caractéristiques des produits d’oxydation de type carbonyles ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ), cétone ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), d’acide chlorhydrique ( $1790\text{ cm}^{-1}$ ) ou encore de groupements hydroxyls ( $\text{OH}-3450\text{ cm}^{-1}$ ). Il est important de souligner que les bandes caractéristiques des hydroxyls ne sont pas considérées dans l’analyse qui suit car ces bandes sont présentes à la fois dans les produits d’oxydation et dans l’eau, les matériaux étant analysés à l’état hydraté. Les résultats présentés sur la figure 2.21 indiquent clairement que la dégradation du polychloroprène en eau de mer ne se traduit pas par l’apparition de bandes caractéristiques de l’oxydation et qu’en revanche, ces bandes apparaissent dans le cas du matériau vieilli en température à l’air. Il semblerait donc que la dégradation

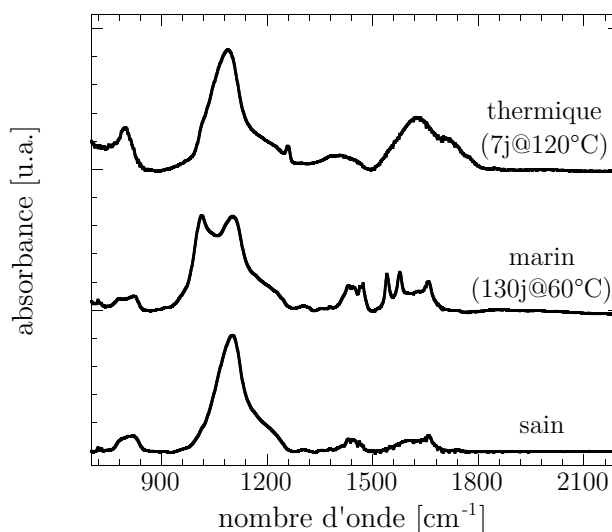


Figure 2.21 – Comparaison des spectres IRTF-ATR obtenus sur un matériau vieilli en environnement marin et un matériau oxydé.

du matériau étudié n'est pas due à l'oxydation de celui-ci, ce qui constitue en soit un résultat déjà important. Enfin, l'évolution du comportement mécanique observée sur la figure 2.16a pourrait être la conséquence de l'oxydation du matériau. Une analyse physico-chimique reste toutefois à faire pour s'assurer que les mécanismes mis en avant à 120°C sont les mêmes que ceux expliquant les évolutions constatées sur la figure 2.16a après un vieillissement à 80°C.

### 2.3.6.5 Création de ponts (post-réticulation)

La dernière hypothèse est la post-réticulation du matériau. Cette hypothèse est séduisante car elle permettrait d'expliquer la poursuite des phénomènes de dégradation observée puisqu'il s'agit d'une réaction en chaîne qui n'a plus besoin du milieu pour s'alimenter. De plus, elle peut aisément expliquer les variations de comportement mécanique observées (augmentation de raideur et de dureté). Par ailleurs, des mesures de gonflement au toluène réalisées au LRCCP indiquent une diminution du taux de gonflement d'autant plus importante que la température de vieillissement est importante (cf. tableau 2.4). Ces résultats montrent une densification du réseau macromoléculaire (donc une augmentation du nombre de noeuds de réticulation) que l'on peut associer à une post-réticulation. Plusieurs sources peuvent être à l'origine des variations de propriétés mécaniques constatées. La première vient de la présence de l'atome de chlore dans le monomère. Les spécialistes du polychloroprène émettent souvent l'hypothèse de la consommation du chlore pour expliquer les évolutions du comportement (voir Budrugaec et Ciutacu (1991) par exemple). En effet, si le chlore est consommé, on crée des doubles liaisons C=C très réactives qui pourraient engendrer d'autres réactions. Cependant, des mesures par RMN du solide ont

température (°C)	masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	variation de gonflement (%)
20	1.38	-0.6
40	1.38	-6.1
60	1.39	-23.6
80	1.39	-30.9

Tableau 2.4 – Mise en évidence d'une variation du gonflement par rapport au matériau sain au cours du vieillissement marin. Les résultats indiqués sont obtenus pour une durée de 79 jours.

montré qu'il n'y avait pas de perte de chlore<sup>8</sup>. Cette hypothèse peut donc être rejetée.

La seconde explication est liée à la modification de la bande à 1100 cm<sup>-1</sup> et l'apparition de la bande située à 1014 cm<sup>-1</sup> pour le matériau vieilli en environnement marin mis en évidence sur la figure 2.21. Ce phénomène est d'ailleurs d'autant plus marqué que le vieillissement est sévère (durée et/ou température) comme le montre la figure 2.22. La bande à 1100 cm<sup>-1</sup> est clairement identifiée dans la littérature et

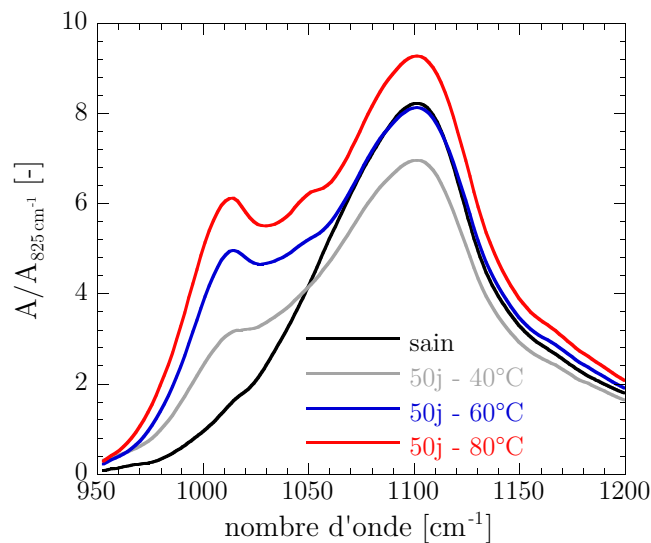


Figure 2.22 – Mise en évidence, à partir de mesures IRTF-ATR, de l'apparition d'une bande à 1014 cm<sup>-1</sup> et de la modification de la bande à 1100 cm<sup>-1</sup>.

caractéristique de la liaison Si-O présente dans la silice (Socrates, 2005). L'attribution de la bande à 1014 cm<sup>-1</sup> est, quant à elle, plus délicate. En effet, celle-ci peut être due à la formation de liaisons C-C, Si-OH (Socrates, 2005) ou encore C-OH (Davies

<sup>8</sup>C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nos spectres infrarouges sont normés par rapport à la liaison C-Cl dont la bande caractéristique se situe à 825 cm<sup>-1</sup>.

et Evrard, 2007). L'IRTF ne permettant pas de discriminer ces différentes liaisons, la RMN du solide là encore a été utile pour relier la bande à  $1014\text{ cm}^{-1}$  à la formation de liaisons Si-OH.

La figure 2.23 présente le spectre RMN du polychloroprène sain et vieilli pendant 172 jours à  $80^\circ\text{C}$ . Les pics présents à  $-110\text{ ppm}$ ,  $-100\text{ ppm}$ ,  $-90\text{ ppm}$ ,  $-86\text{ ppm}$  sont respectivement attribués aux espèces Q4, Q3, Q2 et Q1 (le chiffre représente le nombre de liaisons entre l'atome de silicium et un oxygène lui-même lié à un autre atome de silicium). On observe donc clairement une augmentation des pics attribués aux espèces Si-OH. D'autre part, la présence de molécules possédant seulement 1 ou 2 liaisons Si-O-Si montre clairement une dégradation de la silice au cours du vieillissement. Différentes mesures effectuées aux autres températures étudiées indiquent que le même mécanisme de dégradation de la silice est observé quelle que soit la température de vieillissement. Par ailleurs, l'analyse du carbone par RMN montre qu'il n'existe pas de modification majeure du squelette carboné du polychloroprène au cours du vieillissement.

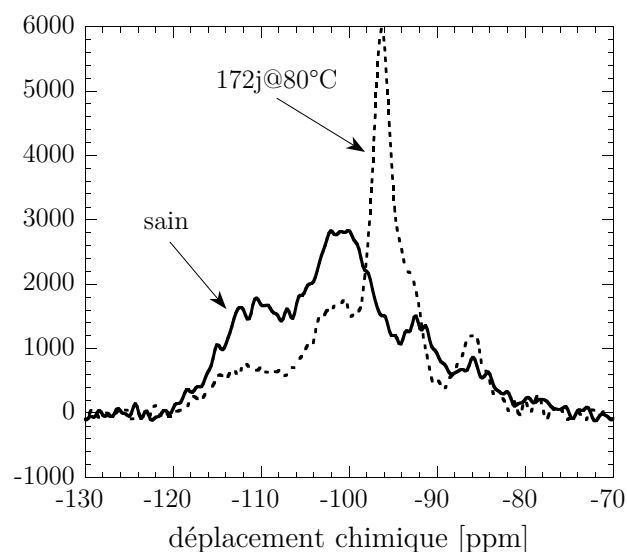


Figure 2.23 – Spectre  $^{29}\text{Si}$  du polychloroprène avant et après vieillissement marin (172 jours à  $80^\circ\text{C}$ ).

