HAL
open science

Caractérisation et analyse des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés

Samy Mzabi

To cite this version:

Samy Mzabi. Caractérisation et analyse des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . pastel-00579423

HAL Id: pastel-00579423

https://pastel.hal.science/pastel-00579423

Submitted on 23 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

ED397 Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

M. SAMY MZABI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Caractérisation et analyse des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés

soutenue le 27 janvier 2010

devant le jury composé de :

Mme. Françoise Brochard-Wyart	Présidente
M. Costantino Creton	Directeur de thèse
Mme. Liliane Léger	Rapporteur
M. Erwan Verron	Rapporteur
M. Daniel Berghezan	Examinateur
M. Tristan Baumberger	Examinateur

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à ME : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MF à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

A mes grands-parents

A mes parents

A mes frères

Remerciements

C’est par ces remerciements que je termine la rédaction du manuscrit de ma thèse. Ce travail de trois ans a été pour moi une expérience riche et intense. Riche de par les techniques et les concepts que j’ai développés, ainsi que les nombreuses rencontres faites dans les couloirs de l’ESPCI, au Centre de Technologie Michelin, ou lors de conférences à l’étranger (qui aurait cru qu’un jour j’irai aux Etats-Unis, au Canada, ou même en Malaisie !!). Intense car le sujet de la thèse m’a incité à me documenter aussi bien sur les élastomères chargés que sur la fracture des matériaux en général. En commençant ce doctorat, je pensais arriver en terrain conquis, où l’on savait tout sur ces matériaux. En fait, il reste encore des propriétés qui ne sont pas totalement comprises aujourd’hui.
Cette thèse propose différentes voies d’exploration expérimentales dans un domaine très large qu’est la fracture des élastomères. A la fin de ce travail, de nouvelles questions nous sont apparues, et je suis ravi de constater que de nouveaux projets verront le jour grâce à cette thèse.

Je tiens avant tout à remercier les membres du jury de cette thèse pour leurs questions et leur évaluation rigoureuse : Françoise Brochard-Wyart, Liliane Léger, Erwan Verron, Daniel Berghezan, Tristan Baumberger et Costantino Creton.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés (PPMD) à l’ESPCI. Je remercie François Lequeux et Christian Frétigny, directeurs successifs de l’unité, de m’y avoir accueilli.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Costantino Creton, pour m’avoir soutenu et guidé tout au long de l’élaboration de cette thèse.

Je remercie également les équipes du Centre de Technologie Michelin qui m’ont accueilli et permis d’avancer pendant mon Doctorat, en particulier Daniel Berghezan, Patrice Chassaing, Maude Portigliatti, Christophe Moriceau, Fabien Vion-Loisel, et Kerstin Haug.

Mes remerciements vont aussi au Laboratoire de Mécanique et Technologie de Cachan (LMT), et tout particulièrement à François Hild et Stéphane Roux pour leur accueil et leurs conseils tout au long de ma thèse.

Je remercie le Laboratoire Photons Et Matière (LPEM) de l’ESPCI, et tout particulièrement Christine Boué pour m’avoir accordé un peu de son temps et pour m’avoir fait partager ses connaissances.

Un grand merci au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM) de l’ENSAM pour m’avoir accueilli, et tout particulièrement à Bruno Fayolle, Frédéric Valès et Patrick Ribot.

Je remercie le Laboratoire de Physique Statistique (LPS) de l’Ecole Normale Supérieure, et tout particulièrement Alexis Prevost pour sa disponibilité et ses conseils.

Merci à l'équipe « Soft Polymer Networks » du laboratoire PPMD, ainsi qu'aux chercheurs, post-docs, doctorants et techniciens du laboratoire qui m'ont permis d'élargir mes connaissances dans le monde des polymères.

Enfin, je remercie les équipes pédagogiques et les chercheurs de l'ESPCI pour l'ensemble de ma formation. Pendant 7 ans, ils m'ont permis d'acquérir des compétences, une formation scientifique rigoureuse, adaptée aux besoins actuels des entreprises.

Ma reconnaissance va à tous ceux qui m'ont aidé à un moment ou à un autre.

SOMMAIRE

Introduction générale……13

Chapitre 1. Les élastomères chargés 15

1.1 CHAINE ELASTOMERE 16

1.1.1 Extensibilité limite des chaînes..... 16
1.1.1.1 Conformations d'une chaîne idéale 16
1.1.1.2 Conformations d'une chaîne réelle..... 18
1.1.2 Approximation gaussienne 18
1.1.3 Statistique de la chaîne non-gaussienne 20

1.2 RESEAU DE CHAINES POLYMERES : VULCANISATION 22

1.2.1 Elastomère étudié et Etapes de vulcanisation..... 22
1.2.1.1 Structure du SBR 22
1.2.1.2 Vulcanisation du SBR 23
1.2.2 Théories de l'élasticité caoutchoutique 25
1.2.2.1 Thermodynamique de l'élasticité caoutchoutique 25
1.2.2.2 Modèle de déformation affine 26
1.2.2.3 Chaînes efficaces 29
1.2.2.4 Modèle de Mooney-Rivlin..... 31
1.2.2.5 Théorie du réseau non-gaussien 33
1.2.2.6 Modèles constitutifs 34
1.2.2.7 Viscoélasticité et Autoéchauffement des élastomères 35

