

**CAOUTCHOUCS
VIEILLISSEMENT DANS L'AIR OZONISE**

Page 1/1V

SANS RESTRICTION D'UTILISATION**AVANT-PROPOS**

Ce document est équivalent au document RENAULT D47 1100. Il ne doit pas être modifié sans une consultation préalable du Service Normalisation de ce Groupe.

Il est conforme à l'accord intervenu entre ce Groupe et PSA PEUGEOT CITROËN en OCTOBRE 1995.

1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode a pour objet l'évaluation de la résistance au vieillissement en atmosphère chargée d'ozone des mélanges à base de caoutchoucs ou des pièces réalisées avec ces mélanges.

2.PRINCIPE

L'essai consiste à noter après un temps donné l'aspect d'éprouvettes ou de pièces maintenues sous une déformation constante dans une atmosphère ayant une concentration définie en ozone.

3.APPAREILLAGE**3.1.CHAMBRE A OZONE**

Devant répondre aux exigences de la norme NF T 46-019.

La chambre à ozone doit en particulier garantir des concentrations en volume de $200 \text{ ppcm} \pm 20 \text{ ppcm}$ et $50 \text{ ppcm} \pm 10 \text{ ppcm}$ d'ozone pendant toute la durée de l'essai.

3.2.APPAREIL DE CONTROLE

En continu de la concentration en ozone et dispositif pour prélever l'air ozonisé au voisinage des éprouvettes dans la chambre d'essai.

3.3.MICROSCOPE

Ou autre appareil permettant d'obtenir un grossissement de γ et de $10 \cdot$ avec un éclairage en lumière à 45° équipé d'un appareil photographique.

3.4.EMPORTE-PIECE

Permettant d'obtenir une éprouvette conforme au dessin de l'annexe 1.

3.5.MONTAGES D'ESSAI

Pour pièces et éprouvettes, voir annexe 2.

3.6.TISSU NON PELUCHEUX

4. PREPARATION DES EPROUVETTES

4.1. CAS DES ESSAIS SUR PLAQUE

4.1.1. PREPARATION

- L'éprouvette doit avoir une forme telle que la partie utile soit conforme à la norme NF T 46-019. Cette éprouvette est définie en annexe 1.
- Dans une plaque d'environ 2 mm d'épaisseur, découper, à l'aide de l'emporte-pièce (2,4.), au moins trois éprouvettes perpendiculairement au dernier sens de calandrage avant vulcanisation.
- La surface des éprouvettes destinée à l'examen doit être brute de moulage.
- En cas de contestation, les plaques doivent être vulcanisées entre des feuilles minces d'aluminium poli qui doivent être conservées au contact du caoutchouc vulcanisé jusqu'à la préparation des éprouvettes.
- Tracer sur la partie utile de chaque éprouvette, sans blesser le caoutchouc, deux traits repères distants d'au moins 40 mm.

4.1.2. MONTAGE D'ESSAI

Le montage d'essai de chaque éprouvette comporte deux fixations dont l'une mobile peut être verrouillée dans la position correspondant à 20 % d'allongement de la distance entre repères. Les montages doivent être en matière telle que l'absorption d'ozone soit aussi réduite que possible [par exemple poly(méthacrylate de méthyle), aluminium ou acier revêtu de vernis à base de polyéthylène chlorosulfoné].

Les mâchoires doivent être conçues de manière à éviter tout glissement ou détérioration des éprouvettes.

4.1.3. INTERVALLE ENTRE VULCANISATION ET ESSAI

Sauf cas particulier, les délais suivants doivent être respectés :

- l'intervalle entre vulcanisation et essai doit être d'au moins 16 heures,
- le délai entre vulcanisation et essai doit être au maximum de 4 semaines.

4.2. CAS DES ESSAIS SUR PIÈCES

4.2.1. MONTAGE D'ESSAI

Les montages (2,5.) sont adaptés aux types de pièces à examiner selon les indications de l'annexe 2. En l'absence d'indications données par cette annexe, les documents concernant la pièce doivent définir les montages permettant d'imposer aux zones vulnérables de la pièce un allongement de 20 % ou tout autre allongement prescrit en fonction des conditions d'usage.

Lorsque la géométrie de la pièce le permet, prélever dans celle-ci des éprouvettes du type défini au paragraphe 4,1. et les soumettre, sauf cas particulier, à un allongement de 20 %.

4.2.2. INTERVALLE ENTRE VULCANISATION ET ESSAI

L'intervalle entre vulcanisation et essai doit être d'au moins 16 heures et si possible inférieur à 2 mois, sinon les essais doivent être effectués dans les 2 mois après réception par l'utilisateur.

Dans le cas de pièces ayant subi un stockage prolongé, un nettoyage préalable est effectué à l'aide d'un tissu non pelucheux (2,6.).