La dégradation du matériau étudié est donc liée à une modification/dégradation de la silice alors que la matrice polychloroprène reste intacte. Cet état de fait est de plus confirmé par des essais de traction uniaxiale à rupture réalisés sur le polychloroprène à différents taux de silice. La figure 2.24 montre l'effet du taux de silice sur le comportement en traction uniaxiale monotone et cyclique du polychloroprène. On remarque que l'évolution des courbes est la même que pour les matériaux vieillis (cf. figure 2.14), ce qui tend à corréler d'un point de vue mécanique le rôle clé de la silice

dans la dégradation du matériau en milieu marin.

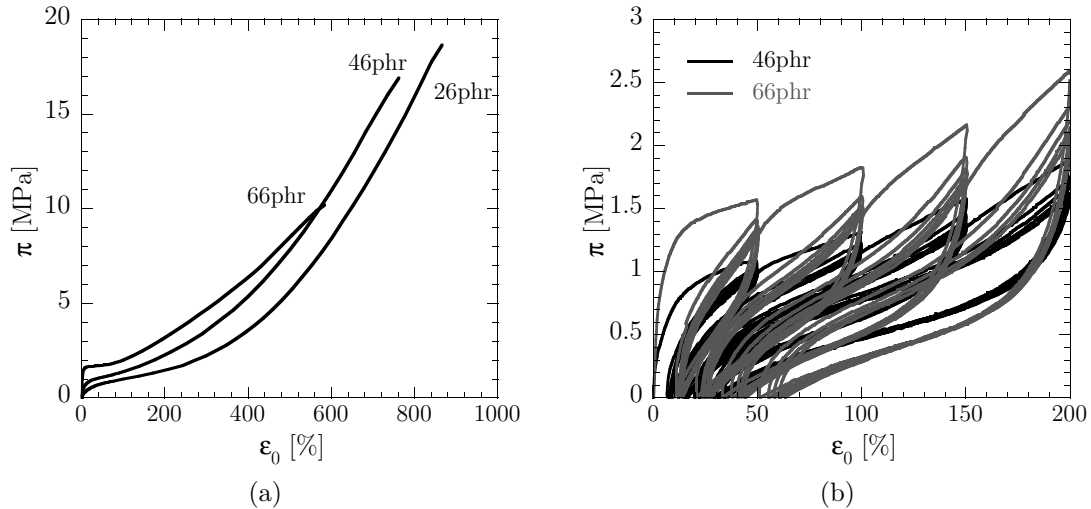


Figure 2.24 – Influence du taux de silice sur le comportement en traction uniaxiale à rupture et cyclique du polychloroprène.

### 2.3.6.6 Vers la définition d'un indicateur physico-chimique

Les différentes analyses présentées ont montré le rôle clé de la silice dans la dégradation. Celle-ci s'hydrolyse au cours du temps dans l'eau de mer. Cela se traduit par la coupure des liaisons siloxanes Si-O-Si et la formation de silanol Si-OH selon le schéma suivant (Salmon *et al.*, 1997) :



Il semblerait donc que la concentration en siloxane et silanol soient des indicateurs pertinents permettant de quantifier le degré d'avancement de la réaction de dégradation du polychloroprène en milieu marin. Pour évaluer les gradients induits par le vieillissement, nous avons réalisé des profils de concentration en silanol et en siloxane par IRTF en transmission sur des films minces (épaisseur : 100  $\mu\text{m}$ ). Afin de s'affranchir des variations d'épaisseur potentielles d'un échantillon à l'autre, les spectres sont normés sur la bande à 825  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la liaison C-Cl. Les résultats obtenus pour les silanols, présentés sur la figure 2.25a, permettent de mettre en exergue une concentration en silanol plus importante en peau qu'à coeur, signe que la dégradation est bien reliée à la diffusion et à la réaction de l'eau de mer avec le matériau. Cet effet coeur/peau est d'ailleurs beaucoup plus marqué à 80°C qu'à 20°C : les cinétiques de diffusion et de consommation n'évoluent pas de la même façon avec la température. On retrouve ici des résultats similaires aux effets DLO couramment rencontrés dans le domaine de l'oxydation des élastomères (Wise *et al.*,



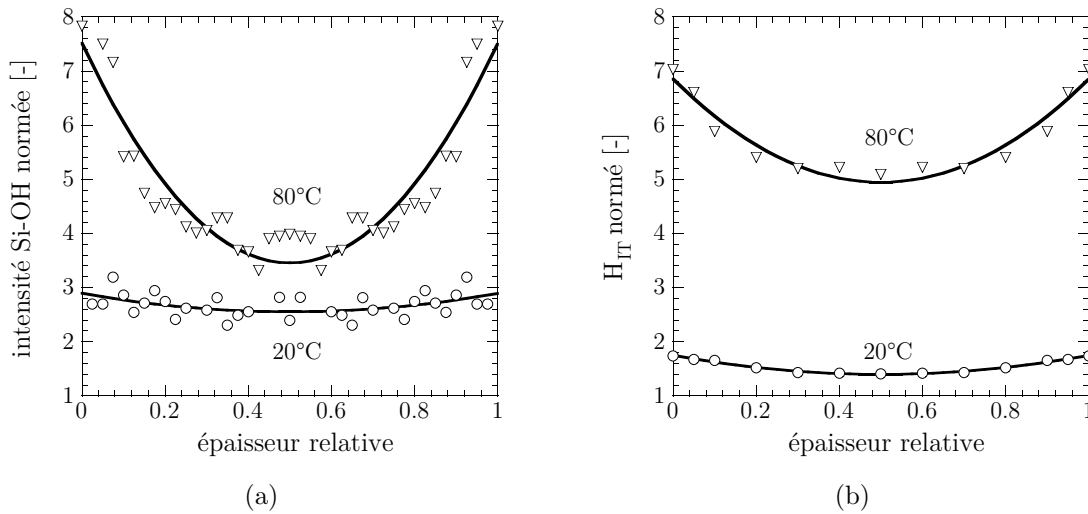


Figure 2.25 – Corrélation entre les profils de silanol normés sur la liaison C-Cl à  $825\text{ cm}^{-1}$  (a) et de micro-dureté normé (b) pour une durée de vieillissement de 172 jours.

1997). La comparaison des profils de silanol (figure 2.25a) et de micro-dureté (figure 2.25b) indique que, bien qu'il n'existe pas de lien direct entre les deux grandeurs, les mêmes tendances sont observées, ce qui montre que la formation de silanol est très bien corrélée avec l'augmentation de module observée en micro-dureté. Ceci laisse penser que le suivi des silanols est une grandeur pertinente pour traduire le degré d'avancement des réactions de dégradation.

### 2.3.6.7 Corrélation physico-chimie/mécanique

Il s'agit maintenant d'identifier les interactions entre le réseau de silice à l'origine de la dégradation du matériau et la matrice polychloroprène afin de justifier, d'un point de vue mécanique, l'augmentation de raideur observée durant les essais de traction uniaxiale. Nous pouvons formuler trois hypothèses :

1. *Formation d'un réseau de silice secondaire.* L'hydrolyse de la silice est une réaction réversible qui peut conduire à la formation de nouvelles liaisons siloxanes et ainsi créer un réseau secondaire de silice. Étant donné que la nature des liaisons est identique lors de l'hydrolyse de la silice et lors de la recombinaison, la caractérisation de ce réseau secondaire potentiel n'est pas triviale. Ce processus est cependant séduisant car il expliquerait la poursuite des réactions en dehors du milieu ;
2. *Modification de la répartition de la silice dans le matériau.* La dégradation de la silice entraîne probablement une redistribution spatiale des charges dans le matériau, voire la rupture des grosses charges. Cette hypothèse correspondrait à une modification de la silice (structure géométrique, surface spécifique) qui

conditionne fortement le comportement macroscopique, comme montré dans le paragraphe 1.2.3.1 page 17. Des mesures MEB, MET ou éventuellement au tomographe permettraient de valider cette hypothèse, au moins de manière qualitative ;

3. *Formation de liaisons secondaires avec le chlore.* La présence de silanol dans le polychloroprène peut entraîner la formation de liaisons hydrogènes qui interagissent avec l'atome de chlore (Sae-oui *et al.*, 2007) comme illustré sur la figure 2.26, montrant de ce fait la possibilité de réticuler le polychloroprène par la seule présence de silanol. Comme le rappelle Sae-oui *et al.* (2007), cette liaison entre l'hydrogène du groupement silanol et le chlore est cependant instable à haute température ( $T > 180^{\circ}\text{C}$ ) où l'on observe un dégagement d'acide chlorhydrique HCl. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait donc de réaliser (avec les difficultés d'interprétation associées) des essais de traction à haute température de manière à mettre en avant, ou non, le rôle clé du chlore ;

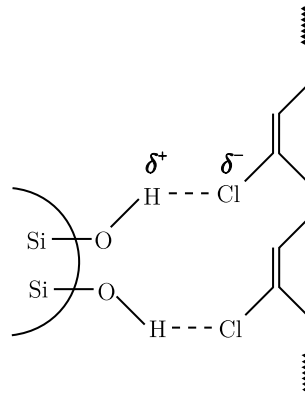


Figure 2.26 – Formation de liaisons secondaires entre la silice et l'atome de chlore.