1.3 RENFORCEMENT PAR LE NOIR DE CARBONE..... 36

1.3.1 Fabrication et la classification du noir de carbone 36
1.3.2 Différentes propriétés du noir de carbone 37
1.3.2.1 Caractérisation morphologique du noir de carbone 38
1.3.2.2 Physico-chimie du noir de carbone 40
1.3.3 Effet du renforcement sur les propriétés mécaniques 41
1.3.3.1 Relation de Guth-Gold..... 41
1.3.3.2 Occlusion élastomère..... 42
1.3.3.3 Réseau de charges 43
1.3.3.4 Comportement en traction uniaxiale 43
1.3.3.5 Propriétés aux petites déformations : Effet Payne..... 45
1.3.3.6 Propriétés aux grandes déformations : Hystérèse et Effet Mullins 48

1.4 CONCLUSION 50

Chapitre 2. Les mélanges choisis pour l'étude..... 55

2.1 MELANGES PROPOSES 56

2.2 CARACTERISATION DYNAMIQUE AUX PETITES DEFORMATIONS 60

2.2.1 Démarche expérimentale 60
2.2.2 Balayage en température 60
2.2.3 Balayage en déformation 63

2.3 CARACTERISATION AUX GRANDES DEFORMATIONS..... 66

2.3.1 Essais de traction uniaxiale 66
2.3.1.1 Conditions expérimentales..... 66

2.3.1.2 Résultats obtenus ... *67*
2.3.2 Sollicitations cycliques uniaxiales ... **70**
2.3.2.1 Conditions expérimentales ... *70*
2.3.2.2 Paramètres de départ et allure des résultats ... *70*
2.3.2.3 Résultats obtenus pour tous les mélanges ... *71*

2.4 EVOLUTION TEMPORELLE DES PROPRIETES MECANIQUES ... 76

2.4.1 Essais de fluage ... **76**
2.4.1.1 Démarche expérimentale ... *77*
2.4.1.2 Résultats obtenus ... *77*

2.5 VERS L'EXTENSIBILITE LIMITE DU RESEAU ... 80

2.5.1 Estimation basique de l'extensibilité limite ... **80**
2.5.2 Tentative d'estimation d'une extensibilité limite plus réaliste ... **81**
2.5.2.1 Modèle de Mooney-Rivlin-Gent ... *81*
2.5.2.2 Essais de compression ... *83*
2.5.2.3 Essais sur éprouvettes gonflées ... *86*

2.6 CONCLUSION ... 91

Chapitre 3. La fracture en fatigue des élastomères chargés : Etat de l'art ... 93

3.1 RUPTURE DES MATERIAUX FRAGILES ELASTIQUES ... 94

3.1.1 Energie de rupture ... **94**
3.1.2 Taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ ... **94**
3.1.3 Fracture infiniment fine ... **95**

3.2 FRACTURE DES ELASTOMERES EN FATIGUE ... 98

3.2.1 Seuil de propagation de fissure pour des élastomères $\mathcal{G}_0$ ... **99**
3.2.2 Taux de restitution d'énergie et géométries utilisées ... **101**
3.2.3 Régimes de propagation de fissure en fatigue ... **104**
3.2.4 Relation entre $\mathcal{G}$ et les conditions locales en tête de fissure ... **106**
3.2.5 Composante dissipative dans l'expression de $\mathcal{G}$ ... **109**
3.2.5.1 Expression générale de $\mathcal{G}$ ... *109*
3.2.5.2 Existence possible d'une zone dissipative en fond de fissure ... *110*
3.2.6 Modèles de fracture des matériaux viscoélastiques ... **111**
3.2.7 « Trompette viscoélastique » de de Gennes ... **112**
3.2.7.1 Propriétés d'un matériau viscoélastique modèle de temps de relaxation τ ... *112*
3.2.7.2 Répartition spatiale de la dissipation dans la fracture ... *114*
3.2.7.3 Expression du taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ en fonction de v ... *116*

3.3 DESCRIPTION DE LA ZONE COHESIVE ... 118

3.3.1 Modèles mécaniques ... **118**
3.3.1.1 Modèle de Barenblatt ... *118*
3.3.1.2 Modèle de Dugdale ... *120*
3.3.1.3 Application aux matériaux viscoélastiques : Greenwood-Johnson ... *122*
3.3.2 Modèles physico-chimiques ... **123**
3.3.2.1 Fracture des polymères vitreux ... *123*
3.3.2.2 Fracture des gels physiques ... *126*

3.4 CONCLUSION ... 129

Chapitre 4. Observations Macroscopiques : Etude de la propagation de fissures en fatigue..... 135

4.1 ORIENTATION DE L'ETUDE..... 136

4.2 ESSAIS DE FATIGUE 137

4.2.1 Appareil de fatigue et échantillons 137
4.2.2 Type de signal appliqué et amplitude de déformation..... 139
4.2.3 Protocole expérimental 141
4.2.3.1 Phase d'accommodation..... 141
4.2.3.2 Détermination du taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ 141
4.2.3.3 Caractérisation de tous les mélanges 142

4.3 SUIVI DE LA PROPAGATION DE FISSURE 144

4.3.1 Estimation de la vitesse de propagation 144
4.3.1.1 Système d'observation et méthode d'acquisition..... 144
4.3.1.2 Phénomènes successifs de propagation de la fissure..... 145
4.3.2 Comparaison des mélanges 147
4.3.3 Discussion sur la détermination de $\mathcal{G}$ 149
4.3.4 Parallèle avec des essais en « statique »..... 152

