

Vieillessement thermo-oxydatif des pièces anti-vibratoires automobiles : du vieillissement accéléré au dimensionnement en fatigue

P. Charrier², V. Le Saux¹, P-Y. Le Gac³, Y. Marco¹

¹ ENSTA Bretagne – Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes, 2 rue François Verny, 29806 Brest Cedex 08

² TRELLEBORG Vibracoustic, Z.I. Nantes Carquefou, BP10419, 44474 Carquefou Cedex

³ Groupe Matériaux et Structures, IFREMER, centre de Brest, BP 70, 29280 Plouzané

1. Introduction

1.1. Contextes industriel et scientifique

La première difficulté du dimensionnement des pièces antivibratoires provient d'un cahier des charges exigeant : chargements temporels complexes et multi-axiaux, fréquences variées, températures variables. La seconde, d'un comportement cyclique complexe des matériaux élastomères utilisés : forte non linéarité et grandes déformations, effets Payne et Mullins, couplages à court et moyen termes à l'environnement, fort auto-échauffement. En outre, ces matériaux sont issus de formulations très diverses, par un procédé multipliant la variabilité des paramètres, pour l'étape de mélangeage comme pour celle de l'injection, ce qui rend le choix optimal difficile.

Ces difficultés intrinsèques sont aujourd'hui complexifiées par les normes environnementales EURO 5 et REACH. La première cherche à réduire les émissions de CO₂ en préconisant des températures de moteur plus élevées (donc des conditions de service plus sévères), la seconde interdit l'usage de nombreux composants chimiques, ce qui nécessite la qualification de nouvelles formulations. Enfin, le contexte automobile mondialisé réduit les temps de développement, de qualification des prototypes, et induit des exigences accrues de compacité, poids, performances et coûts.

Du point de vue scientifique il s'agit de caractériser et modéliser, pour ces matériaux hétérogènes à matrices organiques, l'influence de l'environnement sur l'évolution temporelle est spatiale du comportement et des critères de ruine.

Deux objectifs principaux sont poursuivis ici :

- Réduire la durée des campagnes de caractérisation. A cette fin, des essais de vieillissement accélérés sont proposés.

- Décrire les gradients de propriétés, y compris de manière à permettre le calcul par éléments finis de structures hétérogènes.

Les problématiques du vieillissement font intervenir des échelles très différentes, des mécanismes physico-chimiques originels aux structures à dimensionner [Gent, 1992, Grassie et Scott, 1985]. Pour répondre aux deux objectifs cités plus haut, trois échelles principales seront considérées dans les études menées. La première est celle des mécanismes physico-chimiques, la seconde est celle des conséquences macroscopiques, la troisième est intermédiaire et propose, grâce à la micro-dureté instrumentée, une description des gradients de propriétés, permettant non seulement de proposer des modèles cinétiques d'évolution, mais également de viser l'identification des lois de comportement locales.

1.2. Proposition d'approches de dimensionnement

La figure 1 illustre les approches possibles de résolution de ces problématiques. Une première démarche consiste à considérer le matériau au travers d'une approche moyenne, sans intégrer les gradients induits par les cinétiques physico-chimiques. Cette approche classique se base sur l'évolution de données mécaniques de comportement et de ruine et cherche à corréliser leur évolution temporelle à celle constatée pour des températures de vieillissement plus élevées. Il est aisé ici de montrer que cette approche reste simpliste et présente des limites claires, tant les gradients sont inévitables, dès que les épaisseurs des pièces sont supérieures à quelques dixièmes de millimètres. [Celina et al., 2005]

Une deuxième approche reprend les différentes étapes présentées sur la figure 1.

La première étape vise l'identification des mécanismes physico-chimiques, ce qui constitue un point délicat pour ces matériaux à la formulation complexe, dont les possibilités de modification sont multiples (extraction de composants, recombinaison et modification des chaînes organiques, modification des réseaux de charges et de leurs propriétés d'interface, ...) [Verdu, 1990, Fayolle et Verdu, 2005].

La seconde est la proposition de modèles cinétiques, éventuellement simplifiés et l'identification d'un indicateur physico-chimique pertinent (par exemple la consommation locale d'oxygène). L'identification des paramètres de ces cinétiques et de l'indicateur adéquat est possible par exemple par la comparaison entre les profils d'évolution des propriétés physico-chimiques et ceux de la réponse mécanique (le plus souvent il s'agit de mesures de micro-dureté). Cette correspondance entre les profils est souvent non-linéaire et n'est pas toujours aisée à identifier.

Les profils de micro-dureté donnent des informations quantitatives et qualitatives importantes sur la sévérité du vieillissement et des les gradients induits, cependant, cette grandeur scalaire reste difficilement utilisable pour effectuer la simulation numérique par éléments finis de structures vieilles hétérogènes. Il est donc nécessaire d'identifier l'évolution des paramètres locaux des lois de comportement, ce que nous proposons d'effectuer de manière inverse, en simulant numériquement l'essai hétérogène de micro-dureté et en utilisant les courbes expérimentales de micro-dureté instrumentée.

Notons que les couplages entre environnement et comportement mécanique sont ici considérés comme faibles (pas d'influence de la mécanique sur l'influence de l'environnement), et que cette limitation du cadre d'étude mérite clairement d'être levée dans le futur.