4.3. CONDITIONNEMENT

Placer les éprouvettes sous tension à l'allongement retenu pendant une durée comprise entre 48 heures et 72 heures dans une atmosphère exempte d'ozone et à l'abri de la lumière directe.

5. MODE OPERATOIRE

5.1. CONDITIONS DE L'ESSAI

5.1.1. TEMPERATURE

La température de la chambre doit être de 40 °C ± 2 °C pendant toute la durée de l'essai.

Δ, γ, ζ. CONCENTRATION EN OZONE

La concentration en ozone dans la chambre doit être réglée à $20 \cdot$ ppcm ou éventuellement $Δ \cdot$ ppcm lorsque cette concentration est prévue dans les documents.

Les concentrations en ozone ainsi définies sont celles déterminées :

- à l'aide de la méthode du dosage chimique décrite en annexe ζ,
- à l'aide de la méthode par absorption dans l'ultraviolet décrite en annexe η.

Dans le cas où il y a divergence entre les résultats donnés par l'appareil de contrôle en continu (ζ, η) et ceux obtenus par dosage chimique, seuls ces derniers doivent être pris en considération.

Il est recommandé de procéder à un dosage après toutes les $γ \cdot$ heures de fonctionnement.

Δ, γ, ζ. DEBIT D'AIR

Le débit d'air doit rester compris entre $γ \cdot$ l/min et $20 \cdot$ l/min. Cependant afin de ménager la lampe génératrice d'ozone, il est conseillé d'utiliser un débit voisin de $γ \cdot$ l/min lorsque la concentration débitée est de $20 \cdot$ ppcm.

Δ, γ, η. DUREES D'EXPOSITION

Les durées d'exposition sont celles figurant dans les documents.

5.2. ESSAI

- Ajuster la température et la concentration en ozone aux valeurs imposées et régler l'appareil de façon que la vitesse du courant d'air ozonisé, à travers la chambre d'essai ne soit pas inférieure à $Δ \cdot$ cm/min.
- Noter, avant leur introduction dans la chambre, l'aspect des éprouvettes conditionnées suivant la terminologie de l'annexe Δ.
- Introduire dans l'enceinte d'essai les éprouvettes ou les pièces préparées suivant le paragraphe η, ζ.
- Le nombre d'éprouvettes ou de pièces est obtenu à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{S}{V} \leq \frac{1}{20}$$

dans laquelle : S = surface exposée (éprouvettes + support), exprimée en centimètres carrés (cm^2),
V = volume total de la chambre, exprimé en centimètres cubes (cm^3).

- Sortir les éprouvettes au bout de la durée choisie. Examiner à l'oeil nu ou avec un grossissement de $γ$ la partie calibrée des éprouvettes sur leur montage en lumière rasante en prenant soin de ne pas toucher la surface des éprouvettes avec les doigts.

Il n'est pas tenu compte des craquelures prenant naissance aux arêtes vives de découpe.

En essai d'approbation, une photographie peut être prise avec un grossissement de $γ \cdot$.

Dans le cas où un exsudat superficiel gêne l'observation, l'enlever avec précaution et faire l'examen. Mentionner cette opération au procès-verbal d'essai.

6. EXPRESSION DES RESULTATS

Noter, pour chaque éprouvette, l'aspect après essai d'après la terminologie indiquée en annexe Δ en tenant compte des observations faites sur les éprouvettes avant introduction dans la chambre d'essai.

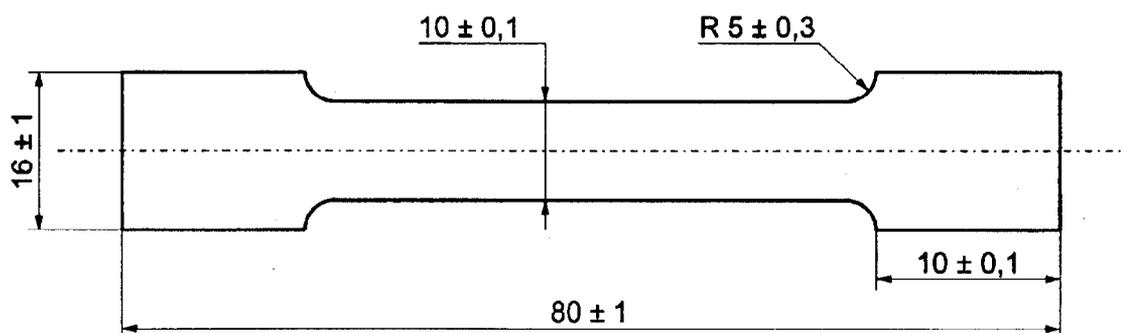
7. PROCES-VERBAL D'ESSAI

Outre les résultats obtenus, le procès-verbal d'essai doit indiquer :