4.4 ESTIMATION DU RAYON DE FOND DE FISSURE..... 154

4.4.1 Méthode de relevé du profil de fissure 154
4.4.1.1 Principe d'extraction du profil 154
4.4.1.2 Estimation du rayon de fond de fissure..... 155
4.4.2 Evolution de la forme de la fissure en fatigue..... 156

4.5 ETUDE DE LA STRICTION 159

4.5.1 Effet caustique 160
4.5.2 Conséquences de l'effet 3D en fond de fissure..... 161
4.5.3 Mesure du rétrécissement d'épaisseur par profilométrie 163
4.5.4 Etude de l'effet 3D pour tous les mélanges 164

4.6 MESURE DU CHAMP THERMIQUE : THERMOGRAPHIE IR..... 166

4.6.1 Intérêt de la thermographie Infrarouge dans l'étude 166
4.6.2 Bases de la thermographie Infrarouge..... 167
4.6.2.1 Origines du rayonnement infrarouge..... 167
4.6.2.2 Emission thermique, Objet réel et Emissivité 168
4.6.2.3 Impact de l'environnement sur la détection Infrarouge 169
4.6.2.4 Correspondance Thermosignal-Température..... 170
4.6.3 Conditions expérimentales 171
4.6.3.1 Caméra infrarouge 171
4.6.3.2 Protocole d'étude sur des échantillons non-fissurés 172
4.6.3.3 Protocole d'étude sur des échantillons fissurés..... 173
4.6.4 Résultats et discussions 174
4.6.4.1 Mesures faites sur les échantillons non-fissurés..... 174
4.6.4.2 Mesures faites sur les échantillons fissurés 178
4.6.4.3 Suivi du profil de température lors de la propagation de fissures..... 180

4.7 CONCLUSION 183

Chapitre 5. Mesure du champ de déplacement en tête de fissure par Corrélation d'Images 187

5.1 HISTORIQUE ET PRINCIPE DE LA TECHNIQUE 188

5.1.1 Développement de la technique au fil des années 188
5.1.2 Application dans le cas de matériaux fissurés 189
5.1.3 Comparaison avec d'autres techniques de mesure de champs 190
5.1.3.1 Autres techniques de mesure 190
5.1.3.2 Avantages/inconvénients de la corrélation d'images numériques 191
5.1.4 Principe de la corrélation d'images numériques (CIN) 193
5.1.4.1 Principe du logiciel CORRELI 194
5.1.4.2 Intercorrélation d'un signal continu 195
5.1.4.3 Mesure du champ de déformation 196
5.1.4.4 Différentes versions de CORRELI^{LMT} : Correli-Q1 et Correli-Q4 197

5.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES 198

5.2.1 Matériel et installation du dispositif 199
5.2.2 Choix du mouchetis et de la méthode de dépôt 200
5.2.3 Essais mécaniques et conditions d'enregistrement 202
5.2.3.1 Enregistrement statique à différents niveaux de déplacement 202
5.2.3.2 Enregistrement dynamique 203

5.3 RESULTATS OBTENUS 205

5.3.1 Allure des résultats 205
5.3.2 Définition des courbes de déformation 208
5.3.2.1 Existence d'une zone hautement déformée localisée en pointe de fissure 208
5.3.3 Possible localisation des grandes déformations suivant l'axe vertical 212
5.3.4 Etude plus précise du profil de déformation 213
5.3.4.1 Evolution des dimensions de la zone d'influence pour différentes ε_{PS} 213
5.3.4.2 Evolution du profil de déformation ε_{11} pour différentes ε_{PS} 215
5.3.4.3 Estimation de ε_{max} en pointe de fissure 216
5.3.5 Comparaison entre les mélanges 218
5.3.6 Influence de ε_{max} et de g_{local} sur les paramètres précédemment étudiés 227
5.3.7 Cas des éprouvettes miniPS 229
5.3.8 Prévision possible avant fatigue ? 231

5.4 CONCLUSION 234

Chapitre 6. Les mécanismes de rupture 239

6.1 SUIVI DU FRONT DE FISSURE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE 240

6.1.1 Différentes conditions d'observation 240
6.1.2 Mécanismes de rupture observés 241
6.1.3 Etude des mécanismes de rupture en fatigue 244
6.1.4 Echauffement au niveau du front de fissure 246

6.2 ETUDES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 248

6.2.1 Etude des élastomères à l'échelle microscopique 248
6.2.2 Dispositif expérimental 249
6.2.2.1 Principe de Fonctionnement du MEB 249
6.2.2.2 Performances et limites des MEB utilisés 250

