

DURABILITE D'ASSEMBLAGES ELASTOMERE/METAL EN MILIEU MARIN

S. Chaignaud^{1,2}, E. Aragon¹, L. Belec¹, A. Margailan¹, G. Roux², H. Thomas²

¹Laboratoire de Chimie Appliquée - Matériaux à Finalités Spécifiques, ISITV, avenue Georges Pompidou, BP56, 83162 La Valette du Var
Tél. : 04 94 14 25 69 Fax : 04 94 14 27 86 E-mail : stephanie.chaignaud@univ-tln.fr

²Thales Underwater Systems, 525 route des dolines, BP 137, 06903 Sophia Antipolis

Ce travail repose sur l'étude de la durabilité des interfaces élastomère/métal, pour des assemblages collés, soumis à une protection cathodique en milieu marin. Les réactions électrochimiques dans un tel milieu ont tendance à accélérer la détérioration des liaisons entre le polymère et le substrat métallique : c'est la délamination cathodique. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique permet de suivre l'évolution de la délamination en continu pendant le vieillissement des systèmes. Enfin, afin de mieux appréhender les phénomènes interfaciaux ayant lieu au cours de l'immersion et de la mise sous potentiel, les matériaux seuls, les assemblages non vieillis ainsi que les surfaces délaminées des assemblages vieillis sont analysés. L'objectif est donc de proposer des processus de dégradation des assemblages à l'interface polymère/métal pour les systèmes étudiés.

Introduction

Les antennes acoustiques sont équipées de membranes élastomères, collées ou vulcanisées sur des boîtiers métalliques, et sont soumises au potentiel de protection cathodique des navires sur lesquels elles sont embarquées. Cependant, en immersion, certains systèmes ont présenté des défaillances prématurées due à un décollement au niveau de l'interface polymère/métal : c'est la délamination cathodique. Les objectifs de cette étude sont de mettre au point une méthode d'essai permettant le suivi non destructif de l'évolution de la dégradation sous le revêtement, de tester la durabilité de différentes configurations d'assemblage, et enfin de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu au cours de la formation du joint adhésif et de sa dégradation. Pour le vieillissement des assemblages, les conditions d'utilisation des antennes acoustiques sont reproduites. Afin de suivre la délamination, un essai de spectroscopie d'impédance électrochimique a été adapté à nos types d'assemblages.

Le phénomène de délamination cathodique

Le terme de délamination cathodique est utilisé pour rendre compte de la perte d'adhésion d'un revêtement sur un métal, dans le cas où le métal est soumis à une protection cathodique. Pour qu'il puisse avoir lieu, ce phénomène nécessite : un électrolyte, de l'oxygène et des déplacements d'ions et d'électrons. La réaction responsable de la délamination du revêtement est la réduction de l'oxygène à la surface du métal protégé (1). La réaction cathodique a lieu sous le revêtement, ce qui confirme le caractère interfacial de la délamination.



Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et suivi de la délamination

Le dispositif présenté en figure 1 est utilisé pour faire vieillir les assemblages. Une fois le défaut artificiel créé dans le revêtement, l'assemblage est immergé dans une solution d'eau de mer artificielle (NSA 91-411) et soumis à un potentiel de protection cathodique de $-0,8\text{V}_{\text{ECS}}$

(potentiel de protection cathodique classique des navires). De plus, un barbotage en oxygène assure une concentration en oxygène constante dans l'électrolyte.