- la référence de la présente méthode,
- la référence du produit essayé et le nom du fournisseur,
- la concentration en ozone utilisée et la durée d'exposition,
- l'enregistrement de la concentration pendant l'essai,
- l'allongement en % des éprouvettes lorsqu'il diffère de la valeur de $γ \cdot$ %,
- le montage utilisé pour les essais sur pièces,
- les détails opératoires non prévus dans la méthode ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

Annexe 1

EPROUVETTE D'ESSAI



ANNEXE 2 (1/2)

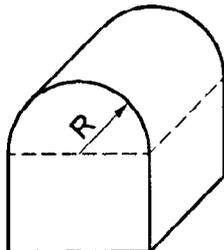
MONTAGES (τ, Δ) POUR ESSAIS SUR PIÈCES

Sauf prescriptions contraires portées dans les documents, les montages à utiliser pour effectuer les essais sont ceux définis ci-après.

Ces montages sont conçus de manière à obtenir un allongement voisin de $\tau \cdot \%$.

1 - MONTAGES POUR ESSAI DE COURBURE

Ils sont constitués par des solides en poly(méthacrylate de méthyle) obtenus par association d'un demi-cylindre et d'un parallélépipède selon le schéma ci-dessous.



Le diamètre du cylindre est tel que la fibre extérieure de l'éprouvette soit soumise à un allongement voisin de $\tau \cdot \%$ ou à celui fixé par les documents.

1.1. MISE EN PLACE DE L'ÉPROUVETTE

Marquer sur l'éprouvette en position horizontale deux traits repères distants, par exemple, de $\Delta \cdot \text{mm}$ (L_0). Monter l'éprouvette sur le demi-cylindre et la fixer sur la partie inférieure à l'aide de fil de nickel. Vérifier, à l'aide d'un clinquant, que la distance L entre les traits repères est telle que :

$$\frac{L - L_0}{L_0} \times 100 = \tau \cdot \% \pm \tau \cdot \%$$

Dans le cas contraire, faire le montage sur un autre demi-cylindre de diamètre tel que l'allongement relatif atteigne la valeur correcte. Opérer ensuite comme il est indiqué au paragraphe Δ de la méthode générale.

Dans le cas où l'allongement A , exprimé en pourcentage, imposé par les documents est différent de $\tau \cdot \%$, la longueur L entre traits repères doit être telle que :

$$\frac{L - L_0}{L_0} \times 100 = A (1 \% \pm 0,1 \%)$$

1.2. DOMAINE D'APPLICATION

Les pièces justiciables de l'essai de courbure sont par exemple :

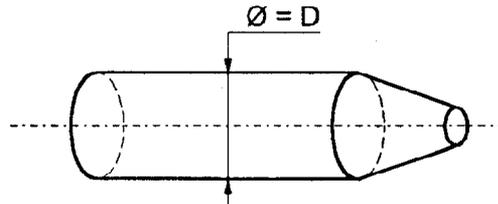
- les tubes et tuyaux de diamètre extérieur $\leq 25 \text{ mm}$,
- les flancs de pneumatiques,
- les pièces en caoutchouc alvéolaire où il n'est pas possible de découper les éprouvettes définies au paragraphe τ, Δ .

ANNEXE 2 (2/2)

MONTAGES (γ, Δ) POUR ESSAIS SUR PIÈCES (suite)**2 - MONTAGES POUR ESSAI D'EMMANCHEMENT**

Ces montages sont utilisés pour les pièces destinées à être emmanchées sur un tube (raccords à eau, à air, à essence) ou à assurer une étanchéité sur un axe (bague passe-fil).

Ils sont constitués par des mandrins en poly(méthacrylate de méthyle) comportant une partie conique pour faciliter l'emmanchement selon le schéma ci-dessous.



Il est pratique de disposer d'un jeu de mandrins de diamètre compris entre 0 mm et 6 mm.

Dans le cas général, pour faire l'essai sur un tube de diamètre intérieur d , utiliser un mandrin de diamètre $D = (1,2 \pm 0,02) d$.

Lorsque le tube est emmanché, opérer comme il est indiqué au paragraphe 0 de la méthode générale.

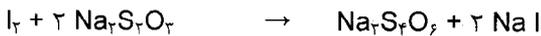
Dans le cas où l'allongement A , exprimé en pourcentage, imposé par les documents est différent de 2 %, utiliser un mandrin de diamètre $D' = (1,0 + A \pm 0,1 A) d$.

ANNEXE 3 (1/5)

METHODE CHIMIQUE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE

1 - PRINCIPE

L'ozone est absorbé dans une solution tamponnée d'iodure de potassium contenant un excès connu de thiosulfate de sodium. Le thiosulfate qui n'a pas réagi est dosé avec une solution titrée d'iode.