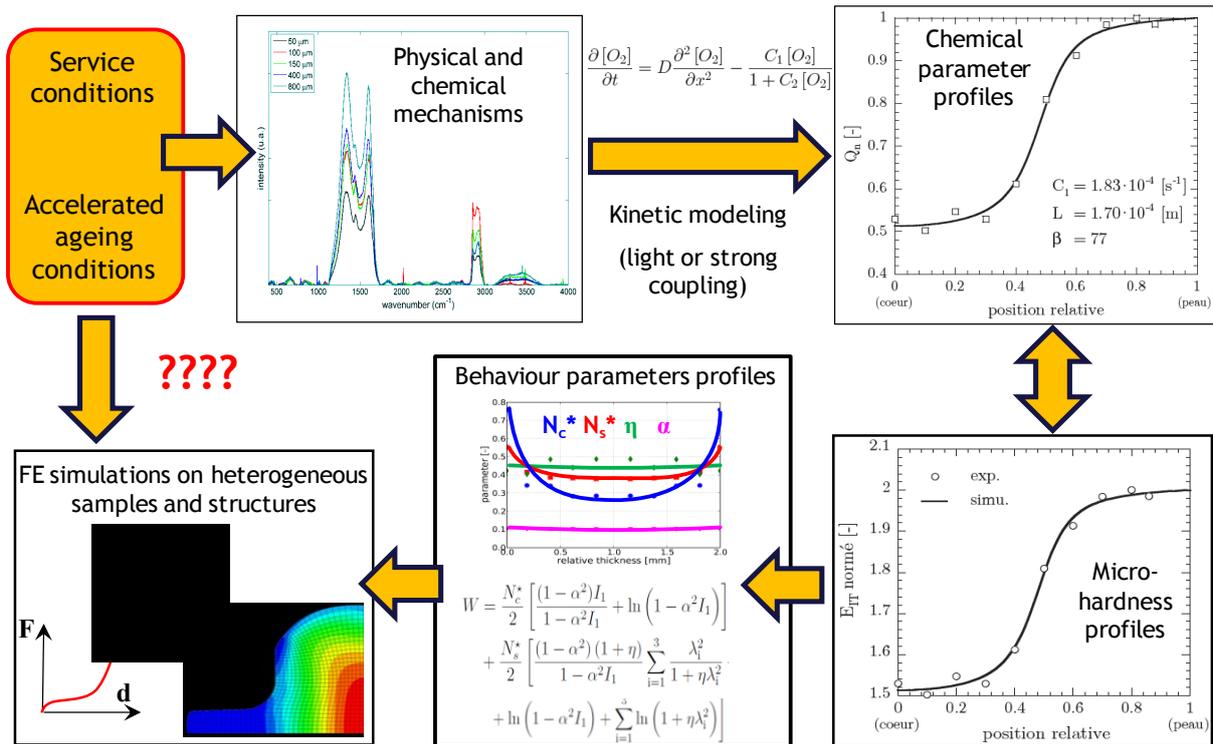


Figure 1 : Approche de dimensionnement de pièces élastomères sous vieillissement [Marco, 2012]

Dans ce travail, nous nous intéressons au vieillissement thermo-oxydatif du caoutchouc naturel et à son influence sur sa tenue en fatigue. Des protocoles de vieillissements accélérés sont mis en place et leurs conséquences analysées et comparées à des structures vieilles en service (biellette de reprise de couple). Les outils de description sont les propriétés mécaniques macroscopiques (durée de vie en

fatigue, essais réalisés par Trelleborg Vibracoustic) et microscopiques (micro-dureté), ainsi que les propriétés physico-chimiques, évaluées par mesures infra-rouge en transmission (collaboration avec P-Y. Le Gac, de l'Ifremer). Les études ont été menées sur du caoutchouc naturel renforcé à 43 phr de noirs de carbone, vulcanisé et avec une formulation industrielle complète (i.e. intégrant des plastifiants, anti-oxydants, accélérateurs de vulcanisation, etc ...).

2. Essais accélérés, réponses et limites d'une approche homogène

2.1. Evolution des réponses mécaniques et des scénarios de ruine en statique et en fatigue

Dans cette étude, les éprouvettes sont préalablement vieilles, puis soumises au chargement mécanique à température ambiante. La figure 2 illustre les évolutions des propriétés statiques et de fatigue pour différentes conditions de vieillissement accéléré. A mesure que la sévérité du vieillissement augmente (temps plus long ou température plus élevée), le matériau devient plus raide et ses propriétés ultimes chutent, tant en statique qu'en fatigue.

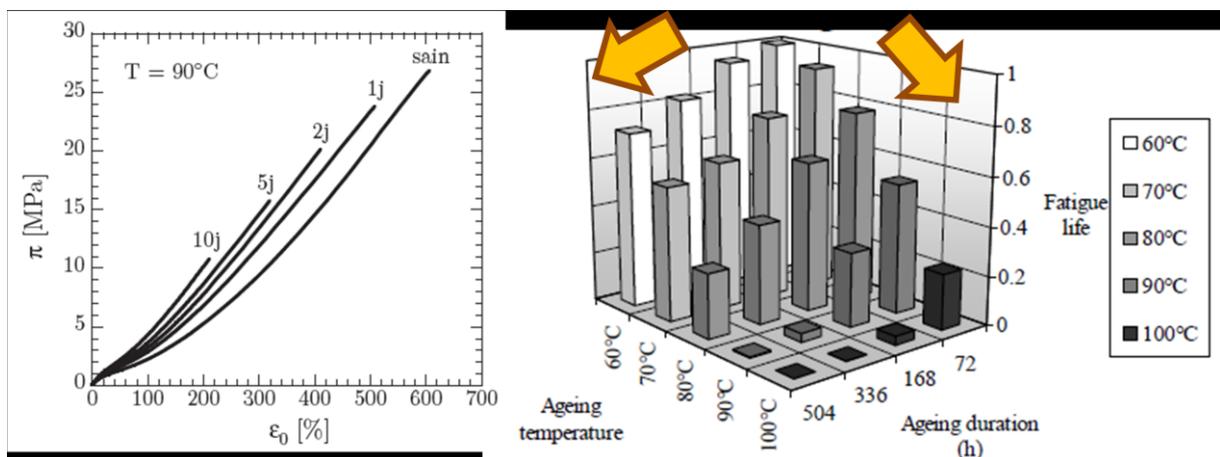


Figure 2 : Evolution des propriétés statiques et de fatigue pour différentes conditions de vieillissement.