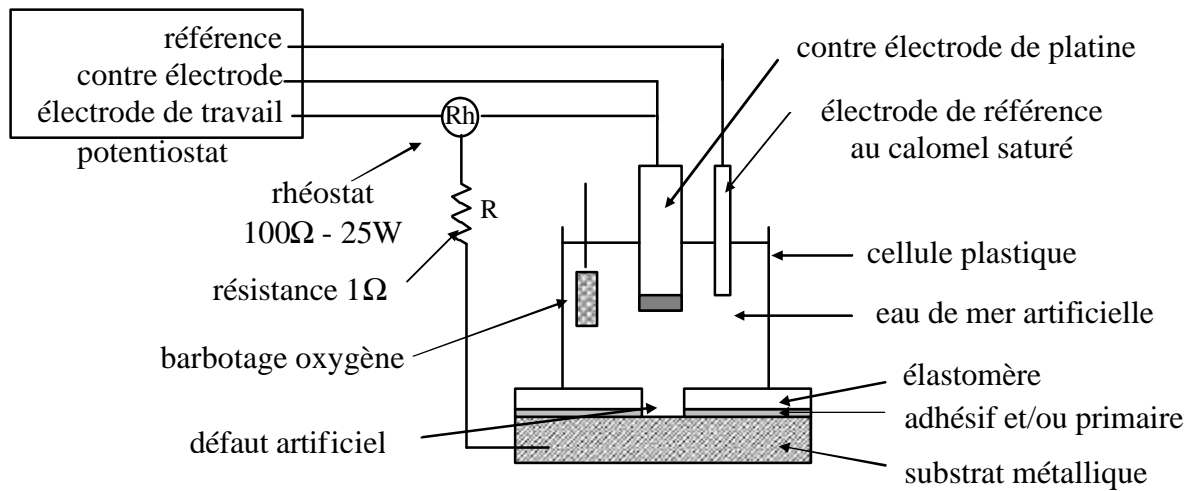


Figure 1 : Schéma du dispositif de vieillissement

Ces conditions de vieillissement permettent la propagation rapide de la délamination, sous le revêtement, à partir du défaut initial. Afin de suivre l'évolution du phénomène de délamination cathodique en fonction du temps d'immersion et de mise sous potentiel, nous avons choisi la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). L'essai consiste à appliquer une sollicitation sinusoïdale en tension à l'assemblage en immersion, et à enregistrer le spectre d'impédance résultant, sur une gamme de fréquences donnée. Il permet de décorrélater les phénomènes ayant lieu dans le revêtement de ceux liés à l'interface substrat/revêtement, grâce à des cinétiques de réactions différentes. Ces essais de SIE sont réalisés ponctuellement au cours du vieillissement.

Un circuit électrique équivalent adapté à nos assemblages (figure 2), permet la modélisation des phénomènes électrochimiques à l'interface polymère/métal au cours du vieillissement.

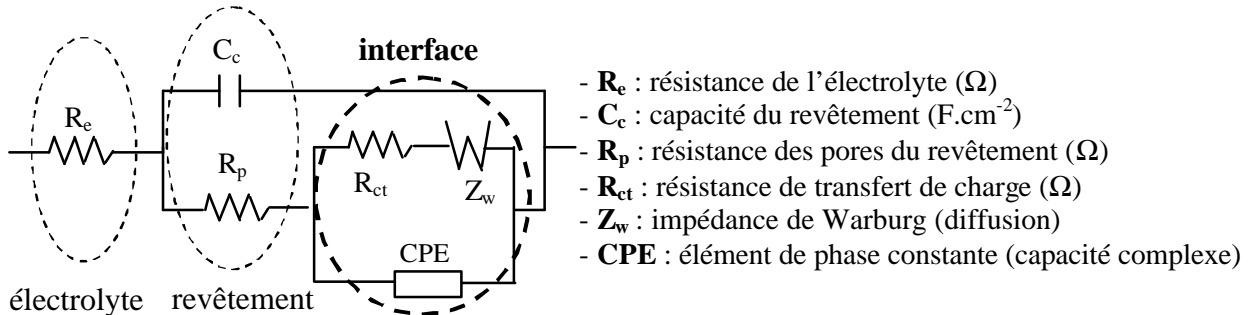


Figure 2 : Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des assemblages en immersion et sous potentiel de protection cathodique

La résistance de transfert de charge R_{ct} , l'impédance de Warburg Z_w et l'élément de phase constante CPE rendent compte des phénomènes interfaciaux. Pour suivre l'évolution de ces phénomènes, nous étudions l'évolution des valeurs de R_{ct} , Z_w et CPE en fonction du temps d'immersion, grâce aux diagrammes d'impédance. Une relation simple (2) entre R_{ct} et aire délaminée a également pu être validée : l'essai de SIE, permet donc un suivi non destructif de la zone délaminée.

$$1/R_{ct} = \text{constante} * \text{aire délaminée} \quad (2)$$

Compréhension du phénomène de délamination cathodique pour des assemblages collés

Afin de mieux appréhender les phénomènes de dégradation, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des assemblages (et de leurs constituants) avant vieillissement. L'adhésif époxy est un mélange DGEBA/diamine. Le métal est un cupro-aluminium (CuAl9Ni5Fe4 et CuAl9Ni3Fe2) et l'élastomère est un polychloroprène.