2 - REACTIONS**3 - REACTIFS****3.1. SOLUTION TAMPONNEE D'IODURE DE POTASSIUM**

Dissoudre dans 1 litre d'eau distillée :

- 6,18 g d'acide borique (H_3BO_3),
- 10 g environ d'iodure de potassium (KI).

Cette solution doit avoir un pH de $8 \pm 0,1$. Avant de l'utiliser, prélever 10 ml et vérifier qu'aucun changement de couleur n'apparaît lorsqu'on ajoute quelques gouttes de HCl_7N et environ 0,5 ml d'empois d'amidon.

Conserver cette solution, dans un flacon hermétiquement bouché, dans un endroit frais.

Ne pas utiliser cette solution au-delà de 6 mois après sa date de préparation.

3.2. SOLUTION D'IODE 0,01 N**3.2.1. Préparation**

Préparer cette solution soit en utilisant une ampoule de concentré permettant d'obtenir le titre prévu, soit en dissolvant 1,27 g d'iode pur dans une solution contenant 1 g d'iodure de potassium (KI) dans 20 ml d'eau distillée et en diluant à 1 litre.

Conserver cette solution à l'abri de la lumière en flacon bien bouché.

3.2.2. Détermination du titre

Peser environ 10 mg $\pm 0,1$ mg d'acide ascorbique pur et les dissoudre dans environ 50 ml d'eau distillée.

Effectuer le dosage par ampérométrie avec l'appareillage prévu au paragraphe 4, avec la solution d'iode 0,01 N préparée.

La normalité N_1 de la solution d'iode est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$N_1 = \frac{M \times 1000}{V_1 \times 111,06}$$

dans laquelle : M = masse d'acide ascorbique, exprimée en grammes (g),
 V_1 = volume de la solution d'iode, exprimé en millilitres (ml).

ANNEXE 3 (2/5)

METHODE CHIMIQUE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE (suite)

3.3. SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM 0,01 N**3.3.1. Préparation**

Préparer cette solution soit en utilisant une ampoule de concentré permettant d'obtenir le titre prévu par dilution, soit en dissolvant environ 7,0 g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau distillée fraîchement bouillie.

Conserver cette solution à l'abri de la lumière.

Ne pas utiliser cette solution au-delà de 6 mois après sa date de préparation.

3.3.2. Détermination du titre

Elle doit être effectuée chaque semaine.

Introduire 5 ml de la solution de thiosulfate de sodium dans un bécher de 75 ml. Diluer avec environ 100 ml d'eau distillée.

Procéder au dosage ampérométrique avec une solution d'iode (7,7) dont le titre a été vérifié.

La normalité N_T de la solution de thiosulfate de sodium est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$N_T = \frac{V_1 \times N_1}{\Delta}$$

dans laquelle : N_1 = titre de la solution d'iode,

V_1 = volume de la solution d'iode, exprimé en millilitres (ml).

4 - APPAREILLAGE**4.1 BALANCE**

Précise au dixième de milligramme.

4.2 DEUX FLACONS LAVEURS

De Durand de 100 millilitres.

4.3 FLACON DE GARDE

De 500 millilitres.

4.4 FIOLES JAUGÉES

De 100 et 1000 millilitres.

4.5 BECHERS

De 100 et 750 millilitres.

4.6 PIPETTES

De 5 et 10 millilitres.

4.7 BURETTE

De 70 millilitres précise à 0,02 millilitre.

4.8 COMPTEUR A GAZ

Précis à 1 % dont l'étalonnage a été vérifié. Lorsqu'on ne dispose pas de compteur à gaz, l'emploi d'un débitmètre est admis sous réserve qu'il ait été étalonné au préalable à la dépression de fonctionnement.

4.9 MANOMETRE A MERCURE

ANNEXE 3 (3/5)

METHODE CHIMIQUE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE (suite)

4.10 THERMOMETRE

Gradué au demi-degré.

4.11 TROMPE A EAU OU POMPE A VIDE

Pour assurer la dépression nécessaire à la mesure.