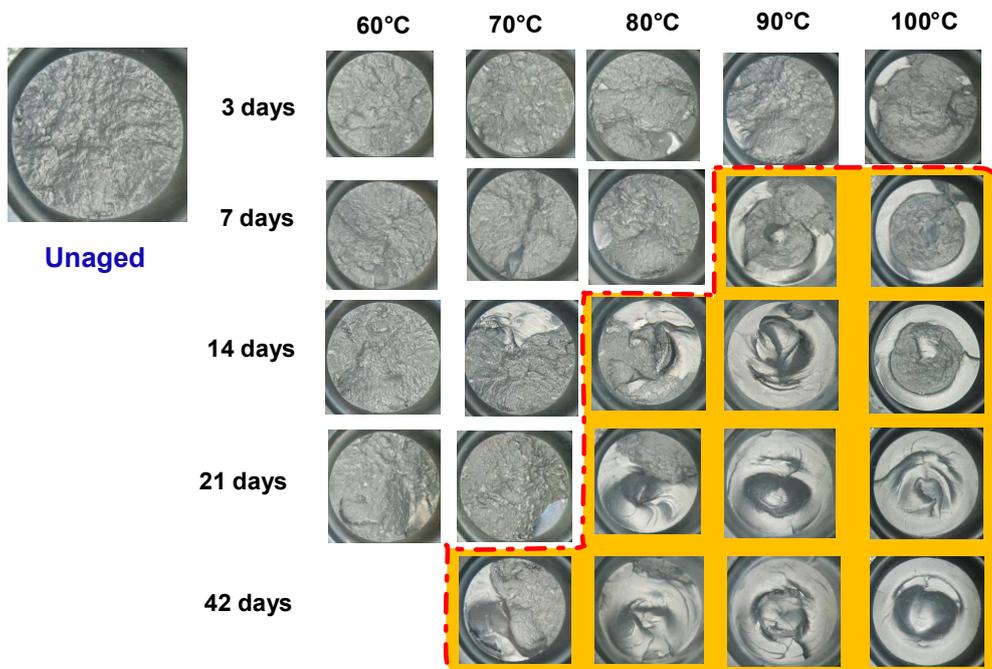


Figure 3 : Evolution des faciès de rupture en fatigue avec le vieillissement.

Comme l'illustre la figure 3, qui présente les faciès de rupture obtenus en fatigue pour différentes conditions de vieillissement, les modifications induites ne sont pas homogènes dans la section de l'éprouvette diabolique utilisée. Il est en particulier frappant de noter l'apparition (zone pointillée) d'une couronne fragile sur le pourtour de l'éprouvette, caractérisée par un faciès lisse. L'étendue de cette zone est typique de l'effet DLO (Diffusion Limited Oxygen), expliqué par les évolutions différentes des cinétiques de diffusion et de consommation d'oxygène avec la température. La cinétique de consommation est ainsi plus fortement accélérée par l'augmentation de la température. Ce phénomène est bien illustré pour la condition 100°C / 42 jours qui induit la création d'une couronne très fragile en peau et qui casse au premier cycle, puis à la rupture en fatigue « classique » de la section résistante, qui n'a pas été affectée par le vieillissement car les molécules d'oxygène, consommées très rapidement en surface, n'ont pas diffusé à cœur.

La figure 4 présente les évolutions comparées de trois indicateurs du vieillissement (durée de vie, faciès de rupture en fatigue, profils de micro-dureté), pour 5 conditions de vieillissement. Cette comparaison permet de mettre en avant une bonne corrélation entre les faciès de rupture et les profils de micro-dureté, qui illustrent à nouveau l'effet DLO évoqué précédemment. La comparaison avec l'évolution des durées de vie est également cohérente mais illustre la difficulté de résumer les effets du vieillissement à une analyse moyenne (par exemple, les conditions 4 et 5 mènent à la même réduction de durée de vie, alors que les profils de comportement mécanique et les faciès de rupture sont sensiblement différents).

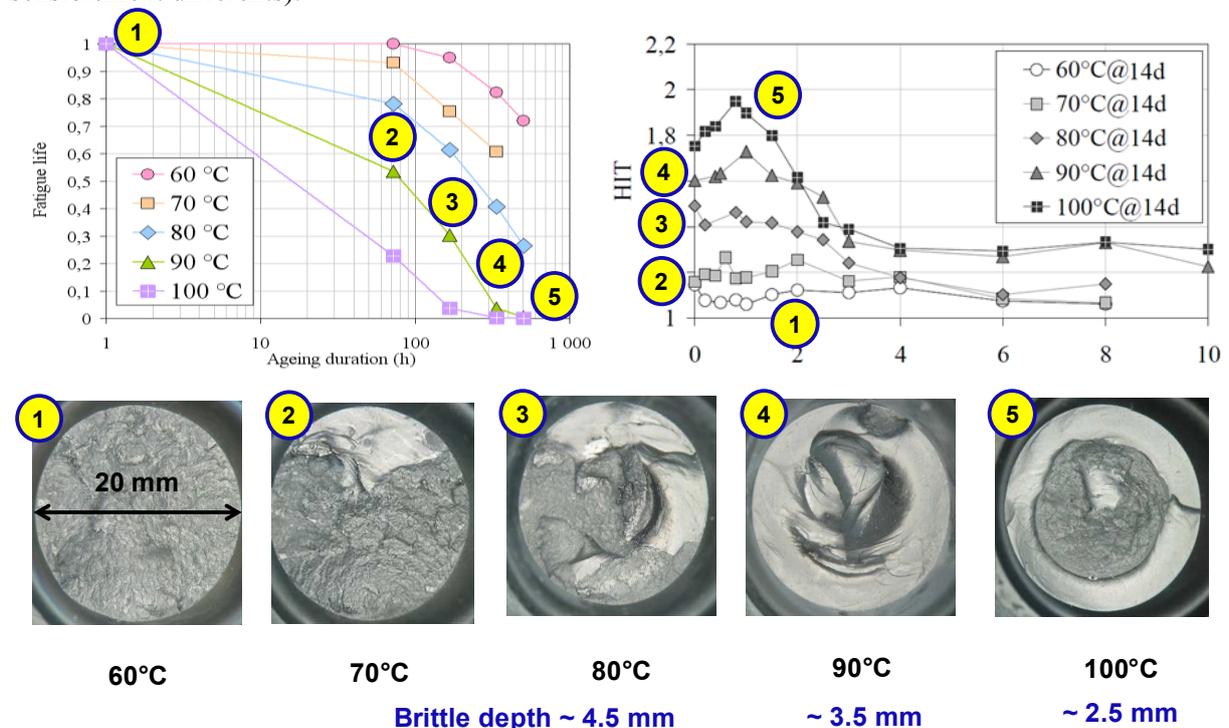


Figure 4 : Evolution des faciès de rupture avec le vieillissement et comparaison aux profils de micro-dureté et à la durée de vie en fatigue.

2.2 Application d'une démarche d'équivalence « temps/température » : possibilités et limites

La figure 5 présente l'évolution de la durée de vie en fatigue et la proposition d'une courbe maîtresse unifiant les effets du temps et de la température. La translation des courbes d'évolution est effectuée par l'identification d'un paramètre noté a_T qui, pour une approche de type Arrhénius s'écrit :

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

Pour la gamme de température retenue, une température de référence commune peut être dégagée, ainsi qu'une unique énergie d'activation.