6.2.2.3 Préparation des échantillons ... 250
6.2.2.4 Platine de traction adaptée au MEB ... 251
6.2.2.5 Différentes conditions d'enregistrement ... 252
6.2.3 Résultat des observations au MEB ... 253
6.2.3.1 Observations dynamiques ... 253
6.2.3.2 Qu'est-ce qui casse ? ... 257
6.2.3.3 Observation des décohésions microscopiques ... 259
6.3 SURFACES DE RUPTURE ... 260
6.4 CONCLUSION ... 263
Chapitre 7. Discussion générale ... 267
7.1 RECAPITULATIF ... 268
7.1.1 Classement des mélanges ... 268
7.1.2 Comportement lors de la fissuration en fatigue ... 268
7.1.3 Zone d'influence et zone de process ... 270
7.1.4 Mécanismes de rupture ... 273
7.2 DISCUSSION ... 274
7.2.1 Rôle des phénomènes observés lors de la propagation de fissure ... 274
7.2.1.1 Indicateurs ... 274
7.2.1.2 Acteurs ... 275
7.2.2 Caractérisation des différentes zones observées en pointe de fissure ... 278
7.2.3 Scénario moléculaire possible lors de la fissuration en fatigue ... 279
7.2.3.1 Comportement de la matière dans l'axe de la fissure ... 279
7.2.4 Critère local ... 280
7.2.4.1 Critère d'énergie locale ... 280
7.2.4.2 Critère de contrainte locale ... 282
7.2.5 Comparaison avec la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire ... 283
7.2.5.1 Passage des éprouvettes PS aux miniPS ... 283
7.2.5.2 Existence d'une « courbe maîtresse » ? ... 284
7.2.6 Critère de rupture possible ... 285
7.2.6.1 Extraction de chaînes ... 285
7.2.6.2 Cavitation, fibrillation ... 286
7.2.6.3 Rupture de chaînes et endommagement statistique ... 286
7.2.7 Explication possible des différences/similitudes entre les mélanges ... 289
7.2.7.1 Effet du taux de charge sur la résistance en fatigue ... 289
7.2.7.2 Effet de la densité pontale sur la résistance en fatigue ... 289
7.3 CONCLUSION ... 290
Conclusion générale ... 293

Annexe 1 – Profilométrie optique et mécanique ... 297
Annexe 2 – Thermographie IR : Calibration et essais préliminaires ... 300
Annexe 3 – Corrélation d'Images : Configuration ... 303

Introduction générale

Depuis la découverte du latex par Charles-Marie de la Condamine (1736), et de la vulcanisation par Charles Goodyear (1842), le caoutchouc est devenu un matériau incontournable dans la vie de tous les jours. Ses propriétés mécaniques exceptionnelles (amortissant, extensible, incompressible, rigide, adhérent, …) en ont fait un matériau polyvalent.

C'est avant tout dans la composition du pneumatique que ses qualités sont les plus exploitées. Le caoutchouc doit répondre à un cahier des charges de plus en plus drastique. D'un simple équipement, le pneumatique est devenu une composante essentielle de la sécurité des voitures.

Aujourd'hui, l'économie des ressources naturelles est un enjeu fort pour l'industrie du pneumatique. Le fait d'alléger et de réduire les dimensions du pneumatique, tout en progressant encore sur sa sécurité, sa fiabilité, et sa longévité est un véritable défi qui doit s'appuyer sur une compréhension poussée des mécanismes relatifs à sa résistance en fatigue.

Dans le cas particulier des élastomères chargés qui représentent la majeure partie des constituants du pneumatique, la connaissance de la résistance à la propagation de fissure en fatigue est très empirique et la dynamique de progrès sur la conception des matériaux est faible.

La fissuration commence à être mieux comprise dans un certain nombre de matériaux, comme des alliages de métaux, ou les polymères vitreux par exemple. Dans le cadre spécifique des élastomères, le problème de la description de la fissuration est extrêmement ardu. Les approches existantes sont soit très théoriques avec la plupart du temps peu de validation expérimentale, soit extrêmement phénoménologiques et ne permettent pas de dégager des tendances générales qui pourraient être extrapolées à d'autres familles de matériaux. La mécanique de la rupture élastique et linéaire, généralement utilisée pour prédire la distribution des champs de contrainte en tête de fissure, montre ses limites dans le cas d'élastomères chargés où de grandes déformations et un comportement fortement non-linéaire du matériau sont présents en tête de fissure.

En effet, dans cette zone d'« influence », qui reste mal connue, les champs de contrainte et de déformation diffèrent du reste du matériau continu homogène. Il se trouve que dans cette zone, le matériau est soumis à de très grandes déformations et il faut prendre en compte les propriétés mécaniques intrinsèques des élastomères chargés en grandes déformations, à savoir : la non-linéarité, l'effet Mullins et l'hystérèse. D'autre part le critère de rupture en tête de fissure reste mal compris et fortement lié à la structure à l'échelle moléculaire du matériau. Il est donc important de pouvoir faire un lien entre la physico-chimie du matériau et sa résistance à la fatigue. L'approche expérimentale peut alors aider à orienter des calculs éléments finis en apportant de nouvelles informations au moyen de nouvelles techniques d'observation.

Notre étude s'inscrit dans une démarche expérimentale multi-échelles essayant de faire le lien entre les échelles physico-chimiques (structure reliée aux différents ingrédient composants ces matériaux : la réseau vulcanisé, les agrégats de charge, …) et les données pouvant être obtenues à l'échelle macroscopique (la vitesse de propagation de la fissure, le taux de restitution d'énergie).

Les objectifs de l'étude sont de proposer des méthodes de caractérisation de la zone d'influence en fond de fissure, ainsi que des modèles permettant de relier les mécanismes de rupture se produisant à l'échelle moléculaires avec les paramètres macroscopiques.