4.12 APPAREILLAGE ELECTROCHIMIQUE

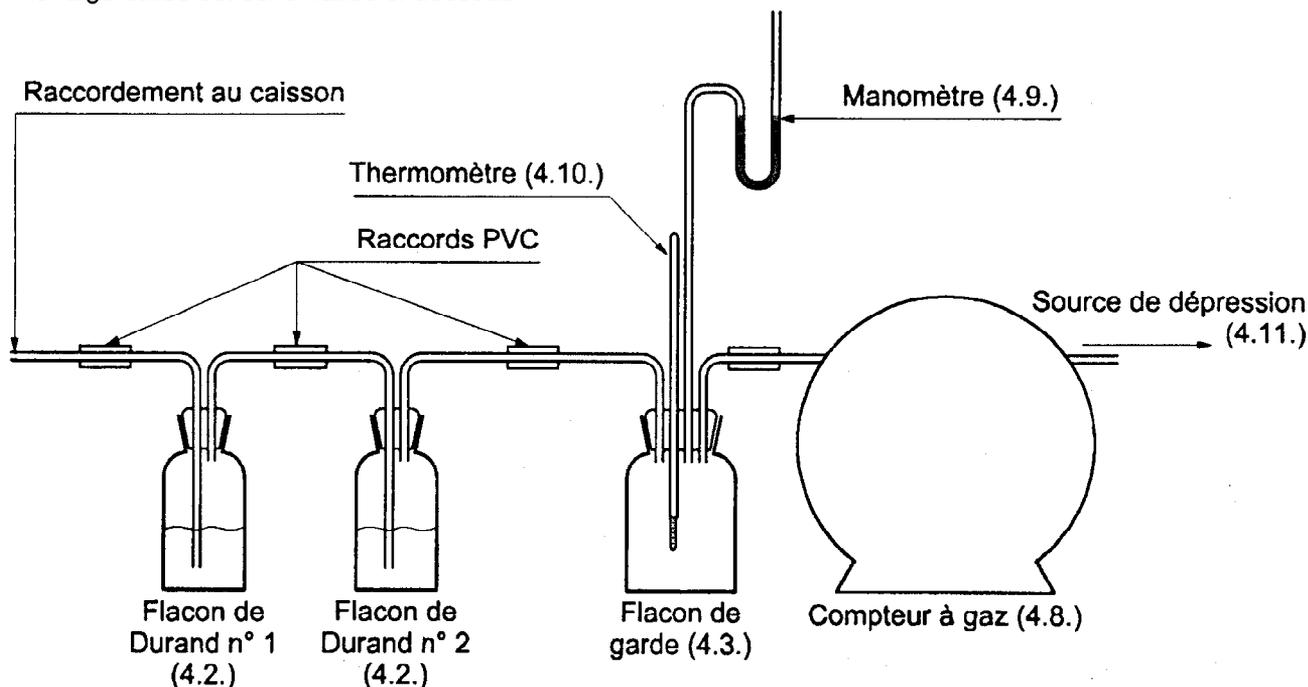
Permettant d'effectuer un dosage atmosphérique avec vitesse constante d'ajout de réactif.

4.13 ELECTRODES DE PLATINE.**4.14 BAROMETRE**

Donnant la pression atmosphérique en millimètres de mercure.

4.15 CHRONOMETRE**5 - MODE OPERATOIRE**

Le montage utilisé est schématisé ci-dessous :



- Verser dans chaque flacon laveur (f, r.), 50 ml de la solution tamponnée d'iodure de potassium (r, i.) et 50 ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N (r, r.).
- Raccorder le flacon laveur n° 1 sur la tubulure permettant le prélèvement d'air ozonisé en utilisant un raccord en PVC de longueur minimale.
- Raccorder le flacon laveur n° 2 au flacon de garde (f, r.) équipé de son manomètre (f, r.) et de son thermomètre (f, i.).
- Relier le compteur à gaz (f, r.) d'une part au flacon de garde, d'autre part à la source de dépression (f, i.).

ANNEXE 3 (4/5)**METHODE CHIMIQUE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE (suite)**

- Mettre en route la source de dépression (f, 11.) de manière que le débit d'air ozonisé soit de 2 l/min ± 1 l/min.
- Noter la dénivellation du manomètre (f, 9.).
- Laisser barboter le gaz pendant une durée comprise entre 10 minutes et 20 minutes.
- Lire sur le cadran du compteur à gaz le volume de gaz passé dans les barboteurs.
- Déconnecter les flacons laveurs n° 1 et n° 2.
- Transvaser le contenu du flacon n° 1 dans un bécher de 250 ml (f, 5.). Rincer soigneusement à l'eau distillée le flacon et son bouchon.
- Procéder de la même manière pour le flacon n° 2 en utilisant un autre bécher.
- Procéder au dosage de l'excès de thiosulfate de sodium de chaque flacon par la solution d'iode 0.01 N (2, 2.) avec l'appareillage (f, 12.) en adoptant les conditions suivantes :
 - température 22 °C ± 1 °C,
 - tension 20 mV,
 - sensibilité 0 µA par 0.5 mV,
 - vitesse d'ajout f ml/min,
 - enregistrer l'intensité du courant en fonction du volume de réactif ajouté à vitesse constante,
 - sur l'enregistrement obtenu, tracer les tangentes aux deux portions de courbe ; l'intersection correspond au point d'équivalence et le volume de la solution d'iode consommé est lu sur l'axe des abscisses,
 - effectuer un essai à blanc en introduisant dans un bécher de 250 ml, 5 ml de la solution de thiosulfate de sodium 0.01 N (2, 2.), 5 ml de la solution tamponnée d'iodure (2, 1.) et 15 ml d'eau distillée.
- Procéder au dosage avec la solution d'iode 0.01 N (2, 2.).