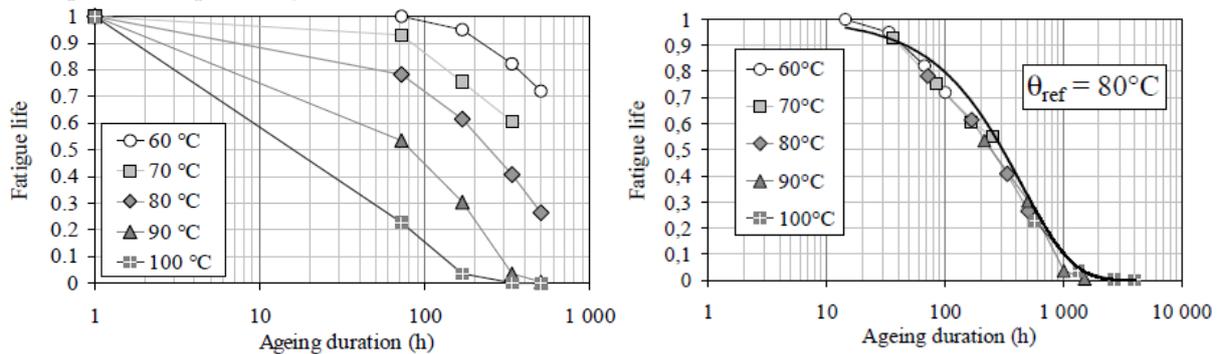


Figure 5 : Illustration de l'évolution de la durée de vie en fatigue et proposition de courbe maîtresse unifiant les effets du temps et de la température.

Cherchons maintenant à valider cette approche de vieillissement accéléré. Dans un premier temps, des essais de fatigue ont été réalisés sur des éprouvettes présentant une géométrie sensiblement différente (les 2 géométries sont illustrées sur la figure 6). Cette première validation est intéressante car elle permet de faire varier les ratios entre surface d'échange avec l'environnement et volume de matière vieillie. De manière assez surprenante une courbe maîtresse peut être dégagée pour l'évolution de la durée de vie en fatigue, comme pour celle de la dureté en peau, alors que cette équivalence temps-température n'est représentative du gradient de micro-dureté induit, comme l'illustre également la figure 6.

Ce résultat s'explique par le prépondérance des effets de peau en fatigue et sans doute également par le pilotage en déplacement des essais de fatigue. Un pilotage en effort, par exemple, aurait été affecté par l'évolution différente des propriétés mécaniques dans la section des éprouvettes.

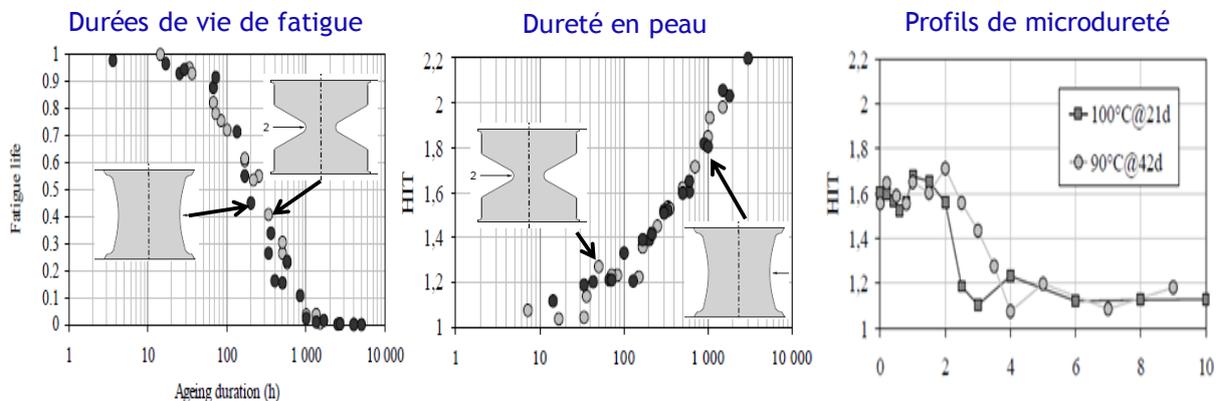


Figure 6 : Evolution des durées de vie et de la dureté en peau pour de nombreuses conditions de vieillissement et comparaison de deux profils de micro-dureté pour deux conditions « équivalentes » de vieillissement.

Une deuxième démarche de validation consiste à étendre la gamme des températures visées, de manière à accélérer encore le vieillissement, pour des températures plus élevées, ou pour se placer dans des conditions plus proches des conditions de service en utilisant des températures plus basses. La figure 7 illustre la courbe maîtresse dégagée à partir des durées de vie en fatigue. Cependant, dans le cas considéré, les énergies d'activation permettant de définir ces équivalences temps-température dépendent des plages de températures imposées et ne correspondent pas à une approche de type Arrhénius. Les durées de vie extrapolées à température ambiante à partir de données issues des plages de températures supérieures seront donc (très) erronées [Le Saux, 2007] !

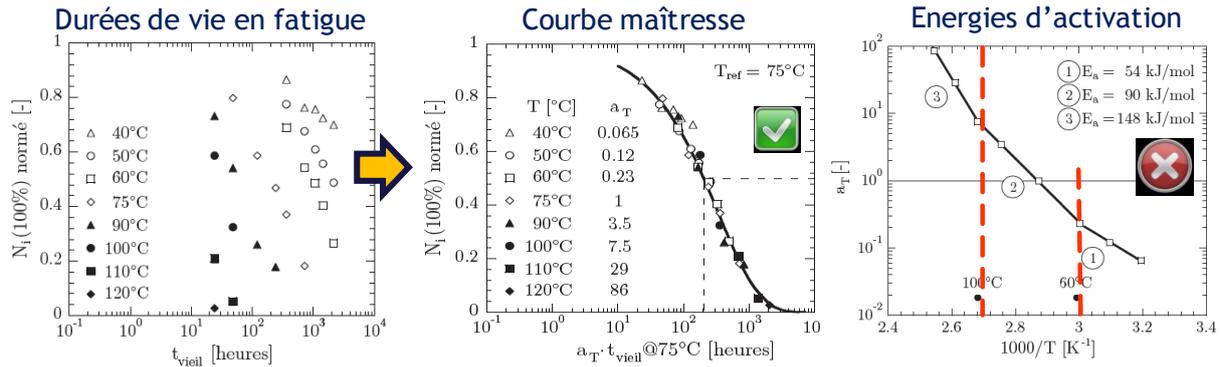


Figure 7 : Evolution de la durée de vie en fatigue pour une gamme étendue de conditions de vieillissement, courbe maîtresse identifiée et évolution de l'énergie d'activation identifiée.