### 2.3.7 Equivalence temps/température

Sur la base des différents résultats obtenus, il est possible d'effectuer une superposition temps-température afin de générer des courbes maîtresses traduisant l'évolution des indicateurs macroscopiques suivis pour différentes températures d'utilisation et de vérifier, ou non, la pertinence de l'approche d'Arrhénius en vue de sa mise en œuvre industrielle. La figure 2.27 montre par exemple l'évolution de la déformation nominale à rupture en fonction du logarithme du temps pour les différentes températures de vieillissement (figure 2.27a) et la courbe maîtresse tracée pour une température de référence de  $20^{\circ}\text{C}$  après identification des facteurs multiplicatifs  $a_T$  (figure 2.27b). Les résultats proposés indiquent une très bonne superposition. A partir des différents facteurs multiplicatifs  $a_T$  ainsi identifiés (cf. figure 2.27b), il est possible de tracer le diagramme d'Arrhénius représentant les différents facteurs multiplicatifs en fonction de l'inverse de la température (figure 2.28). Comme nous pouvons le constater, nous

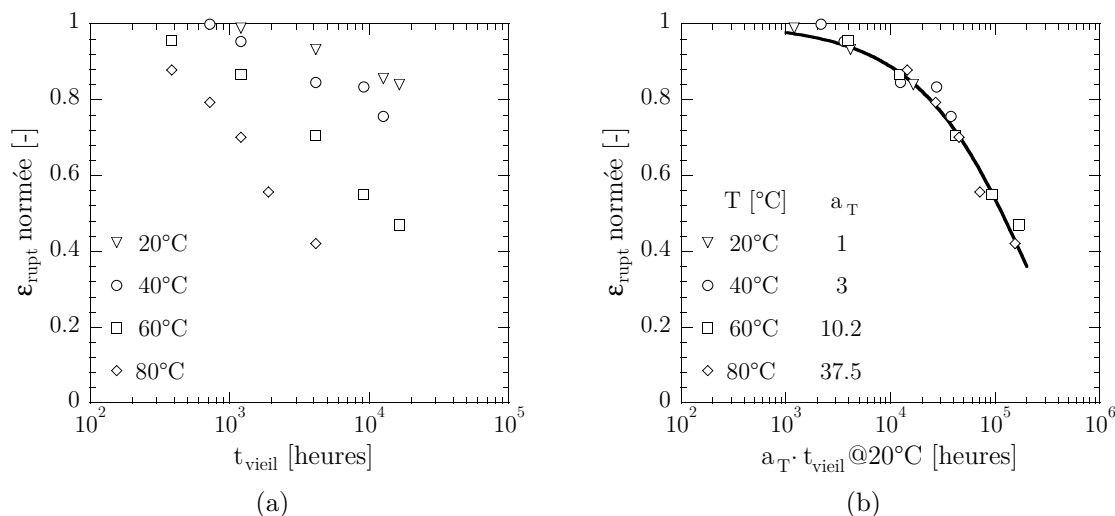


Figure 2.27 – Evolution de la déformation nominale à rupture normalisée pour différentes conditions de vieillissement marin (a) et construction de la courbe maîtresse (b).

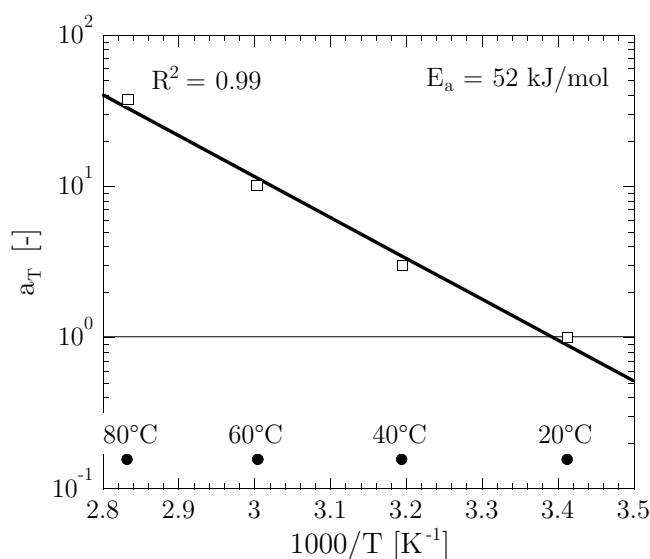


Figure 2.28 – Identification de l'énergie d'activation associée à la déformation nominale à rupture dans le cas du vieillissement marin.

obtenons une droite, ce qui signifie que l'approche d'Arrhénius (et toutes les hypothèses qui lui sont associées) fonctionne. L'analyse du coefficient directeur de la droite obtenue nous permet d'identifier l'énergie d'activation associée à la déformation nominale à rupture  $E_a$  et qui vaut 52 kJ/mol. Une analyse identique effectuée sur la contrainte nominale à rupture et le module sécant à 100% de déformation montre que l'approche d'Arrhénius fonctionne également et les différentes énergies d'activation

calculées sont données dans le tableau 2.5. Les énergies d'activation identifiées sont fonction de la grandeur suivie, ce qui peut sembler curieux. Cependant, au regard des gradients de propriétés observés par micro-dureté, ces résultats sont finalement cohérents car certaines grandeurs suivies, comme la contrainte par exemple, dépendent fortement des gradients de propriétés locales. La grandeur macroscopique n'est donc pas directement représentative de l'état local, ce qui rend difficile la comparaison objective des résultats pour les différentes températures. C'est d'ailleurs une des raisons principales montrant qu'il est très difficile d'extrapoler les résultats issus d'une campagne de vieillissement accéléré aux structures industrielles. Finalement, pour pouvoir conclure de manière définitive sur la donnée pertinente, il nous faut faire la comparaison avec les données issues de structures vieilles en service. C'est l'objet de la section suivante.

Indicateur	$E_a$ [kJ/mol]
$\varepsilon_{\text{rupt}}$	52
$\pi_{\text{rupt}}$	79
$M_{100}$	43

Tableau 2.5 – Energies d'activation identifiées pour les différents indicateurs suivis.

### 2.3.8 Comparaison avec un pipeline offshore vieilli en service

Nous présentons dans ce paragraphe l'analyse d'un pipeline vieilli en service. Celle-ci nous permettra de valider définitivement le vieillissement accéléré par la description des mécanismes de dégradation et de vérifier la pertinence des extrapolations d'Arrhénius identifiées au paragraphe précédent.

#### 2.3.8.1 Conditions de vieillissement

Le pipeline que nous proposons d'étudier est fourni par TRELLEBORG Engineered Systems et nous nous intéressons plus particulièrement à son revêtement de protection de 2 mm d'épaisseur dont la formulation est la même que celle de notre matériau d'étude. La comparaison entre le vieillissement naturel et accéléré est donc directe. Ce pipeline a passé 23 ans au large du Cameroun et était entièrement immergé (figure 2.29). Lors de son retrait en 2006, il ne présentait aucun signe marqué de dégradation (figure 2.30). La température moyenne de l'eau de mer à ces profondeurs et à cette localisation est de 20°C selon une estimation de TRELLEBORG.

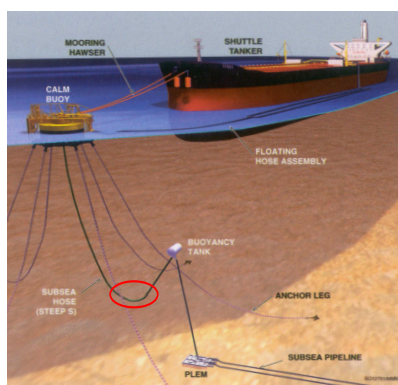


Figure 2.29 – Provenance du pipeline. (source : SBM Offshore)



Figure 2.30 – Photo des pipelines (source : TRELLEBORG).

### 2.3.8.2 Validation des mécanismes de dégradation

Le pipeline étudié est représentatif des conditions réelles d'utilisation. Analyser les mécanismes de dégradation rencontrés sur ce pipeline permet d'apporter des éléments de réponse précieux quant à la pertinence du vieillissement accéléré opéré. De nombreux spectres IRTF par transmission ont été effectués et ont montré l'apparition de la bande à  $1014\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la formation de liaisons Si-OH et la modification de la bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  associée aux liaisons SiO, déjà observées en vieillissement accéléré. De plus, aucun produit d'oxydation n'est visible sur les spectres, malgré la durée conséquente du stockage (4 ans) opéré sans précautions particulières. On note toutefois la présence d'une fine couche oxydée en surface, mais l'épaisseur de cette zone est négligeable par rapport à l'épaisseur totale du pipeline.

### 2.3.8.3 Corrélation physico-chimie/mécanique

A l'instar des mesures réalisées sur des matériaux vieillis de façon accélérée, nous avons réalisé une comparaison entre les profils de siloxane, de silanol et de micro-dureté mesurés pour le pipeline afin de mettre en avant une éventuelle corrélation entre les différentes grandeurs. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.31 qui montre que la corrélation entre les grandeurs mécaniques et physico-chimiques est excellente, ce qui nous permet de valider le choix de cette mesure mécanique locale comme passerelle micro-macro, comme nous le détaillerons dans le chapitre 4.