6 - EXPRESSION DES RESULTATS

La concentration en ozone C, exprimée en partie d'ozone par 100 millions de parties d'air en volume (CPPM), est donnée à l'aide de la formule suivante :

$$C = \frac{210 (V_2 - V_1) \times N_1 \times \theta}{P \times V}$$

dans laquelle :

- V_1 = volume de solution d'iode utilisé pour le dosage, exprimé en millilitres (ml),
- V_2 = volume de solution d'iode utilisé dans l'essai à blanc, exprimé en millilitres (ml),
- N_1 = titre exact de la solution d'iode 0.01 N,
- θ = température absolue du gaz exprimé en kelvin (K),
- V = volume d'air ozonisé lu au compteur, exprimé en mètres cubes (m³),
- P = pression du gaz à l'entrée du compteur, exprimée en kilopascals (kPa). Cette pression correspond à la pression atmosphérique moins la dénivellation lue sur le manomètre à mercure.

ANNEXE 3 (5/5)

METHODE CHIMIQUE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE (suite)

Origine de la formule donnant la concentration en ozone

A partir des réactions figurant au paragraphe 2 de la présente annexe :



Une solution normale d'iode contient 1/2 mole de I_2 ce qui correspond à 1/2 mole de O_3 .

Il en résulte que :

- le volume de O_3 en $cm^3 = 11,2 \times (V_2 - V_1) \times N_1$,
- le volume d'air en cm^3 est :

$$V \times \frac{P}{101,33} \times \frac{273}{\theta} \times 10^6$$

Nota : Rappelons que 101,325 kPa correspond à 1 atmosphère ou 760 millimètres de mercure.

La concentration d'ozone en cm^3 par cm^3 d'air est donc :

$$C = \frac{11,2 (V_2 - V_1) \times N_1 \times \theta \times 101,33}{P \times V \times 273 \times 10^6} = \frac{4,15 (V_2 - V_1) \times N_1 \times \theta}{P \times V \times 10^6}$$

La concentration d'ozone, exprimée en partie d'ozone par 100 millions de parties d'air, en volume, s'écrit finalement :

$$\frac{415 (V_2 - V_1) \times N_1 \times \theta}{P \times V}$$

ANNEXE 4 (1/4)**METHODE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE PAR ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET****1 - PRINCIPE**

Un échantillon d'air ozonisé est prélevé dans une enceinte d'essai et la concentration en ozone est déterminée par la méthode par absorption dans l'ultraviolet ou par une autre méthode électrochimique, chimique ou par chimiluminescence, étalonnée par rapport à la méthode par absorption dans l'ultraviolet.

C'est une méthode absolue basée sur l'absorption par l'ozone d'un rayonnement ultraviolet d'une longueur d'onde de 254 nm. Cette absorption est régie par la loi de Beer-Lambert.

L'intensité I, exprimée en nanomètres (nm), après absorption partielle par l'ozone est obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-\alpha Lc)$$

dans laquelle : I_0 = intensité du rayonnement en l'absence d'ozone, exprimée en nanomètres (nm),
 α = coefficient d'absorption de l'ozone,
 L = longueur de la cellule, exprimée en mètres (m),
 c = concentration volumique en ozone, exprimée en ppcm.

Pour un gaz à une température T et à une pression P, la température et la pression de référence étant respectivement T_0 et P_0 , l'expression de la concentration volumique est exprimée à l'aide de la formule suivante :

$$c = \frac{1}{\alpha L} \ln \frac{I_0}{I} \times \frac{T}{T_0} \times \frac{P_0}{P}$$

Pour un rayonnement à 254 nm et avec les conditions de référence $T_0 = 273$ K et $P_0 = 1013$ hPa, la valeur de α est de 7.8 cm^{-1} si la longueur de la cellule est exprimée en centimètres.

Le principe de la mesure est le suivant :

- L'échantillon d'air ozonisé est prélevé en continu dans l'enceinte d'essai. Dans un premier temps, il est dirigé par une électrovanne vers un filtre catalytique où tout l'ozone est transformé en oxygène. L'air sans ozone traverse alors la cellule de mesure où il est irradié par un rayonnement ultraviolet d'une longueur d'onde de 254 nm. L'intensité I_0 du rayonnement est mesurée à la sortie de la cellule au moyen d'un détecteur photo-électrique.
- Dans un deuxième temps, l'électrovanne est commutée et l'échantillon d'air ozonisé est dirigé directement vers la cellule de mesure. L'intensité I du rayonnement est mesurée à la sortie de la cellule.

2 - APPAREILLAGE

L'appareillage comprend les principaux éléments suivants qui font partie de l'analyseur proprement dit.