3. Des mécanismes physiques à l'évolution de la réponse mécanique

3.1. Investigation des modifications physico-chimiques

La figure 8 présente les résultats obtenus par une analyse infra-rouge de surface (ATR) pour différentes conditions de vieillissement. La comparaison reste ici qualitative, en l'absence de pic identifié comme stable. Ces mesures montrent en premier lieu que les mécanismes impliqués sont complexes, et n'impliquent pas que la matrice de caoutchouc naturel.

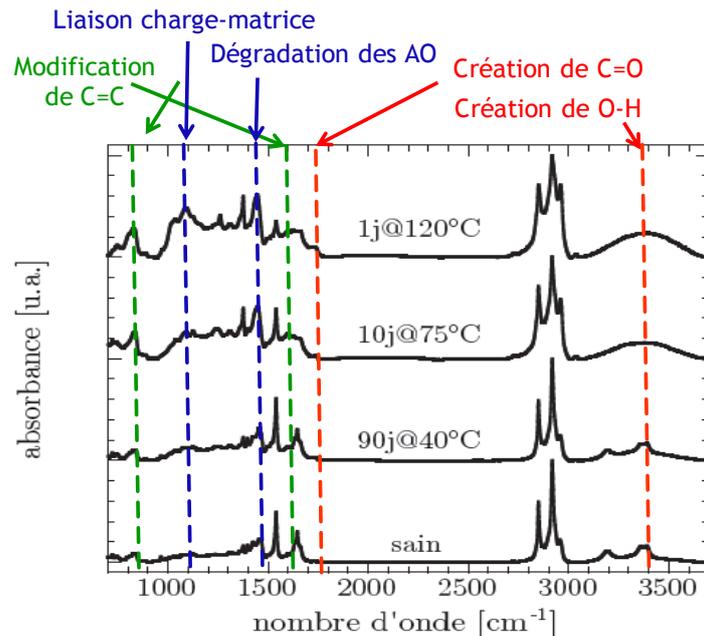


Figure 8 : Evolution des spectres infra-rouges en fonction des plages de températures.

Les principaux points à dégager sont les suivants :

- à 40°C et après 90 jours, la période de consommation des anti-oxydants n'est pas achevée, ce qui est bien corrélé avec les faibles modifications constatées sur les propriétés statiques ;
- entre 50 et 90°C, on observe une oxydation du matériau qui se traduit par une forte augmentation du pic des hydroxyles (O-H) et une modification des doubles liaisons carbonées. La dégradation des anti-oxydants (AO) induit également la modification d'autres bandes ;
- au dessus de 90°C, l'oxydation du matériau est très nette, les liaisons C=C sont à nouveau affectées et une modification des propriétés d'interface entre les charges et la matrice est également soupçonnée [Kumar, 2004].

Ces mesures semblent confirmer les plages de température observées dans le point précédent et permettent de proposer les interprétations sur les mécanismes physiques en jeu.

3.2. Modèle cinétique et confrontation aux profils de micro-dureté

Comme évoqué plus haut, le vieillissement thermo-oxydatif des élastomères peut être vu comme la résolution d'une équation cinétique impliquant la diffusion et la consommation des atomes d'oxygène. La question difficile est de pouvoir identifier les réactions chimiques impliquées dans la consommation de ces atomes, qui impliquent à la fois des étapes de combinaison mais également de restitution de ces atomes et de dégager les réactions de premier ordre, parmi les 15 à 20 réactions impliquées. Comme le point précédent l'a illustré, ces réactions sont difficiles à identifier, et ce d'autant plus que les formulations des matériaux sont complexes (ce qui est le cas des matériaux industriels). Une première approche est utilisée ici, qui se fonde sur des hypothèses simples de la littérature [Verdu et Audouin, 1997]. L'équation obtenue est donnée sur la figure 9, qui implique les paramètres de diffusion D et deux paramètres de consommation C_1 et C_2 . L'analyse de l'influence de ces paramètres permet de retrouver les tendances observées pour les profils de micro-dureté. Une identification inverse de ces paramètres sur la base des profils de micro-dureté reste cependant difficile car la correspondance entre la consommation d'oxygène locale et l'évolution mécanique locale est difficile à identifier [Olivier et al., 2008].

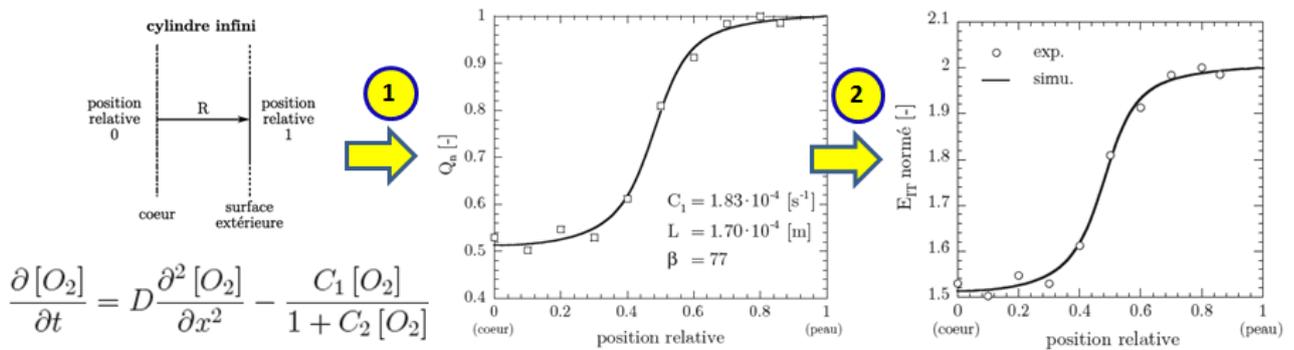


Figure 9 : Illustration de la démarche idéale de prédiction des propriétés mécaniques locales.