Ce manuscrit, décrivant notre démarche, se compose de 7 chapitres :

- Le Chapitre 1, intitulé « **Les élastomères chargés** », s'adresse avant tout aux non-initiés dans le domaine des élastomères chargés. Il comporte une description hiérarchique des différents ingrédients de ces matériaux, partant de l'élément de base (la chaîne élastomère) jusqu'à la structure complexe (le réseau vulcanisé chargé).

- Le Chapitre 2, intitulé « **Les mélanges choisis pour l'étude** », comprend la description des mélanges SBR (élastomères non-cristallisables sous contrainte) sélectionnés pour cette étude, ainsi que leur caractérisation mécanique. Cette caractérisation est indispensable si nous voulons faire ressortir les différences possibles en termes de résistance en fatigue.

- Le chapitre 3 s'intitule « **La fracture en fatigue des élastomères chargés : Etat de l'art** ». Il présente de façon synthétique les résultats principaux des travaux antérieurs dans le domaine de la propagation de fissure en fatigue pour situer la problématique de notre étude. Nous avons délibérément élargi le champ traité ici aux polymères vitreux, dont les caractéristiques de la zone d'influence sont bien connues.

- Le Chapitre 4 s'intitule « **Observations macroscopiques : Etude de la propagation de fissure en fatigue** ». Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes démarches expérimentales utilisées pour caractériser la propagation de fissure en fatigue dans nos mélanges. Des techniques d'observation optique et IR en temps réel ont été développées aussi bien pour caractériser l'évolution de la forme de la fissure, sa vitesse de propagation, le lieu de rupture et l'échauffement induit dans l'échantillon par l'application de cycles de charge.

- Le Chapitre 5, intitulé « **Mesure du Champ de déplacement en tête de fissure par Corrélation d'Images** », traite de l'utilisation de la Corrélation d'Images pour caractériser les champs de déplacement et donc de déformation en tête de fissure pour nos mélanges. L'utilisation du logiciel performant Correli Q4 développé au LMT de Cachan ainsi que d'une technique de mouchetis, permet d'étudier ces champs avec une grande précision et d'obtenir un niveau de bruit expérimental très faible. Cet outil prometteur pour l'étude des champs locaux pour les élastomères fissurés a permis d'obtenir les informations les plus originales dans notre étude.

- Le Chapitre 6 (« **Les mécanismes de rupture** ») traite de l'étude, par des techniques d'observation macroscopiques et surtout microscopiques, des mécanismes de rupture en fond de fissure.

- Le Chapitre 7 (« **Discussion Générale** »), comprend le récapitulatif des informations importantes recueillies dans les chapitres précédents, ainsi qu'une discussion où nous proposons une ébauche de critère de rupture physico-chimique.

Les lecteurs souhaitant faire l'impasse sur certains passages du manuscrit qu'ils connaissent déjà, peuvent se rapporter aux rubriques « A retenir » leur permettant de repérer l'essentiel des informations extraites.

Chapitre 1. Les élastomères chargés

Les élastomères chargés utilisés dans l'industrie du pneumatique sont un matériau composite complexe composé de différents éléments principaux : des chaînes de polymères enchevêtrées et connectées par des ponts soufrés, des particules de renfort, des anti-oxydants, … Leur microstructure confère à ces matériaux des propriétés mécaniques exceptionnelles.

Avant de présenter les mélanges de l'étude, il convient de présenter les composants principaux de ces matériaux et leur impact sur les propriétés mécaniques.

Nous ferons une description hiérarchique des différents ingrédients, partant de l'élément de base (la chaîne élastomère) jusqu'à la structure complexe (le réseau vulcanisé chargé). Ce sera l'occasion de définir les différents outils [1-5] utiles pour aborder l'étude de ces matériaux.

1.1 CHAINE ELASTOMERE

1.1.1 Extensibilité limite des chaînes

Nous considérons les configurations des chaînes polymères sans interaction entre les monomères ou entre les chaînes et le solvant. De telles chaînes sont dites **idéales**. Cette situation n'est jamais complètement réalisée pour des chaînes réelles, mais il y a plusieurs types de systèmes polymériques qui sont proches de celui des chaînes idéales (la condition de chaîne idéale peut aussi être obtenue lorsque la chaîne se trouve dans un solvant θ). Concernant les chaînes réelles, elles interagissent entre elles et avec leur solvant.

1.1.1.1 Conformations d'une chaîne idéale

Considérons une chaîne polymère flexible avec n+1 noeuds A_i (avec $0 \leq i \leq n$), soit n monomères, entre les nœuds de la chaîne, qui sont librement orientés (Figure 1-1).

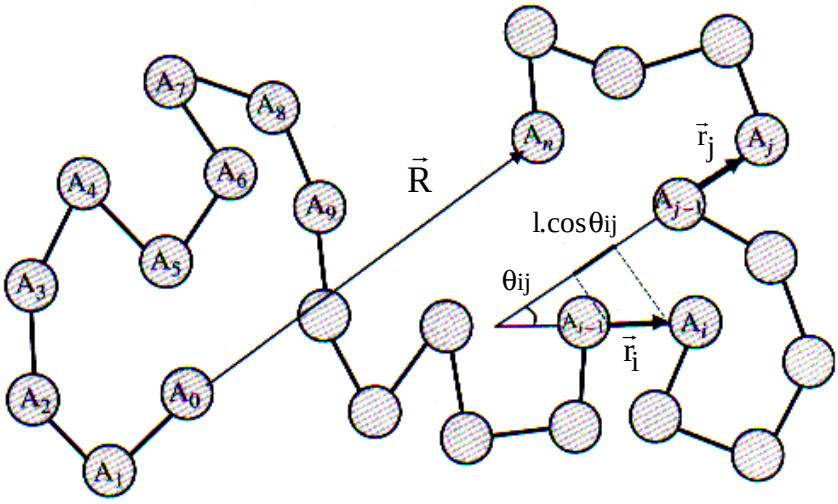


Figure 1-1. Conformation d'un polymère flexible [1].