### 2.3.8.4 Corrélation avec les essais de vieillissement accéléré

Nous proposons maintenant d'évaluer la robustesse de l'approche d'Arrhénius en comparant les mesures effectuées sur le pipeline aux extrapolations basées sur la méthode d'Arrhénius. La figure 2.32 présente les différentes caractérisations mécaniques effectuées. Le profil de micro-dureté mesuré, proposé sur la figure 2.32a, nous permet d'apprécier une allure de profil différente de celle mesurée sur les plaques étudiées

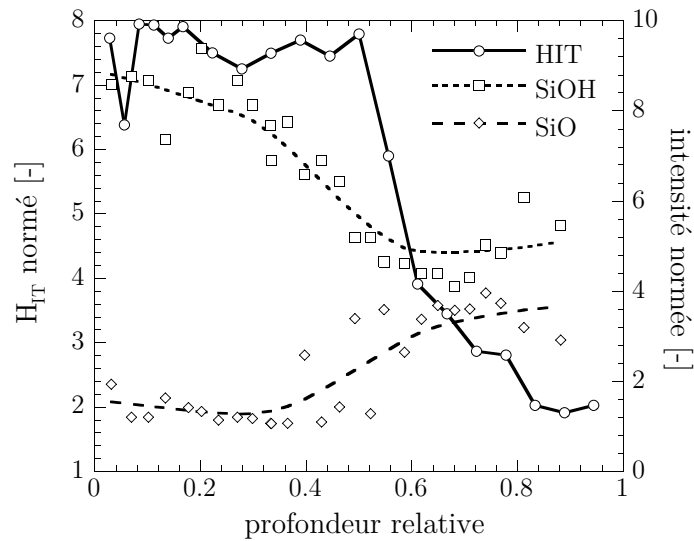


Figure 2.31 – Comparaison des profils de siloxane, silanol et de micro-dureté dans le cas du vieillissement naturel du pipeline.

après vieillissement accéléré. Ceci s'explique par des conditions limites différentes d'exposition au milieu marin. Dans le cas des plaques vieilles de manière accélérée, l'eau de mer est présente de part et d'autre du matériau, expliquant ainsi la symétrie des profils. Dans le cas du vieillissement naturel, seule la face extérieure est en contact avec l'eau, l'autre face étant en contact avec un autre matériau. Cette différence logique d'allure générale mise à part, on remarque que les valeurs de dureté en peau sont du même ordre de grandeur que celles observées en vieillissement naturel. L'essai

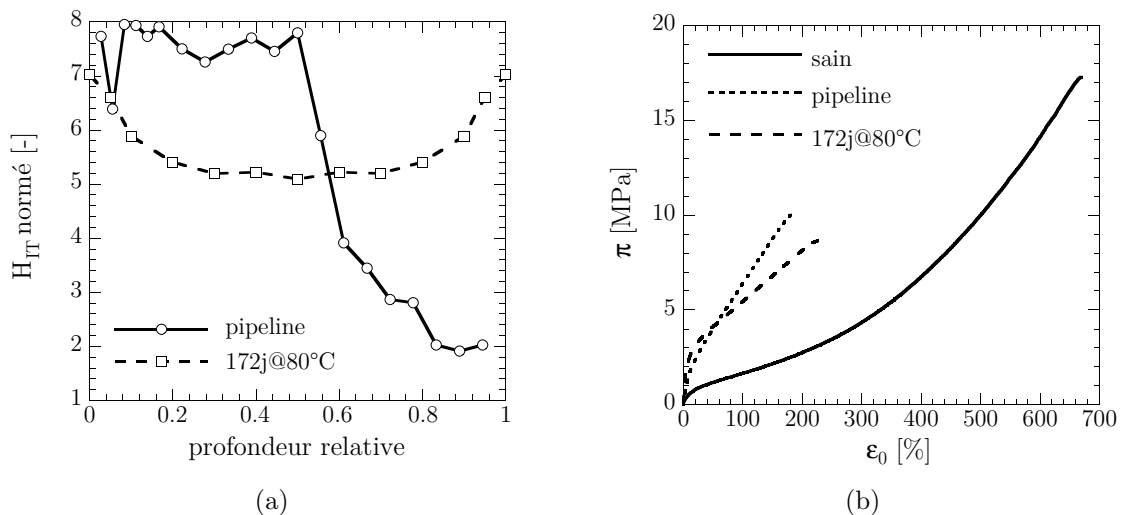


Figure 2.32 – Profil de micro-dureté (a) et courbe de traction uniaxiale à rupture (b) obtenus sur le pipeline vieilli en service.

de traction, où le comportement est supposé homogène pour le post-traitement, révèle un comportement similaire à celui observé en vieillissement accéléré, à savoir une augmentation significative de la raideur initiale et une réduction importante des propriétés d'usage.

La figure 2.33 propose une comparaison entre la courbe maîtresse tracée pour une température de référence de 20°C (soit la température d'utilisation de pipeline) obtenue dans le cas de l'élongation à rupture mesurée après un essai de traction uniaxiale sur des éprouvettes H2 découpées dans le pipeline. Le point obtenu s'inscrit

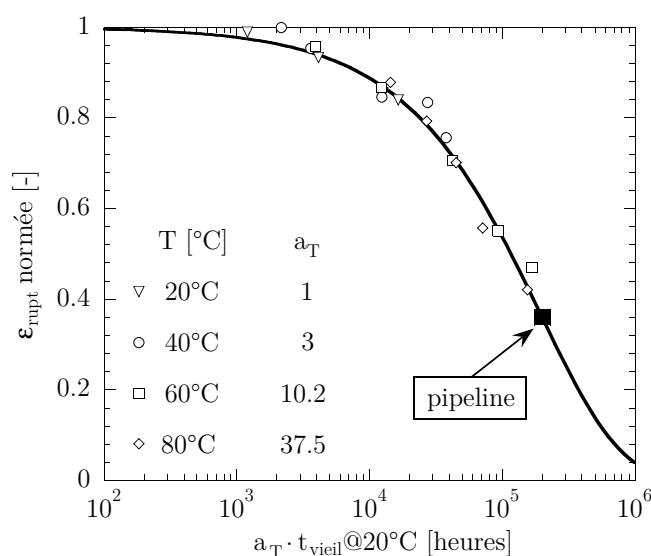


Figure 2.33 – Comparaison entre la courbe maîtresse obtenue à partir des essais accélérés et les données issues des mesures sur le pipeline.

très bien dans la continuité de la courbe maîtresse, validant de ce fait l'approche arrhéniennne pour cette grandeur. En revanche, si l'on s'intéresse à la contrainte nominale à rupture ou le module à 100% de déformation, la corrélation est nettement moins bonne. Ceci peut s'expliquer au regard des résultats montrés précédemment. En effet, si l'on considère une condition où l'état de dégradation du matériau est proche de celui atteint en vieillissement naturel (au sens du diagramme d'Arrhénius présenté sur la figure 2.33), à savoir un matériau ayant vieilli 172 jours à 80°C, on remarque qu'en raison des profils de dureté différents (figure 2.32a), l'allure des courbes de traction uniaxiale est légèrement différente (figure 2.32b). Les courbes de traction restent cependant comparables puisque le niveau moyen de dureté est similaire pour les deux conditions de vieillissement. Il semblerait donc que l'approche d'Arrhénius « fonctionne » si l'on travaille avec la déformation à rupture, mais pas si l'on travaille avec une grandeur basée sur la contrainte. Pour justifier ceci, il suffit d'imaginer que le matériau sollicité en traction est un matériau multi-couche. Chaque couche voit la même déformation, mais pas la même contrainte. Par conséquent, on

peut exploiter une grandeur cinématique pour comparer les vieillissements entre eux, mais pas une grandeur statique.

### 2.3.8.5 Bilan

Les différents résultats présentés dans cette section montrent que le vieillissement marin du polychloroprène, et d'une manière plus générale, des élastomères est un sujet complexe constituant un véritable challenge scientifique. Ce constat est de plus illustré par la pauvreté de la littérature (pas de protocole de vieillissement accéléré, pas ou peu d'articles traitant du problème crucial de la définition d'un état de référence, mécanismes de dégradation méconnus, etc.) et l'absence de norme internationale relative à son étude. Les points clés qui ressortent sont les suivants :

- la définition et la validation d'un protocole de vieillissement accéléré original basé sur l'immersion des éprouvettes dans des bacs d'eau de mer naturelle renouvelée ont été effectuées ;
- la définition d'un état de référence commun à tous les échantillons, et sa mise en œuvre la moins intrusive possible, constitue véritablement un point fort de cette étude ;
- comme attendu, les mécanismes de dégradation sont complexes mais les mesures réalisées ont permis de rejeter l'oxydation et de mettre en avant une piste sérieuse (hydrolyse de la silice). Différentes études complémentaires doivent toutefois être menées pour être en mesure de proposer un modèle cinétique ;
- les différents profils de micro-dureté ont montré le rôle clé de cet outil pour faciliter la transition des mécanismes de dégradation vers les propriétés mécaniques ;
- la superposition temps/température effectuée sur des grandeurs mécaniques macroscopiques, et la comparaison à des données provenant du pipeline, ont permis de mettre en avant la pertinence des extrapolations lorsqu'elles sont effectuées sur des grandeurs cinématiques ;
- la confrontation des résultats à des mesures effectuées sur une structure vieillie en service constitue un élément capital qui nous a permis de valider le vieillissement accéléré et d'évaluer la robustesse et les limites des extrapolations de type Arrhénius.

Les perspectives sont bien évidemment nombreuses et concernent principalement l'identification des mécanismes de dégradation en vue de proposer un schéma mécanistique et le modèle cinétique associé. Les différentes étapes manquantes sont liées à la compréhension des mécanismes de réticulation, plus particulièrement aux interactions élastomère/silice. Différentes hypothèses ont pu être formulées. Il s'agit de mettre en place une campagne expérimentale permettant d'apporter des éléments de réponses aux questions restées en suspens. Enfin, l'analyse des profils de silanols que nous avons déjà présentée serait à réaliser de manière systématique afin d'évaluer les différents paramètres influents. Une piste serait de travailler sur des films minces permettant ainsi de s'affranchir des phénomènes de diffusion et ainsi de faciliter la compréhension des mécanismes.