La nature exacte des liaisons entre résine époxy et métal est toujours sujet à controverses. Selon l'acido-basicité des oxydes de surface, la nature des liaisons sera différente. Barthes-Labrousse [1] propose la co-existence de plusieurs mécanismes d'adhésion dans le cas d'un substrat aluminium (figure 3), qui doivent aussi avoir lieu avec les oxydes de cuivre. Les différents modes d'adhésion seront présents à l'interface en fonction de la nature des oxydes métalliques présents et de leur acido-basicité.

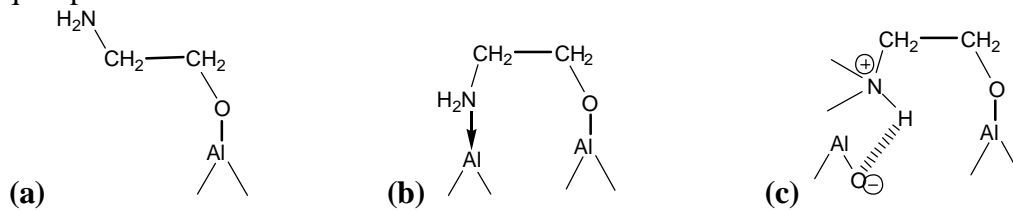


Figure 3 : Mécanismes de liaisons oxyde d'aluminium/époxy : groupe amine libre (a), groupe NH_2 coordonné à un ion aluminium (b) et effet de protonation de l'amine (c)

L'analyse de l'époxy après réticulation sur le cupro-aluminium, au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une sonde EDS, révèle la présence d'aluminium et de cuivre, non présents dans le cas d'époxy réticulée sans métal. Il doit donc exister des chélates d'aluminium et de cuivre dans une interphase oxyde métallique/époxy, comme l'ont démontré Roche et al. [2]. La diamine peut dissoudre les oxydes métalliques de surface et les cations métalliques libérés (Al^{3+} , Cu^{2+} et/ou Cu^+) diffusent alors dans le mélange DGEBA/diamine pour former des chélates : l'atome d'azote riche en électrons donne sa paire libre au centre métallique en manque d'électrons par liaisons de coordination. De plus, par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), un gradient de taux de réticulation a été observé dans le joint époxy. L'assemblage présente donc un gradient de réticulation et une interphase contenant des chélates d'aluminium et de cuivre.

Après immersion et mise sous potentiel, les surfaces délaminées côté métal et côté élastomère sont analysées au MEB couplé à une sonde EDS et Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) respectivement. Aux premiers stades de la délamination, des taches sont observées sur la surface délaminée (figure 4). Leur analyse élémentaire permet de détecter du silicium : le silicium étant présent uniquement dans l'époxy (sous forme de charges minérales), nous pouvons conclure que ce sont des résidus d'époxy. Quand le temps d'immersion augmente, ces résidus sont dégradés et la surface délaminée reste nette.

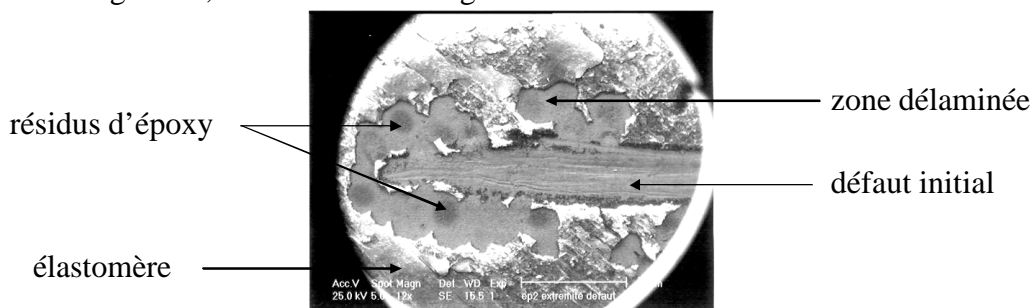


Figure 4 : Résidus d'époxy sur la zone délaminée côté métal

L'analyse des surfaces délaminées côté élastomère révèle la présence d'époxy sur l'élastomère. La délamination doit donc se produire au niveau d'une interphase oxyde métallique /époxy. De plus, une nouvelle bande d'absorption apparaît vers 880cm^{-1} (liaison O-O). Les intermédiaires de réduction de l'oxygène (OH^- , O_2H^- , $\text{O}_2^{\cdot-}$...), plus agressifs que les hydroxyles [3], doivent avoir une action oxydante sur l'époxy qui entraîne la délamination. La nature du métal joue un rôle important sur la vitesse de propagation de la délamination. En effet, pour des assemblages collés réalisés avec des cupro-aluminiums de composition proche (CuAl9Ni5Fe4 et CuAl9Ni3Fe2), la délamination est moins rapide pour la nuance CuAl9Ni3Fe2 . Ceci doit être dû à la métallographie des deux nuances de métal, qui entraîne des comportements différents. La figure 5 représente la métallographie des deux nuances de métal, ainsi que les surfaces délaminées correspondantes observées côté élastomère au MEB.