Le polymère est à son état **idéal** s'il n'y a pas d'interactions entre les monomères A_i et A_j qui sont séparés par un nombre suffisant de liaisons le long de la chaîne de sorte que $|i - j| >> 1$.

Le vecteur reliant les extrémités de la chaîne $\vec{R}$ est la somme des n vecteurs $\vec{r}_i$. De plus, sur une collection de chaînes isotropes de n monomères, la valeur moyenne de cette distance vaut : $\langle \vec{R} \rangle = 0$ (car $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$, avec θ_{ij} l'angle entre monomères).

A l'état étiré, il prend la valeur (en considérant que les monomères voisins créent un angle nul lors de l'étirement) :

$$\left| \vec{R}_{\text{étiré_max}} \right| = nl \qquad \textbf{Eq. 1-1}$$

La valeur quadratique moyenne de R s'écrit sous la forme classique :

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \qquad \textbf{Eq. 1-2}$$

D'où une **extensibilité maximale** de chaîne :

$$\xi = \frac{R_{\text{étiré_max}}}{R_{\text{initial}}} = \frac{nl}{\sqrt{n.l^2}} = \sqrt{n} \qquad \textbf{Eq. 1-3}$$

Contrairement à la chaîne idéale, pour laquelle il n'y a pas d'interaction entre les monomères et $\lim \langle \cos\ \theta_{ij} \rangle = 0$ lorsque $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \to \infty$, dans une chaîne polymère réelle, il existe des corrélations entre monomères proches et $\langle \cos\ \theta_{ij} \rangle \neq 0$.

L'expression de $\langle R^2 \rangle$ peut alors être modifiée à l'aide d'un terme correctif C_∞ (le rapport caractéristique de Flory [6]), typique d'une structure monomère donnée, englobant les effets dus aux corrélations entre monomères voisins. La distance quadratique moyenne bout à bout d'une chaîne linéaire réelle devient alors :

$$\langle \mathbf{R^2} \rangle \cong \mathbf{C_\infty}\, n\, l^2 \qquad \textbf{Eq. 1-4}$$

Pour les physiciens il peut être plus pratique de modéliser une chaîne polymère flexible par une chaîne idéale équivalente (Figure 1-2), ayant N monomères de longueur b. Cette chaîne idéale, appelée chaîne équivalente de Kuhn est définie par:

$$nl = Nb = R(\text{Kuhn})_{\text{étirée}} \text{ et } \langle R^2 \rangle \cong C_\infty nl^2 = Nb^2 = bR(\text{Kuhn})_{\text{étirée}} \qquad \textbf{Eq. 1-5}$$

et

$$\xi = \frac{R_{\text{étiré_max}}}{R_{\text{initial}}} = \sqrt{\frac{n}{C_\infty}} = \sqrt{N} \qquad \textbf{Eq. 1-6}$$

N et b s'écrivent alors sous la forme : $N = \frac{n}{C_\infty}$ et $b = C_\infty l$ **Eq. 1-7**

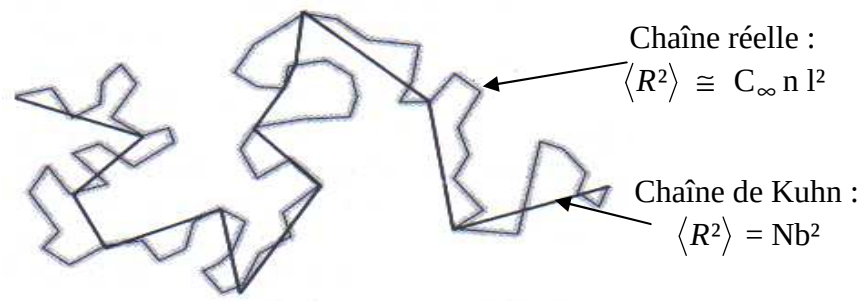


Figure 1-2. Exemple d'une chaîne donnée et de sa chaîne de Kuhn équivalente [4].

A R E T E N I R

Dans la suite, la chaîne équivalente de Kuhn sera utilisée pour décrire tous les polymères flexibles. Nous appellerons **N le « degré de polymérisation » ou « nombre de monomères » et b la « longueur d'un monomère »** (au lieu de la longueur de monomère de Kuhn). La longueur moyenne de la chaîne bout à bout s'écrira $\mathbf{R} = \sqrt{\langle \mathbf{R^2} \rangle} = \mathbf{bN^{1/2}}$ et son extensibilité limite sera $\xi = \sqrt{\mathbf{N}}$.