## 2.4 Vieillessement thermique du NR

### 2.4.1 Analyse de la littérature

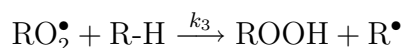
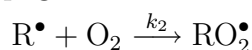
Le vieillissement en température des élastomères, et d'une manière plus générale des polymères, est un problème largement abordé dans la littérature (Gent, 1992; Grassie et Scott, 1985). De nombreux mécanismes sont susceptibles d'apparaître en température (cf. tableau 2.1), mais l'ensemble de la littérature s'accorde cependant pour dire que l'oxygène est le facteur le plus critique et que les réactions d'oxydation sont d'ordre un par rapport aux autres mécanismes de dégradation. Il s'agit d'un processus autocatalytique (la cinétique est très lente au départ, puis s'accélère progressivement) conduisant soit à la scission de chaînes ou de liaisons pontales, soit à des réticulations.

Il existe depuis les années 1940 un consensus sur le caractère radicalaire en chaîne des réactions d'oxydation, comportant les étapes classiques d'amorçage, de propagation et de terminaison, et sur le fait que les réactions se propagent par arrachement d'hydrogène. Le schéma proposé par Bolland et Gee (1946) permet d'illustrer de manière simplifiée les différentes réactions intervenant durant le processus de dégradation :

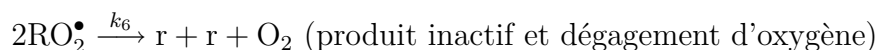
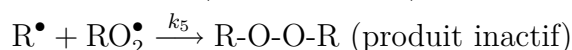
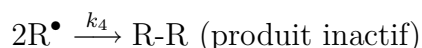
1. initiation



2. propagation



3. terminaison



L'étape de propagation implique donc deux actes élémentaires où RH est le polymère,  $\text{R}^\bullet$  et  $\text{RO}_2^\bullet$  sont les radicaux (respectivement alkyle et peroxy) correspondants, et ROOH l'hydroperoxyde, qui est le produit primaire de la réaction. L'étape de terminaison résulte de processus bimoléculaires dans lesquels deux radicaux se « désactivent » mutuellement. Suivant la réaction ou les réactions de terminaison qui prédominent, on observe soit un durcissement du matériau lié à la formation de liaisons interchaînes, soit un ramollissement lié à une scission des chaînes. Pour que ces réactions se produisent, il faut, bien entendu, que des radicaux soient générés au sein du matériau. Le problème de l'amorçage reste encore une question ouverte dans la littérature en raison de la multitude de mécanismes possibles et ne sera pas évoqué dans ce manuscrit.

Le degré d'avancement de ces réactions d'oxydation est le plus souvent suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les bandes caractéristiques sont les bandes hydroxyles OH ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ), carbonyles ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) et les groupements ester R-COO-R' ( $1175\text{ cm}^{-1}$ ). Ainsi, dans l'exemple de la figure 2.2 à la page 38, l'avancée des réactions de dégradation est caractérisée par le suivi de la bande carbonyle.

Lorsque les matériaux contiennent des anti-oxydants (ce qui est le cas de la plupart des matériaux industriels), on observe parfois un phénomène d'induction (appelé *induction time* dans la littérature), correspondant à une période durant laquelle nous n'observons pas d'effet du vieillissement sur les propriétés du matériau. Cette étape correspond en fait au temps durant lequel les anti-oxydants sont consommés pour stopper les réactions d'oxydation. Lorsqu'ils ont tous été consommés, le matériau devient sujet aux réactions d'oxydation.

### 2.4.2 Protocole de vieillissement accéléré

Le vieillissement choisi ici pour le caoutchouc naturel est un vieillissement en température à l'air. Différentes gammes de températures sont utilisées permettant d'évaluer la résistance du matériau pour des températures moyennes jusqu'à des températures très importantes (par rapport aux températures des pièces en service). Ce vieillissement et les essais qui en découlent sont effectués par la société Modyn du groupe Trelleborg. Le tableau 2.6 synthétise les différentes conditions de vieillissement retenues. Pour chacune de ces conditions, 10 éprouvettes AE2 (pour la fatigue), 5 éprouvettes H2 de 2 mm d'épaisseur (pour les essais de traction uniaxiale) et quelques plaques de 2 mm (pour des analyses physico-chimiques) sont vieilles. Le choix d'accorder plus de poids à la fatigue dans ce vieillissement (par rapport au vieillissement marin) est motivé par l'importance de la tenue en fatigue pour les applications industrielles concernées. A l'instar du vieillissement marin, des

40°C	50°C	60°C	75°C	90°C	100°C	110°C	120°C
–	–	–	–	1	1	1	1
–	–	–	2	2	2	2	–
–	–	–	5	5	–	–	–
–	–	–	10	10	–	–	–
15	15	15	15	–	–	–	–
30	30	30	30	–	–	–	–
45	45	45	–	–	–	–	–
60	60	60	–	–	–	–	–
90	90	–	–	–	–	–	–

Tableau 2.6 – Conditions de vieillissement thermique. Les durées sont données en jours.

caractérisations à toutes les échelles seront effectuées et les éprouvettes sont stockées à 4°C lorsqu'elles ne sont pas testées immédiatement en sortie d'enceinte thermique.

### 2.4.3 Conséquences mécaniques du vieillissement

La figure 2.34 présente quelques résultats mécaniques représentatifs de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par une approche « globale », *i.e.* sans considération des gradients de propriétés mécaniques induits par le vieillissement. La

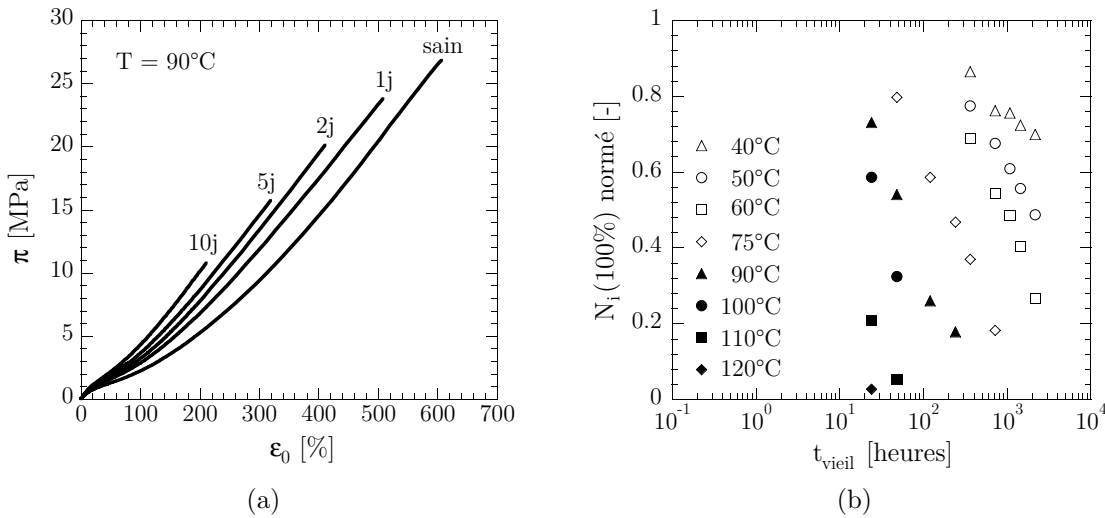


Figure 2.34 – Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques « globales » de traction uniaxiale (a) et de durée de vie à l'amorçage de fissure du caoutchouc naturel.

figure 2.34a représente l'évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale à rupture pour une température de vieillissement de  $90^\circ\text{C}$  et différentes durées. L'augmentation de la durée de vieillissement s'accompagne d'une diminution de la résistance à la rupture du matériau (déformation et contrainte à rupture) ainsi que d'une augmentation de la raideur du matériau, laissant suggérer le rôle prédominant de la formation de nouvelles liaisons pontales (post-réticulation) par rapport à la scission de chaînes (cf. paragraphe 2.4.1). L'évolution de la durée de vie en fatigue ( $f_r = 2\text{ Hz}$ ,  $R_\epsilon = 0$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 100\%$ ) est tracée sur la figure 2.34. On remarque que la réduction de la durée de vie est d'autant plus marquée que le vieillissement est sévère (temps et/ou température). Chaque point de cette courbe correspondant à la moyenne de 10 essais, nous n'avons pas pu, par manque de temps, évaluer la durée de vie des matériaux vieillis pour d'autres conditions de chargement de manière à disposer de plus de points sur la courbe d'endurance.