4. Des gradients de dureté aux gradients de loi de comportement

4.1. Identification inverse de la loi de comportement locale à partir d'essais de micro-dureté instrumentée

La micro-dureté permet une évaluation de la modification des propriétés locales mais n'offre pas l'accès aux lois de comportement permettant de simuler une structure vieillie. En se basant sur les courbes de micro-dureté instrumentée il serait cependant d'identifier de manière inverse les paramètres locaux des lois de comportement. La figure 10 présente la démarche utilisée, qui se base sur les courbes effort-déplacement expérimentales pour identifier de manière inverse les paramètres de la loi de comportement. La boucle d'identification des paramètres comprend une étape de simulation par éléments finis de l'essai de micro-indentation, qui est un essai hétérogène, et une étape de détermination des paramètres, assurée par des outils d'optimisation, développés depuis au laboratoire en code Python par V. Le Saux. Dans les études menées à ce stade, les lois de comportement utilisées sont limitées au cadre hyper-élastique et seule la réponse sous charge de la courbe d'indentation est exploitée pour l'instant [Le Saux et al., 2011].

De manière à valider notre approche et les outils développés (protocole expérimental et boucles d'identification inverse des paramètres de la loi de comportement), un caoutchouc naturel non chargé est testé ici. Ce matériau présente des inclusions de faibles dimensions et peu nombreuses, ce qui permet de limiter très fortement la dispersion expérimentale. Par ailleurs la composante inélastique de son comportement est très faible, comme l'illustrent les résultats obtenus pour un chargement complexe de charge-décharge avec paliers de fluage intercalés.

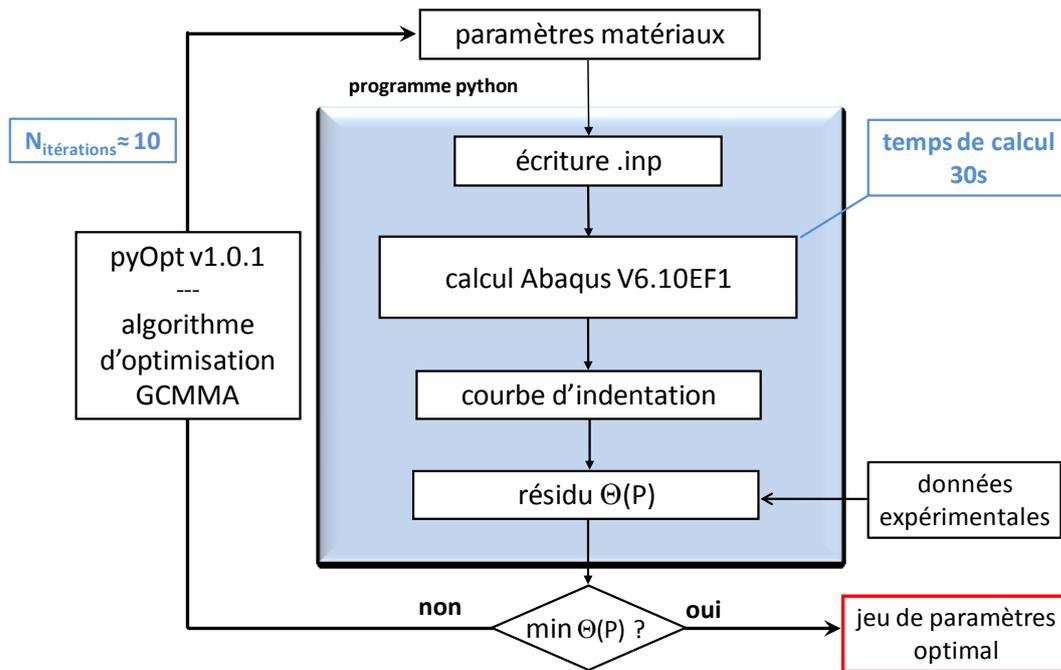


Figure 10 : Illustration de la démarche utilisée pour l'identification de la loi de comportement locale

L'utilisation de ce matériau plus simple a permis de valider la simulation numérique de l'essai d'indentation et les hypothèses associées. Les paramètres identifiés sont par ailleurs utilisés avec succès pour décrire la réponse du matériau obtenue pour de nombreux tests standards (traction simple, traction plane, compression simple), comme l'illustre la figure 11. Ce résultat valide la transition d'échelle pour ce matériau.

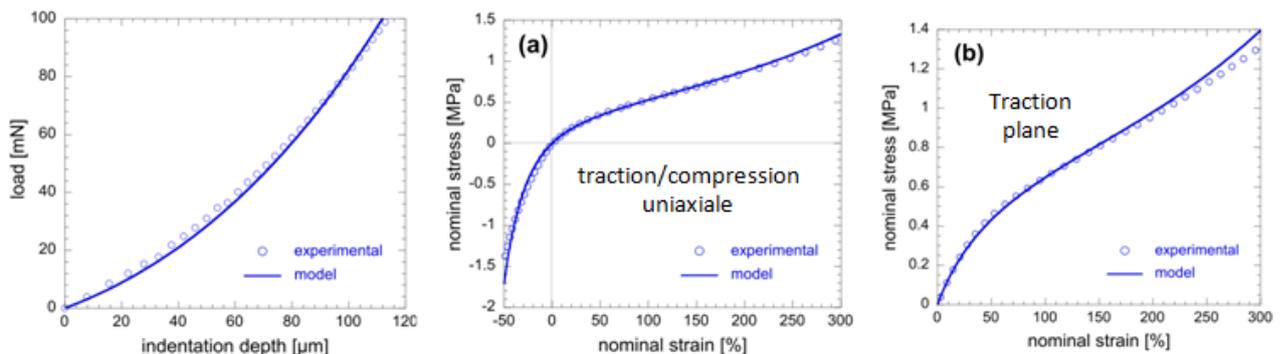


Figure 11 : Illustration de la bonne corrélation entre les courbes expérimentales macroscopiques et la prédiction basée sur les paramètres identifiés par micro-dureté dans le cas du caoutchouc naturel non chargé.

4.2. Validation de l'approche pour des éprouvettes présentant des gradients de vieillissement

Dans le cas précédent, nous sommes parvenus à identifier de manière inverse les paramètres d'une loi de comportement pour un matériau homogène non chargé. De manière à permettre la validation de cette approche pour des matériaux présentant un gradient de comportement, nous nous intéressons cette fois au même matériau, mais soumis à différentes sévérités de vieillissement thermo-oxydatif (2 ans à 23 °C et 4 jours à 125°C). Ces deux conditions ont été choisies de manière à induire des gradients de propriétés très différents. Les profils de micro-dureté mesurés pour ces deux éprouvettes, et illustrés sur les figures 12 et 13, permettent de vérifier que cet objectif est bien atteint.