1.1.1.2 Conformations d'une chaîne réelle

Nous avons vu que les conformations d'une chaîne idéale ignorent les interactions entre monomères séparés par plusieurs liaisons le long d'une chaîne. Mais, pour une chaîne réelle, ces interactions peuvent avoir une grande importance sur ses conformations.

Pour comprendre l'influence de ces interactions, il faut estimer le nombre de contacts monomère-monomère dans une simple pelote. Ce nombre dépend de la probabilité pour un monomère donné de rencontrer un autre monomère qui lui est séparé d'une distance r dans un solvant à un température T, soit un facteur de Boltzmann exp[-U(r)/(kT)] (U(r) correspond à une barrière énergétique répulsive de type sphère dure entre deux monomères).

Au moyen de la théorie de Flory, il est démontré que la taille optimale de la chaîne réelle isolée doit être de la forme :

$$R = R_F \cong bN^{3/5} \qquad \textbf{Eq. 1-8}$$

L'extensibilité maximale de la chaîne isolée réelle sera alors de la forme :

$$\xi = \frac{\text{Rétiré_max}}{\text{Rinitial}} = \frac{bN}{bN^{3/5}} = N^{2/5} \qquad \textbf{Eq. 1-9}$$

Cette forme ne s'applique que pour une chaîne réelle en bon solvant. En fondu (sans solvant), la chaîne réelle se comporte comme une chaîne idéale car les interactions à longue distance sont écrantées. L'extensibilité limite d'une chaîne en fondu sera alors $N^{1/2}$ et non $N^{2/5}$.

Nous avons donc présenté une estimation de l'extensibilité limite des chaînes idéales et réelles. Ce paramètre sera utilisé, par la suite, pour estimer l'extensibilité d'un réseau de chaînes.

1.1.2 Approximation gaussienne

Mise à part l'extensibilité limite, nous pouvons nous demander : quelle est le coût énergétique de la déformation d'une chaîne ou encore l'origine de **son élasticité** ?

Pour cela, considérons une chaîne idéale à rotation libre ayant N monomères et un vecteur $\vec{R}$ reliant ses extrémités. L'expression de l'entropie, S, en fonction du nombre de conformations de la chaîne idéale, $\Omega(N, \vec{R})$, s'écrit sous la forme classique de Boltzmann :

$$S(N, \vec{R}) = k \ln \Omega(N, \vec{R}) \qquad \textbf{Eq. 1-10}$$

De plus, la distribution des vecteurs bout à bout d'une chaîne idéale est décrite par une **loi Gaussienne** :

$$P_{3d}(N, \vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nb^2}\right) \text{ pour } |\vec{R}| << R_{\text{étiré_max}} = Nb \qquad \textbf{Eq. 1-11}$$

Où P_{3d} est la distribution de probabilité de toutes les conformations ayant un vecteur bout à bout $\vec{R}$ compris entre $\vec{R}$ et $\vec{R} + d\vec{R}$. L'expression **Eq. 1-10** s'écrit alors :

$$S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2} k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + \frac{3}{2} k \ln\left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right) + k \ln\left[\int \Omega(N, \vec{R}) d\vec{R}\right] = -\frac{3}{2} k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N,0) \qquad \textbf{Eq. 1-12}$$

Les deux termes qui ne dépendent pas du vecteur $\vec{R}$ peuvent être regroupés dans le terme entropique S(N,0).

L'expression de l'énergie libre de la chaîne $\mathcal{F}$ s'écrit alors (connaissant la relation entre $\mathcal{F}$, l'entropie S, la température T et l'énergie interne U, $\mathcal{F}(N, \vec{R}) = U(N, \vec{R}) - T\,S(N, \vec{R})$):

$$\mathcal{F}(N, \vec{R}) = \frac{3}{2} kT \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + \mathcal{F}(N,0) \qquad \textbf{Eq. 1-13}$$

où $\mathcal{F}(N,0) = U(N,0) - TS(N,0)$.

L'énergie libre d'une chaîne idéale $\mathcal{F}(N, \vec{R})$ croît de manière quadratique avec $\vec{R}$. Si nous séparons les deux extrémités d'une chaîne idéale suivant $\vec{R}$ (Figure 1-3), la force $\vec{f}$ appliquée aura l'expression suivante :

$$\vec{f} = \frac{3kT}{Nb^2} \vec{R} \qquad \textbf{Eq. 1-14}$$

Ceci montre que l'élasticité a une origine entropique. Rappelons que cette dépendance linéaire n'est due qu'à l'approximation Gaussienne (où $|\vec{R}| << R_{étiré_max} = Nb$). Si la chaîne est étirée au point où son vecteur bout à bout approche l'extension maximale de la chaîne ($|\vec{R}| \leq R_{étiré_max}$), nous sommes dans des conditions dites non-gaussiennes.

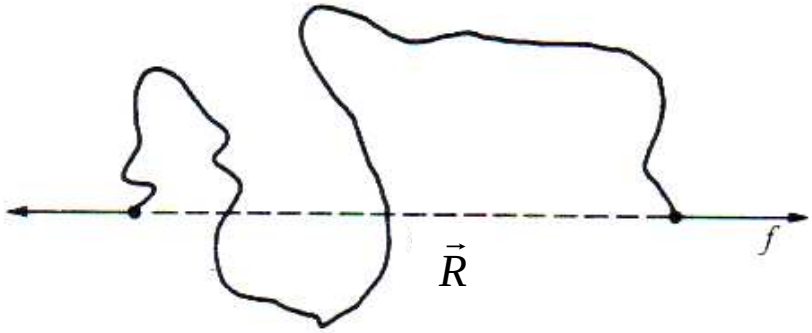


Figure 1-3. La force appliquée sur une chaîne étirée bout à bout est proportionnelle à la longueur R (Treloar [3]).