Différentes analyses des gradients de propriétés induits par le vieillissement ont été menées par des profils de micro-dureté. De manière à garantir la représentativité

des résultats par rapport aux pièces industrielles visées, ces profils sont obtenus sur les éprouvettes AE2 selon un protocole de mesure spécifique détaillé dans le paragraphe 2.2.2.3 (page 45). Les principaux résultats sont présentés sur la figure 2.35 qui propose un suivi de la dureté depuis le coeur de l'éprouvette (position relative 0) jusqu'à la surface extérieure (position relative 1). D'une manière générale, les

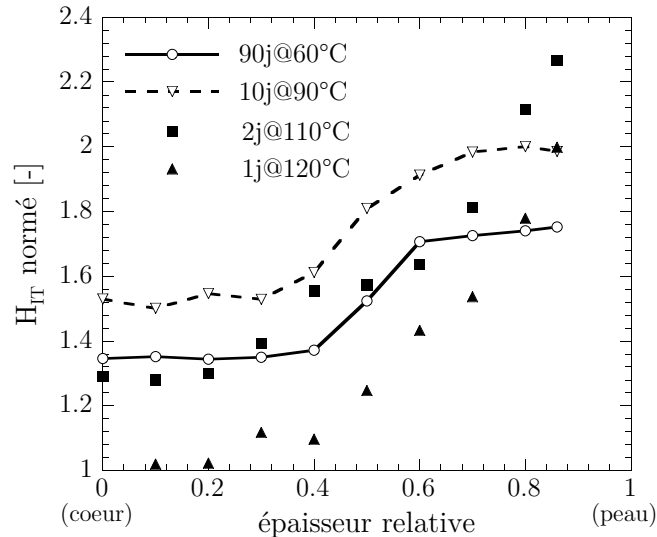


Figure 2.35 – Profils de micro-dureté obtenus sur les éprouvettes AE2 vieilles en température.

résultats présentés semblent indiquer la présence de deux familles de profils. Toutefois une analyse des faciès indique la présence d'une couche « fragile » pour les conditions à 110°C et 120°C, dont l'épaisseur est inférieure 700  $\mu\text{m}$ , soit une distance plus faible que celle associée au premier point de mesure. La présence de cette couche est un indicateur de la présence d'une saturation du niveau de dureté, comme observé pour 60°C et 90°C sur la figure 2.35. Ainsi, les profils observés ont tous une allure générale identique : on constate un profil saturant à plateau avec une augmentation du niveau de dureté par rapport au matériau sain, la transition entre les niveaux variant suivant la température de vieillissement. Le décalage de ces plateaux peut s'expliquer par un ratio entre les cinétiques de consommation et de diffusion qui n'évolue pas de la même façon avec la température.

#### 2.4.4 Equivalence temps/température

Le comportement mécanique est caractérisé par des essais de traction uniaxiale et des essais de fatigue réalisés pour un niveau de chargement correspondant à une déformation locale  $\varepsilon_{\max}$  de 100% ( $f_r = 2\text{ Hz}$ ,  $R_\varepsilon = 0$ ). La figure 2.36a présente l'évolution de la durée de vie en fatigue en fonction des différentes conditions de vieillissement et la figure 2.36b la courbe maîtresse associée à une température de référence de 75°C générée à partir de ces données. Les différents facteurs multiplicatifs

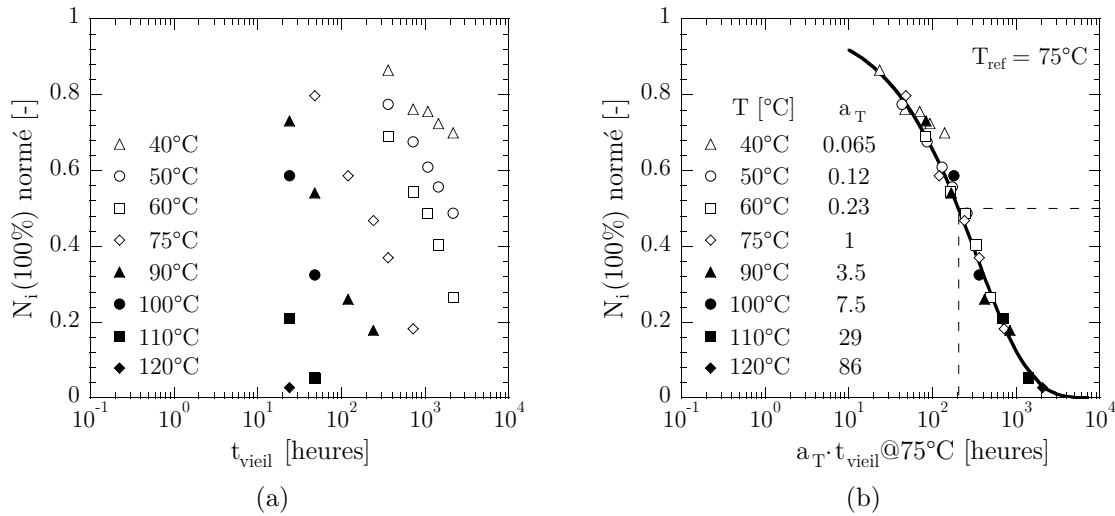


Figure 2.36 – Evolution de la durée de vie à l’amorçage normée, pour une déformation  $\varepsilon_{\max} = 100\%$ , pour différentes conditions de vieillissement thermique (a) et construction de la courbe courbe maîtresse (b).

$a_T$  ainsi identifiés sont tracés en fonction de l’inverse de la température sur la figure 2.37. Nous remarquons très clairement la présence de 3 régimes différents. Un premier régime, apparaissant entre 40 et 60°C, est défini par une énergie d’activation de 54kJ/mol. Entre 60 et 100°C, un second régime caractérisé par une énergie d’activation de 90 kJ/mol apparaît. Enfin, un dernier régime apparaissant pour des

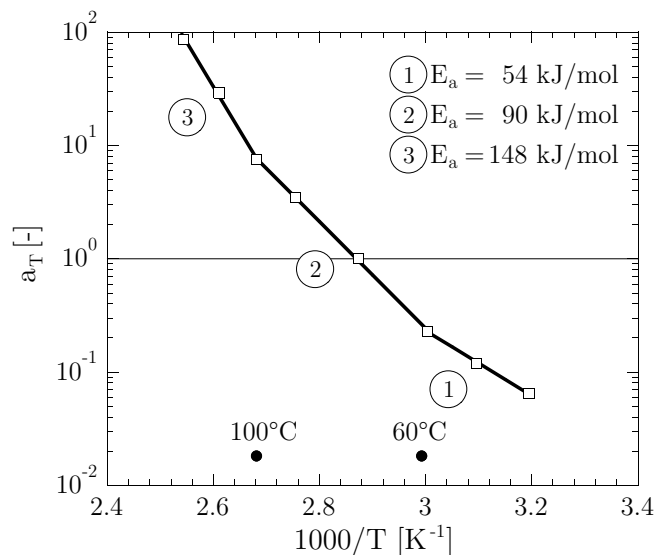


Figure 2.37 – Mise en évidence d’un comportement non arrhézien à partir de l’analyse des durées de vie normées à 100% de déformation.

températures supérieures à 100°C est caractérisé par une énergie d'activation de 148 kJ/mol. Ces changements de régime montrent que l'approche d'Arrhénius est mise en défaut puisque l'énergie d'activation varie suivant la plage de température considérée. Une analyse similaire effectuée sur la déformation nominale et la contrainte nominale à rupture issues du traitement des essais de traction uniaxiale à rupture sur éprouvette H2 donne des résultats similaires comme le montre la figure 2.38, excepté que la première température de transition semble être 50°C. Les valeurs des énergies

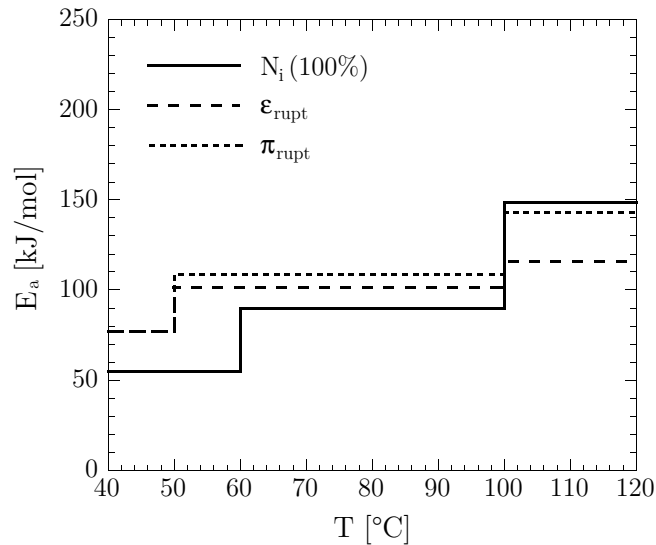


Figure 2.38 – Mise en évidence d'un comportement non arrhénien et évaluation des différentes énergies d'activation pour les différents régimes.

d'activation obtenues étant du même ordre de grandeur et les tendances identiques, on en déduit qu'il n'y a pas d'effet spécifique lié à la géométrie des éprouvettes. Etant donné les différences significatives de volume entre les éprouvettes AE2 et H2, et le fait que la dégradation est pilotée par un mécanisme de diffusion/consommation, on aurait en effet pu imaginer obtenir des énergies d'activation sensiblement différentes. Cependant, comme les grandeurs mesurées sont caractéristiques des valeurs en peau (en particulier pour la fatigue), les résultats sont comparables. Il est intéressant de noter que dans le cas de la déformation et de la contrainte à rupture, on observe très nettement une période d'induction à 40°C (figure 2.39) que l'on n'observe pas dans le cas du nombre de cycles à initiation. Le présence d'un effet peau, lié au processus de mise en œuvre, sur les éprouvettes de fatigue pourrait expliquer ces différences<sup>9</sup>. En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe 3.3.2 page 120, l'analyse de la répartition des populations de défauts met en évidence la présence d'une peau d'environ 200 μm d'épaisseur. Celle-ci pourrait représenter une zone plus sensible aux réactions de dégradation, et ainsi expliquer l'absence d'une période d'induction

<sup>9</sup>On rappelle que les éprouvettes de traction sont découpées dans des plaques obtenues par calandrage, tandis que les éprouvettes de fatigue sont obtenues par moulage par injection.

sur ces éprouvettes. Ceci représente bien évidemment une hypothèse et reste une perspective à moyen terme.