Les paramètres de la loi de comportement locale sont obtenus à partir de l'identification inverse des mesures de micro-dureté pour différentes profondeurs. Il est important de préciser que les paramètres initiaux de l'optimisation ont été identifiés sur les réponses macroscopiques du matériau sain, de manière à pouvoir apprécier leur variation en fonction de la sévérité des vieillissements imposés.

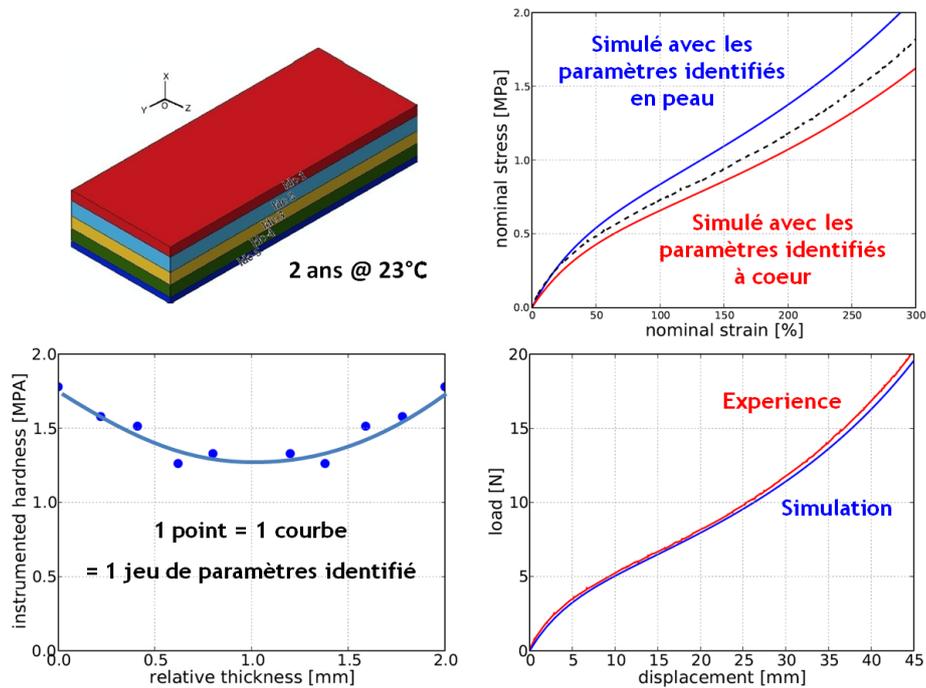


Figure 12 : Gradient de micro-dureté, courbe de traction expérimentale, et comparaison aux prédictions pour des simulations homogènes ou multi-couches. Echantillon vieilli 2 ans à 23°C.

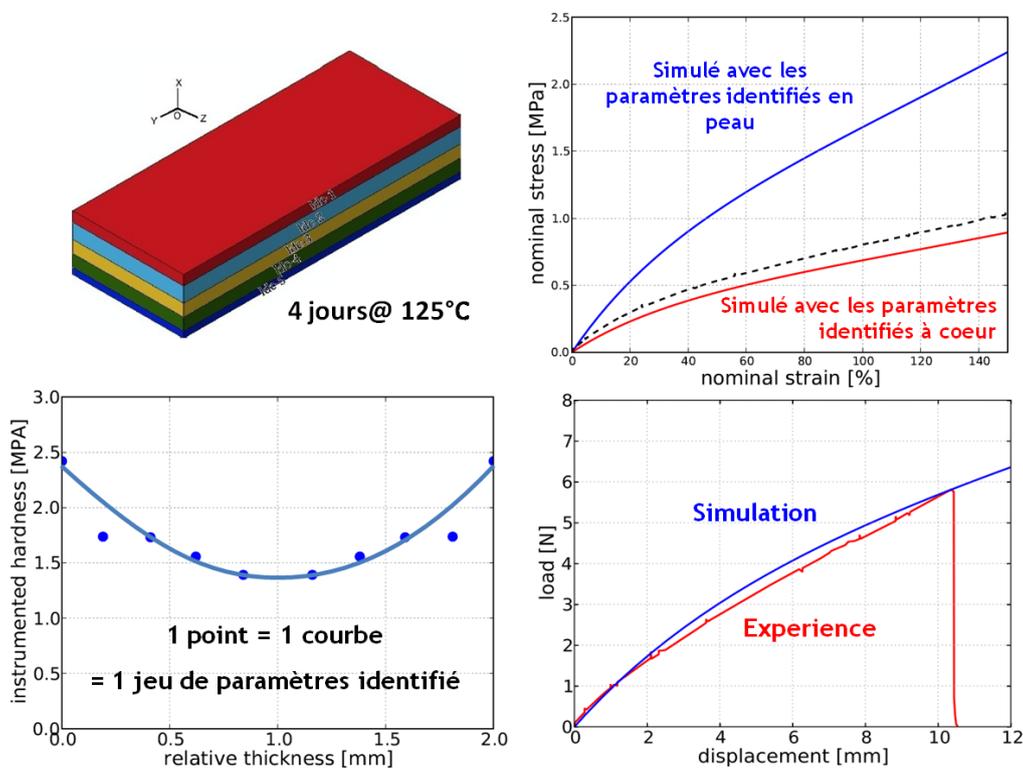


Figure 13 : Gradient de micro-dureté, courbe de traction expérimentale, et comparaison aux prédictions pour des simulations homogènes ou multi-couches. Echantillon vieilli 4 jours à 125°C.