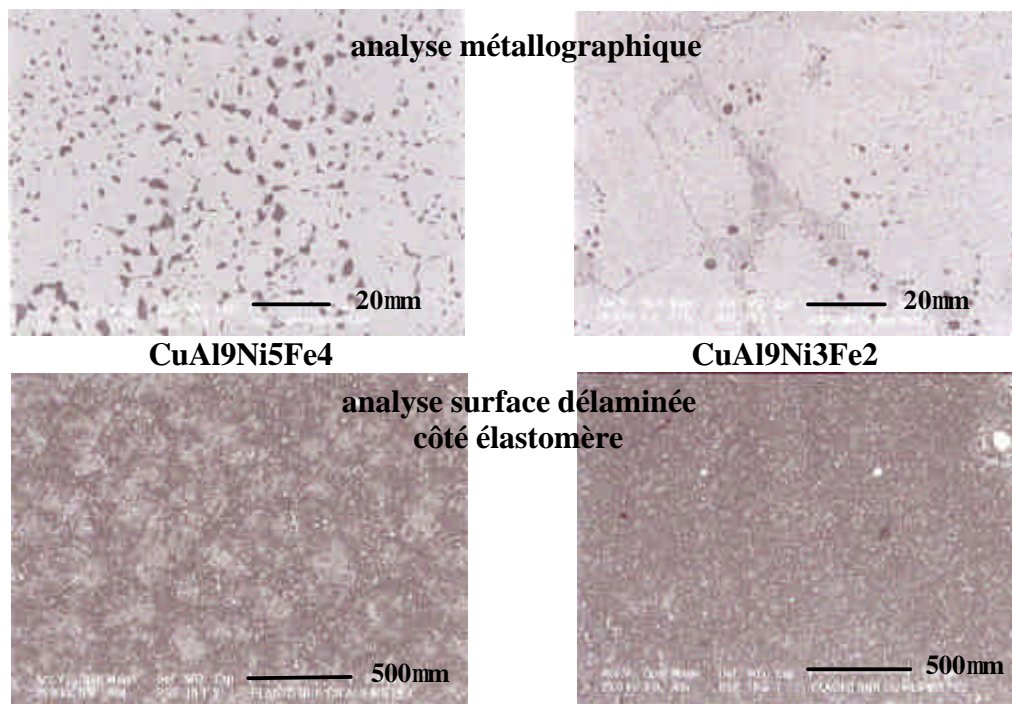


Figure 5 : Métallographie des deux nuances de métal et image au MEB (électrons rétrodiffusés) de surfaces délaminées côté élastomère pour les deux nuances de métal

Le faciès de la surface délaminée côté élastomère est différent pour les deux nuances de métal : pour le CuAl9Ni5Fe4 , l'époxy est plus dégradée que pour le CuAl9Ni3Fe2 . Ceci est cohérent avec le coefficient de diffusion des espèces sous le revêtement, mesuré grâce aux données d'impédances, qui est plus important dans le premier cas que dans le second.

Ce comportement doit être une conséquence de la différence d'organisation métallographique des deux métaux : le CuAl9Ni5Fe4 , par l'organisation de ses oxydes de surface, doit favoriser le développement d'un certain type de liaisons, plus sensibles à l'attaque oxydante par les intermédiaires de la réaction de réduction de l'oxygène. Une autre hypothèse est que la formation de chélates d'aluminium (très sensibles à l'hydrolyse) est favorisée avec cette nuance de métal, ce qui expliquerait sa faible résistance à la délamination.

- [1] BARTHES-LABROUSSE M. G., Journal of Adhesion, 1996, vol. 57, n° 1-4, pp. 65
- [2] ROCHE A. A., BOUCHET J., BENTADJINE S., International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002, vol. 22, n° 6, pp. 431
- [3] LENG A., H. STRECKEL, K. HOFMANN and M. STRATMANN, Corrosion Science, 1998, vol. 41, n°3, pp. 599