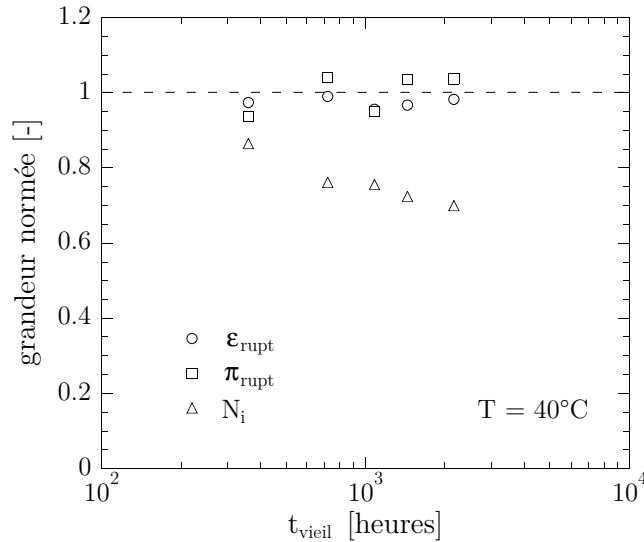


Figure 2.39 – Mise en évidence d’une période d’induction.

Ces résultats montrent qu’il est bien évidemment très dangereux d’effectuer des essais de vieillissement accéléré où les températures de vieillissement sont sensiblement supérieures aux températures d’utilisation. En effet, les extrapolations effectuées peuvent prédire des tenues au vieillissement exagérément bonnes. Ainsi, si l’on reprend les résultats de la figure 2.37 et que l’on effectue les extrapolations classiques pour évaluer le facteur multiplicatif  $a_T$  associé à une température de 20°C (figure 2.40), on constate que leurs valeurs diffèrent sensiblement suivant la gamme de température ayant servi à l’identification (cf. tableau 2.7). Pour illustrer ceci en utilisant une grandeur plus « parlante », intéressons nous à la durée de vieillissement nécessaire pour observer une perte de 50% de la propriété mécanique suivie, notée  $t_{50\%}$ . Dans le cas des résultats présentés sur la figure 2.36b, ce temps est de 200 h pour une température de 75°C. En nous appuyant sur cette durée et sur les facteurs

gammes de températures	$a_T$	$t_{50\%}$ [années]
40-60°C	$1.53 \cdot 10^{-2}$	1.5
60-100°C	$2.81 \cdot 10^{-3}$	8
100-120°C	$1.59 \cdot 10^{-5}$	1435

Tableau 2.7 – Facteurs multiplicatifs associés à une température de 20°C obtenus par extrapolation des droites d’Arrhénius pour les différentes gammes de températures.

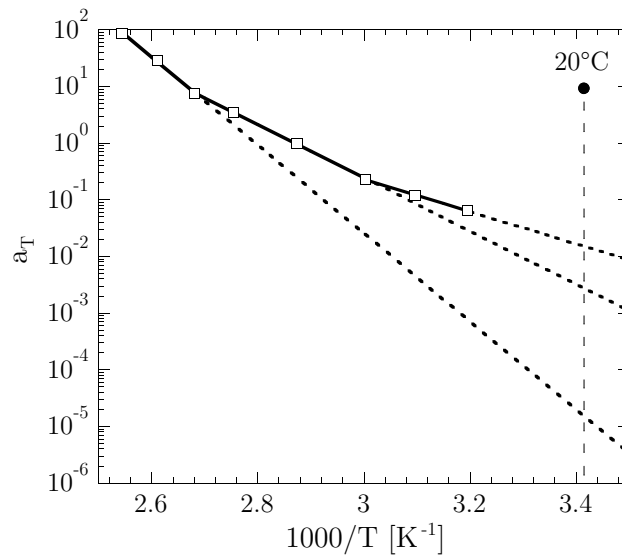


Figure 2.40 – Extrapolations du diagramme d’Arrhénius permettant d’obtenir le facteur multiplicatif associé à une température de 20°C.

multiplicatifs identifiés précédemment, il devient possible de calculer le temps  $t_{50\%}$  pour une température de 20°C. Les résultats, indiqués dans le tableau 2.7, varient de 1.5 ans à 1435 ans suivant la gamme de températures utilisée pour l’extrapolation du facteur  $a_T$ . Ce résultat montre, une fois de plus, qu’il est très dangereux d’effectuer un vieillissement caractérisé par des niveaux de température sensiblement différents des niveaux atteints durant l’utilisation réelle des pièces, car les prévisions s’appuyant sur l’approche d’Arrhénius peuvent donner des résultats exagérément optimistes.

### 2.4.5 Investigation des mécanismes de dégradation

L’analyse basée sur la méthode d’Arrhénius proposée dans le paragraphe précédent à mis en évidence un comportement non arrhénien et la présence de 3 régimes différents. Ce résultat pouvant sembler étrange pour de l’oxydation (la littérature observe le plus souvent des comportements arrhéliens), nous avons réalisé des spectres infrarouges en mode ATR sur la surface des plaques de 2 mm afin d’analyser les mécanismes de dégradation et de tenter de mettre en avant la présence, ou non, de trois régimes différents suivant les niveaux de température étudiés. Notons que les différents spectres présentés par la suite ne sont pas quantitatifs car ils ne sont pas normés par rapport à une bande stable<sup>10</sup>. D’une manière générale, les différentes mesures effectuées montrent que les mécanismes de dégradations sont plus complexes que les mécanismes couramment mis en avant dans la littérature (et rappelés succinctement dans l’état de l’art proposé en début de section) et que les

<sup>10</sup>La détermination et l’utilisation d’une bande stable pour normer les spectres et donc permettre une analyse quantitative nécessite la connaissance des différents mécanismes de dégradation, ce qui n’est pas le cas ici.



spectres sont difficiles à analyser en raison de la présence de nombreux additifs dans le matériau. Les différents points clés que l'on peut retenir, illustrés sur la figure 2.41, sont les suivants :

- à  $40^{\circ}\text{C}$ , la période d'induction due à la présence d'antioxydants n'est pas terminée après 90 jours de vieillissement et nous n'observons pas, ou très peu, d'oxydation du matériau. Ce résultat est cohérent avec ceux issus des essais de traction à rupture qui ont révélé pour cette température peu de modifications sur la courbe de traction et sur les propriétés ultimes. La figure 2.39 illustre ce propos à partir des propriétés ultimes ;
- entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$ , on observe une oxydation du matériau se traduisant par une forte augmentation des hydroxyles visibles à  $3450\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'apparition de produits d'oxydation visibles à  $1740\text{ cm}^{-1}$ . On note également l'apparition de bandes à  $1245\text{ cm}^{-1}$ ,  $1598\text{ cm}^{-1}$  et la modification d'une bande à  $1446\text{ cm}^{-1}$  que l'on pourrait attribuer aux antioxydants dégradés (Polovková *et al.*, 2006). Notons que l'interprétation de la zone située à  $1660\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la double liaison C=C est rendue difficile par l'apparition de la bande à  $1598\text{ cm}^{-1}$ . L'oxydation du matériau intervient après une période d'induction d'autant plus grande que la température est faible. Par exemple, à  $50^{\circ}\text{C}$ , elle est située entre 15 et 30 jours, tandis qu'elle est inférieure à 15 jours pour une température de  $60^{\circ}\text{C}$  (soit le premier point de mesure) et 1 jour à  $90^{\circ}\text{C}$  ;
- au dessus de  $90^{\circ}\text{C}$ , l'oxydation du matériau est très nette. En plus de l'apparition des bandes caractéristiques à  $3450\text{ cm}^{-1}$  et  $1740\text{ cm}^{-1}$ , on note l'augmentation de la bande à  $1095\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait être liée à l'interaction entre la matrice de caoutchouc naturel et le noir de carbone (Kumar *et al.*, 2004).

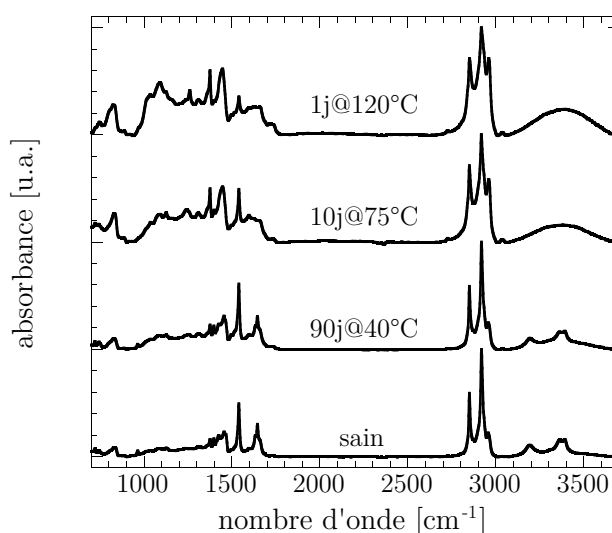


Figure 2.41 – Mise en évidence de différents régimes de dégradation par spectroscopie infrarouge.

Cette analyse physico-chimique rapide montre que les mécanismes de dégradation sont plus complexes que ceux attendus et a montré que les différents régimes observés par l'analyse d'Arrhénius sont clairement reliés à une modification des mécanismes de dégradation.