Des essais de traction uni-axiale ont également été effectués sur les éprouvettes vieilles, issues de la même plaque initiale que pour les mesures de micro-dureté. Des simulations numériques de ces éprouvettes à gradients de comportement et utilisant les paramètres identifiés précédemment sont finalement effectuées. Les comparaisons sont présentées sur les figures 12 et 13. Un premier type de simulation considère le matériau comme homogène et lui affecte les paramètres identifiés, soit en peau, soit à cœur. Le décalage très important constaté permet de mieux mesurer l'erreur commise en considérant ces matériaux comme ne présentant pas de gradients, même pour des éprouvettes vieilles longtemps à l'ambiante. Le deuxième type de simulation modélise cette fois-ci l'éprouvette comme multi-couches en affectant les propriétés locales identifiées, ce qui permet d'obtenir une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Considérons maintenant l'évolution des paramètres du modèle d'Edwards-Vilgis utilisé pour la modélisation hyper-élastique. L'expression du potentiel est donnée ci-dessous :

$$W = \frac{N_c^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)I_1}{1 - \alpha^2 I_1} + \ln \left(1 - \alpha^2 I_1 \right) \right] + \frac{N_s^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{1 - \alpha^2 I_1} \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i^2}{1 + \eta \lambda_i^2} + \ln \left(1 - \alpha^2 I_1 \right) + \sum_{i=1}^3 \ln \left(1 + \eta \lambda_i^2 \right) \right]$$

Les différents paramètres peuvent être reliés à :

- N_c^* : la densité de nœuds chimiques (ici des ponts sulfures) ;
- N_s^* : la densité de nœuds physiques (d'enchevêtrements) ;
- η : la facilité au glissement de deux chaînes à un nœud physique ;
- α : la limite d'inextensibilité d'une chaîne moléculaire.

La figure 14 présente les évolutions de chacun de ces paramètres en fonction de la profondeur relative pour les deux cas de vieillissement étudiés.

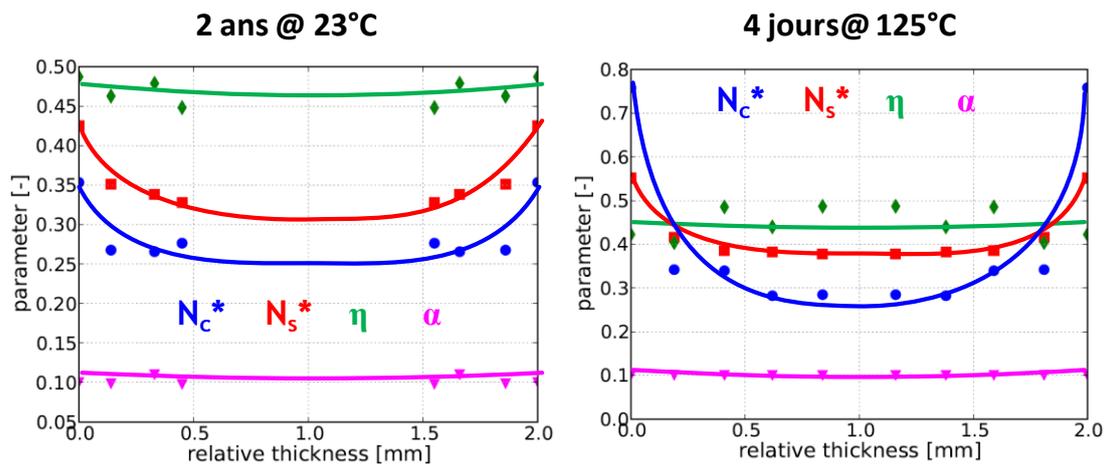


Figure 14 : Evolution des paramètres du modèle de comportement hyper-élastique en fonction de la profondeur, pour les deux cas de vieillissement imposés.

L'évolution des paramètres de la loi de comportement semble ainsi en accord, non seulement avec les profils de micro-dureté, mais également avec une interprétation physique des mécanismes de vieillissement, liés à la densification des nœuds de réticulations.

5. Conclusion

Les objectifs de cette étude étaient de pouvoir accélérer la prise en compte du vieillissement thermique pour les pièces élastomères, et de mieux décrire les gradients de comportement en vue de la simulation numérique de pièces épaisses vieillies de manière hétérogène.

Cette étude a dans un premier temps investigué une approche industrielle classique de dimensionnement des structures soumises au vieillissement. Des essais accélérés ont été proposés et une courbe maîtresse d'équivalence entre temps et température a été dégagée. Les possibilités et les limites de cette approche ont pu être illustrés en se basant sur plusieurs validations : évolution propriétés ultimes, et des gradients générés, modification des géométries testée, modifications des mécanismes en jeu ...

Dans un deuxième temps, les différents maillons d'une démarche plus complète ont été mis en place (cf. figure 1). Cette démarche reste pour l'instant idéale et de nombreux verrous restent à lever. Le premier concerne les mécanismes physico-chimiques impliqués, dont l'identification est complexe pour ces matériaux qui présentent une formulation riche. Le second vient de la difficile corrélation entre les évolutions physico-chimiques et la modification des propriétés mécaniques induites. Enfin, une approche basée sur la micro-dureté semble prometteuse pour identifier les lois de comportement locales, mais elle reste à développer surmonter les effets d'échelle observés pour les matériaux renforcés.

Références

- M. Celina, K.T. Gillen, et R.A. Assink. Accelerated aging and lifetime prediction : review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. **Polymer Degradation and Stability**, 90 : 395–404, **2005**.
- B. Fayolle et J. Verdu. Vieillissement physique des matériaux polymères. **Techniques de l'ingénieur**, COR 108 : 1–19, **2005**.
- A.N. Gent. **Engineering with rubber**. Hanser, **1992**.
- N. Grassie et G. Scott. **Polymer degradation and stabilisation**. Cambridge University Press, **1985**.
- A. Kumar, S. Commereuc, et V. Verney. Ageing of elastomers : a molecular approach based on rheological characterization. **Polymer Degradation and Stability**, 85 : 751–757, **2004**.
- V. Le Saux, Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure, **Thèse de doctorat**, Université de Bretagne Occidentale, **2010**.
- Le Saux V., Marco Y., Bles G., Calloch S., Moyne S., Plessis S., Charrier P. Identification of constitutive model for rubber elasticity from micro-indentation tests on natural rubber and validation by macroscopic tests. **Mechanics of Materials**, Volume 43, Issue 12, pp. 755-1014, **2011**
- Y. Marco, Habilitation à diriger les recherches, Université de Bretagne Occidentale,
- L. Olivier, N.Q. Ho, J.C. Grandidier, et M.C. Lafarie-Frenot. Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer : correlation with the predictions of a kinetic model .of oxydation. **Polymer Degradation and Stability**, 93 : 489–497, **2008**.
- J. Verdu. Vieillissement physique des plastiques. **Techniques de l'ingénieur**, A 3 150 : 1–17, **1990**.
- J. Verdu et L. Audouin. Vieillissement des élastomères hydrocarbonés - aspects cinétiques. **Matériaux & Techniques**, 85(3-4) : 31–38, **1997**.