2.1. TUBE DE RACCORDEMENT

Le tube de raccordement sert à prélever l'air ozonisé à analyser dans l'enceinte d'essai. Il doit être dans un matériau chimiquement inerte vis-à-vis de l'ozone. Il est recommandé d'utiliser du polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou de l'éthylène/propylène perfluoré (FEP). Il est impératif de ne pas utiliser de raccords ou de vannes en alliage à base de cuivre.

Le tube de raccordement doit être aussi court que possible et en aucun cas ne doit dépasser un mètre.

ANNEXE 4 (2/4)**METHODE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE PAR ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET (suite)****2.2. FILTRE D'ENTREE**

Si nécessaire, un filtre est placé à l'entrée du prélèvement d'air ozonisé afin de retenir toutes les particules susceptibles d'altérer le bon fonctionnement de l'appareillage.

Il ne doit occasionner aucune rétention d'ozone et doit donc être réalisé dans un matériau inerte, par exemple le PTFE. Il doit être remplacé régulièrement.

2.3. ELECTROVANNE

L'électrovanne à commande automatique permet de diriger l'air ozonisé, selon des séquences définies, successivement vers le système d'élimination d'ozone ou directement vers la cellule de mesure.

2.4. SYSTEME D'ELIMINATION DE L'OZONE

Le système d'élimination de l'ozone est un filtre catalytique assurant la transformation totale de l'ozone en oxygène. Il est, par exemple, à base d'oxyde de manganèse déposé sur un support de cuivre.

Le système d'élimination de l'ozone joue un rôle très important dans le bon fonctionnement de l'appareillage puisqu'il permet de mesurer l'intensité I_0 du rayonnement à la sortie de la cellule de mesure en l'absence d'ozone.

2.5. ENSEMBLE OPTIQUE

Il comprend les éléments suivants :

- une source de rayonnement UV constituée par une lampe à mercure à basse pression, à cathode froide, qui émet principalement à 254 nm,
- un filtre optique transparent à 254 nm, qui élimine le rayonnement inférieur à 200 nm et notamment la raie à 180 nm génératrice d'ozone,
- une cellule de mesure, constituée par un tube dont l'intérieur est en PTFE. La longueur du trajet optique est fonction des concentrations à mesurer. Une longueur d'environ 50 cm convient pour des concentrations volumiques en ozone comprises entre $1,1 \cdot 10^{-9}$ et $2 \cdot 10^{-7}$. La cellule est fermée à ses extrémités par des fenêtres transparentes au rayonnement à 254 nm, par exemple en silice fondue,
- deux détecteurs photo-électriques de même nature, par exemple des photodiodes au tellure de césium, convertissant l'énergie lumineuse en courant électrique, un détecteur de mesure pour la mesure de l'intensité du rayonnement à la sortie de la cellule, un détecteur de référence placé à proximité de la lampe et destiné à corriger en continu l'effet des fluctuations du rayonnement émis par la lampe.

2.6. DISPOSITIF DE CONTROLE ET DE REGLAGE DU DEBIT

La mesure est peu sensible à la valeur du débit d'air dans la cellule de mesure. En pratique, elle est généralement comprise entre 2 l/min et 4 l/min. Elle est contrôlée par un débitmètre.

2.7. POMPE A AIR

Placée en fin de circuit, elle assure la circulation du prélèvement d'air.

ANNEXE 4 (3/4)

METHODE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE PAR ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET (suite)

2.8. ELECTRONIQUE DE MESURE

Le courant émis par les détecteurs photo-électriques est amplifié et converti en trains d'impulsions numérisées et intégrées dans des compteurs à fonctionnement réversible (dans le sens comptage et dans le sens décomptage). Le traitement des données de ces compteurs permet l'affichage direct de la concentration volumique en ozone de l'air analysé.

2.9. CAPTEURS DE PRESSION ET DE TEMPERATURE

Les indications fournies par ces capteurs sont utilisées pour une correction automatique de l'analyseur.

Avertissement : La valeur donnée par l'appareillage doit être considérée avec précaution, en particulier dans l'industrie du caoutchouc, à cause d'éventuelles désorptions de produits chimiques qui peuvent interférer avec le dosage de l'ozone par l'analyseur.