### 2.4.6 Bielle de reprise de couple

Trelleborg Automotive nous a donné l'opportunité de disposer de plusieurs biellettes de reprise de couple après usage en clientèle dans un pays chaud (figure 2.42). Ces biellettes sont par conséquent représentatives des conditions de vie réelles de

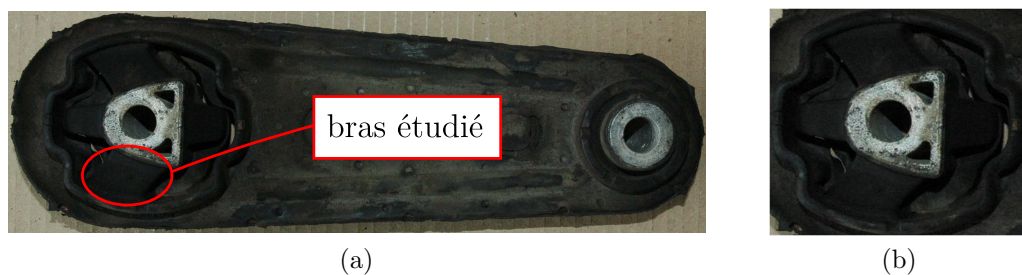


Figure 2.42 – Bielle de reprise de couple après usage en clientèle (a) et agrandissement de la partie étudiée (b).

pièces. La formulation est différente de celle étudiée en vieillissement accéléré (et n'est pas communiquée pour des raisons de confidentialité), mais la comparaison des résultats semble rester tout à fait cohérente. Nous proposons d'évaluer la sévérité du vieillissement en analysant un bras (figure 2.42) d'une bielle représentative du lot de pièces (en termes de durée de circulation et de kilométrage).

Une analyse des mécanismes de dégradations réalisée par spectroscopie infrarouge en mode ATR permet de noter une augmentation très nette des hydroxyles (situés à  $3450\text{ cm}^{-1}$ ) et des cétones (situés à  $1740\text{ cm}^{-1}$ ), témoins d'une oxydation du matériau. De plus, la modification de la bande à  $1598\text{ cm}^{-1}$  et le fait que la bande située à  $1095\text{ cm}^{-1}$  n'apparaisse pas, laisse penser que les processus de dégradation observés sur la bielle sont semblables à ceux constatés en vieillissement accéléré pour des températures comprises entre  $50^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ .

Le profil de micro-dureté obtenu dans l'épaisseur du bras est présenté sur la figure 2.43. On remarque tout d'abord que le profil obtenu est symétrique et que le coeur (profondeur comprise entre  $7500$  et  $22500\text{ }\mu\text{m}$ , soit une profondeur relative comprise entre  $0.2$  et  $0.8$ ) n'est pas ou peu affecté par le vieillissement. On retrouve le plateau déjà observé en vieillissement accéléré pour les conditions de vieillissement intermédiaires (à  $60^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ ) nous indiquant que les niveaux de température sont du même ordre de grandeur que ceux utilisés en vieillissement accéléré. Enfin, la zone

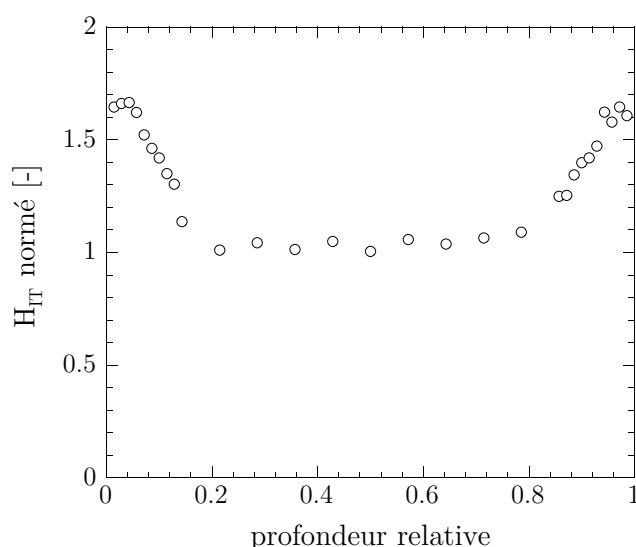


Figure 2.43 – Profil de micro-dureté obtenu sur la biellette de reprise de couple vieillie en service. L'épaisseur totale de la zone testée est de 35 mm.

de transition (entre le plateau vieilli et non vieilli) se situe à  $2500 \mu\text{m}$  de profondeur (soit une profondeur relative d'environ 0.07), ce qui est similaire aux niveaux atteints sur les éprouvettes AE2 vieilles de manière accélérée (pour les températures de  $60^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ ).

La comparaison entre ces mesures et les résultats provenant de l'analyse des essais de vieillissement accéléré suivant une approche de type Arrhénius est complexe à mettre en œuvre sachant que les conditions de service de la biellette sont très dures à évaluer objectivement. Toutefois, si l'on s'appuie sur les niveaux de dureté atteints en peau (soit une dureté  $H_{IT}$  normée d'environ 1.7), il semblerait que le niveau de dégradation soit équivalent à celui atteint après 90 jours à une température de  $60^\circ\text{C}$  (figure 2.35 page 77), ce qui semble cohérent avec le kilométrage du véhicule, la durée de circulation et les mesures physiques. On peut donc en conclure que les observations effectuées sur les éprouvettes AE2 sont représentatives des conditions réelles d'utilisation, ce qui permet de valider à la fois le vieillissement opéré et la géométrie des éprouvettes utilisée.

## 2.4.7 Bilan

Dans cette section, nous avons présenté les résultats relatifs au vieillissement accéléré en température à l'air d'un caoutchouc naturel représentatif de la gamme des matériaux utilisée dans l'industrie antivibratoire automobile. Bien que le sujet soit couramment abordé dans la littérature, les résultats présentés ont montré que les phénomènes classiquement mis en avant n'apparaissent pas, ou n'étaient pas aussi marqués, pour notre matériau. Ceci vient simplement du fait que l'on travaille

sur un matériau industriel, *i.e.* formulé, comprenant de nombreux additifs qui complexifient grandement l'analyse des résultats et la compréhension des mécanismes de dégradation. Ainsi, nous avons pu mettre en avant un comportement non-arrhénien et la présence de trois régimes distincts de dégradation. Les températures de transition déduites des indicateurs mécaniques sont globalement bien corrélées avec l'analyse des mécanismes de dégradation, ce qui montre que les grandeurs macroscopiques suivies sont représentatives de la physico-chimie.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche classique d'étude du vieillissement des élastomères que nous avons illustrée par deux cas représentatifs des applications développées par les industriels partenaires du projet : le vieillissement marin d'un polychloroprène et le vieillissement thermique d'un caoutchouc naturel. Pour ces deux études distinctes, nous avons appliqué une même démarche d'étude fondée sur une analyse multi-échelles du problème en nous focalisant sur la description des mécanismes de dégradation et sur une analyse des essais de caractérisation mécanique classiques. Une première étape consiste en la définition de protocoles de vieillissement accéléré pertinents et représentatifs des conditions de service. Cette étape constitue un point crucial conditionnant la qualité de la base de données générée (et des analyses qui en découlent). Sur la base de ces protocoles, nous avons ensuite caractérisé les matériaux à différentes échelles :

- l'échelle macromoléculaire afin d'identifier les mécanismes de dégradation et valider le vieillissement accéléré opéré ;
- l'échelle microscopique par l'intermédiaire de la micro-dureté pour quantifier, grâce à une grandeur mécanique, les gradients de propriétés induits par le vieillissement. Ce point est d'ailleurs capital pour notre étude puisque nous avons montré que les résultats de cet essai étaient bien corrélés à des indicateurs physico-chimiques représentatifs des mécanismes de dégradation ;
- l'échelle macroscopique où nous avons caractérisé les effets du vieillissement à partir d'essais standards de caractérisation qui ne tiennent pas compte des gradients de propriétés. L'analyse des résultats et l'application de la méthode d'Arrhénius nous ont permis d'extrapoler les observations aux conditions d'utilisation pour le polychloroprène et en nous basant sur une grandeur cinématique, ce qui est un point capital quant à l'utilisation industrielle des résultats.

La confrontation des résultats à des mesures effectuées sur des structures industrielles vieilles en service constitue un véritable point fort qui nous a permis de mettre en avant les limites de l'approche arrhénienne et d'illustrer les difficultés rencontrées (liées aux gradients de propriétés principalement) lorsque l'on souhaite comparer des résultats issus d'une campagne de vieillissement accéléré à des résultats provenant de structures industrielles. Les différents résultats présentés ont également montré la difficulté d'interprétation liée à la complexité des formulations des matériaux

étudiés. Cette complexité nous a par ailleurs empêché de proposer des modèles cinétiques représentatifs des mécanismes de dégradation, ce qui est bien évidemment handicapant pour la suite de cette étude (cf. figure de synthèse 1.25 page 32) et nous obligera dans le chapitre 4 à exploiter des modèles de la littérature. Enfin, il est important de souligner que l'étude du vieillissement est un problème coûteux en temps puisqu'aux durées déjà importantes de vieillissement s'ajoutent des durées de caractérisation conséquentes, en particulier pour la fatigue. Cette contrainte nous amène naturellement au chapitre suivant où nous développons une méthode permettant de réduire de manière significative les durées de caractérisation des propriétés en fatigue.