3 - MODE OPERATOIRE

- Mettre l'analyseur sous tension. Suivre les instructions du constructeur pour la durée de stabilisation et les réglages.
- Raccorder l'analyseur à l'enceinte d'essai et mettre la pompe en marche ; le prélèvement d'air à analyser commence alors à circuler en continu dans l'appareil.
- Attendre une durée suffisante pour que la mesure de la concentration volumique en ozone donnée par l'analyseur soit stabilisée à $\pm 0,5\%$ et noter sa valeur moyenne.
- Dans la première phase, les compteurs d'impulsions sont en position de comptage et la cellule de mesure est traversée par l'air privé d'ozone (zéro ozone). L'intensité I_0 mesurée par le détecteur de mesure est intégrée jusqu'à obtenir une valeur N_s , fixée a priori, correspondant à la "quantité d'énergie de référence". Ce comptage requiert un temps t_0 , variable en fonction d'éventuelles fluctuations de l'émission. Simultanément, l'intensité I_r d'émission de la lampe, mesurée par le détecteur de référence est intégrée pendant le même temps t_0 et donne la valeur N_0 .
- Dans la deuxième phase, les compteurs d'impulsions sont en position de décomptage et la cellule de mesure est traversée par l'air ozonisé à analyser. L'intensité I_r d'émission de la lampe, mesurée par le détecteur de référence est intégrée jusqu'à obtenir un décomptage de la valeur N_0 à \cdot . Ce décomptage requiert un temps t_0 pendant lequel la cellule de mesure a été traversée par la même quantité d'énergie que durant la première phase. Simultanément, l'intensité I mesurée par le détecteur de mesure est intégrée pendant la même durée t_0 et donne un décomptage de la valeur N_s à la valeur N .

N est la quantité d'énergie absorbée par l'ozone. Du fait des conditions expérimentales, elle est proportionnelle à $I_0 - I$. On peut donc écrire :

$$\frac{N}{N_s} = \frac{I_0 - I}{I_0} = [1 - \exp(-\alpha Lc)]$$

et lorsque αLc est faible, comme : $\exp(-\alpha Lc) = 1 - \alpha Lc$

$$\text{on a : } \frac{N}{N_s} \approx \alpha Lc$$

La valeur N donnée par le compteur de mesure est donc proportionnelle à c . En choisissant convenablement N_s "quantité d'énergie de référence", le compteur de mesure permet un affichage direct de la concentration volumique en ozone.

ANNEXE 4 (4/4)METHODE DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OZONE PAR ABSORPTION DANS
L'ULTRAVIOLET (suite)**4 - ETALONNAGE**

- Il n'existe pas d'appareil de référence officiel sur le plan national ou international qui puisse être reconnu comme étalon primaire.
- Pour l'objet de cette méthode d'essai, un étalon primaire de référence est un appareil d'absorption dans l'ultraviolet plus particulièrement élaboré et contrôlé, installé à poste fixe dans un laboratoire spécialisé ou par un organisme national reconnu.
- Cet appareil, soigneusement entretenu et vérifié, doit comporter des moyens de mesure de la pression et de la température de la cellule de mesure afin d'effectuer les corrections nécessaires.
- Se référer à un appareil entretenu par le constructeur (par exemple : Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques - 60 rue Auber - 94400 VITRY-sur-SEINE - Tél. : (1) 49 60 07 07 - Fax : (1) 49 60 70 66.

ANNEXE 5

DESCRIPTION DE L'ASPECT DES EPROUVETTES

ASPECT INITIAL A L'ETAT ETIRE

- Lisse.
- Rugueux.
- Peau d'orange.
- Gros défauts.
- Présence d'un exsudat solide (ou liquide).

ASPECT FINAL A L'ETAT ETIRE

Par ordre de sévérité croissante, il est possible d'observer :

- 1 - **DEPOLI** : aspect plus mat qu'à l'état initial, observable seulement sur une face lisse avant essai.
- 2 - **PIQUES** : petits cratères de dimension pouvant atteindre celle d'une tête d'épingle (grosse piqûre).
- 3 - **CRAQUELURES** : fissures transversales qui peuvent être :
 - **D'UNE PART** :
fines (à peines visibles à l'oeil nu),
moyennes,
larges : ≥ 1 mm.
 - **EN SECOND LIEU** :
localisées : zones avec craquelures dans une surface non craquelée,
généralisées.
 - **ENFIN** :
peu nombreuses,
nombreuses.
- 4 - **RUPTURE** : dans le corps de l'éprouvette ou au niveau des mâchoires des fixations.

8.HISTORIQUE ET DOCUMENT CITES

8.1.HISTORIQUE

Λ, 1, 1.CREATION

- OR: 01/06/1978 - CREATION DE LA NORME

Λ, 1, 2.OBJET DE LA MODIFICATION

- B: 01/06/1984 - REFONTE COMPLETE.
- C: 02/09/1996 - REFONTE COMPLETE.

8.2.DOCUMENTS CITES

Λ, 2, 1.DOCUMENTS PSA

Λ, 2, 1, 1.Normes

Λ, 2, 1, 2.Autres

Λ, 2, 2.DOCUMENTS EXTERIEURS

NF T 46-019

8.3.EQUIVALENT A :

DEXREND 471100

8.4.CONFORME A :

8.5.MOTS CLEFS

AIR, CAOUTCHOUCS, OZONISE, VIEILLISSEMENT