Dans le cas d'une chaîne réelle étirée d'une longueur R (Figure 1-3), en bon solvant, on montre que la force f d'extension dérive d'une énergie libre de la forme :

$$\mathcal{F}(N,R) \approx kT\left(\frac{R}{R_F}\right)^{5/2} \qquad \textbf{Eq. 1-15}$$

Donnant par conséquent : $$f = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial R} \approx kT \frac{R^{3/2}}{b(Nb)^{3/2}} \qquad \text{(avec } R < Nb\text{)} \qquad \textbf{Eq. 1-16}$$

Encore une fois, pour une chaîne réelle en fondu (sans solvant), on retrouve un comportement gaussien, donc l'équation **Eq. 1-14**.

Il s'agit à présent de s'intéresser au cas où R est proche de Nb.

1.1.3 Statistique de la chaîne non-gaussienne

Comme nous l'avons vu, le traitement mathématique facilité par l'approche gaussienne n'est plus justifiable pour une chaîne très étirée (R proche de Nb). Le traitement de ce problème d'une manière rigoureuse présente des difficultés mathématiques, qui peuvent être réduites en introduisant des hypothèses qui ne sont pas strictement valides.

L'une de ces méthodes d'estimation, intéressante à mentionner, est celle de Flory [6] qui permet le calcul direct de f sans passer par celui de l'entropie S. D'après cette méthode, l'une des extrémités de la chaîne (N monomères de longueur b) est fixe et correspond à l'origine O du système de référence, l'autre est tirée par une force $\vec{f}$ parallèle à l'axe x (Figure 1-4).

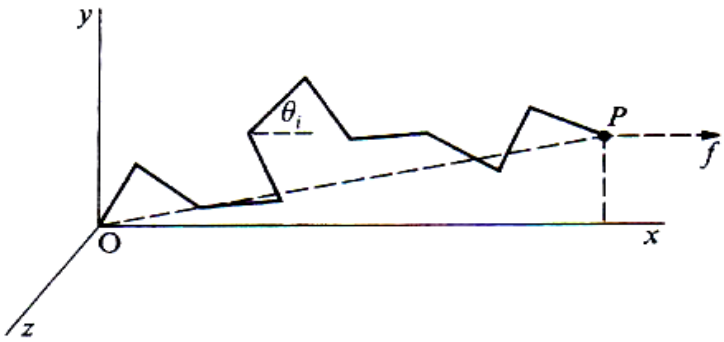


Figure 1-4. Etirement d'une chaîne idéale [3]

La longueur totale de la chaîne sera alors la somme des composantes suivant x de chaque lien individuel. Donc, pour obtenir la longueur moyenne de la chaîne, il suffit de déterminer la valeur moyenne de la composante suivant x de tous les liens. Si nous considérons que chaque lien forme un angle θ_i avec l'axe x, la composante du lien suivant x sera : $x_i = b\cos\theta_i$. Le travail nécessaire pour faire une rotation de $\theta = 0$ à $\theta = \theta_i$ est alors :

$$w = \int_0^{\theta_i} f\, dx_i = f b(1-\cos\theta_i) \qquad \textbf{Eq. 1-17}$$

La contribution de ce lien particulier à l'énergie potentielle orientationnelle peut donc être prise comme $-f b \cos\theta_i$ ou $-f x_i$ (en négligeant la contrainte additive $f b$ qui est la même pour tous les liens). En introduisant le facteur de Boltzmann, la probabilité de l'angle du lien particulier peut être considérée comme proportionnelle à $\exp(f x_i / kT)$.

La valeur moyenne (statistique) de x_i sera donc :

$$\bar{x}_i = \frac{\int_{-b}^{b} x_i \exp(f x_i / kT) dx_i}{\int_{-b}^{b} \exp(f x_i / kT) dx_i} = b\left(\coth\left(\frac{bf}{kT}\right) - \frac{kT}{bf}\right) = b\mathcal{L}\left(\frac{fb}{kT}\right) \qquad \textbf{Eq. 1-18}$$

avec $\mathcal{L}$ la fonction de Langevin définie par $r / Nb = \coth\beta - (1/\beta) = \mathcal{L}(\beta)$.

Etant donné que la même formule s'applique à tous les liens de la chaîne, la valeur moyenne de x sur toute la chaîne est $N\overline{x}_i$. De plus, par symétrie, les composantes moyennes suivant y et z sont nulles, et le vecteur moyen $\vec{r}$ de la chaîne coïncide avec l'axe x. Nous pouvons donc écrire l'expression de la longueur r et de la force *f*, et représenter l'évolution de la fonction de Langevin inverse (Figure 1-5) :

$$r = N\overline{x}_i = Nb\mathcal{L}\left(\frac{fb}{kT}\right) \qquad \textbf{Eq. 1-19}$$

$$f = \left(\frac{kT}{b}\right)\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{r}{Nb}\right) \qquad \textbf{Eq. 1-20}$$

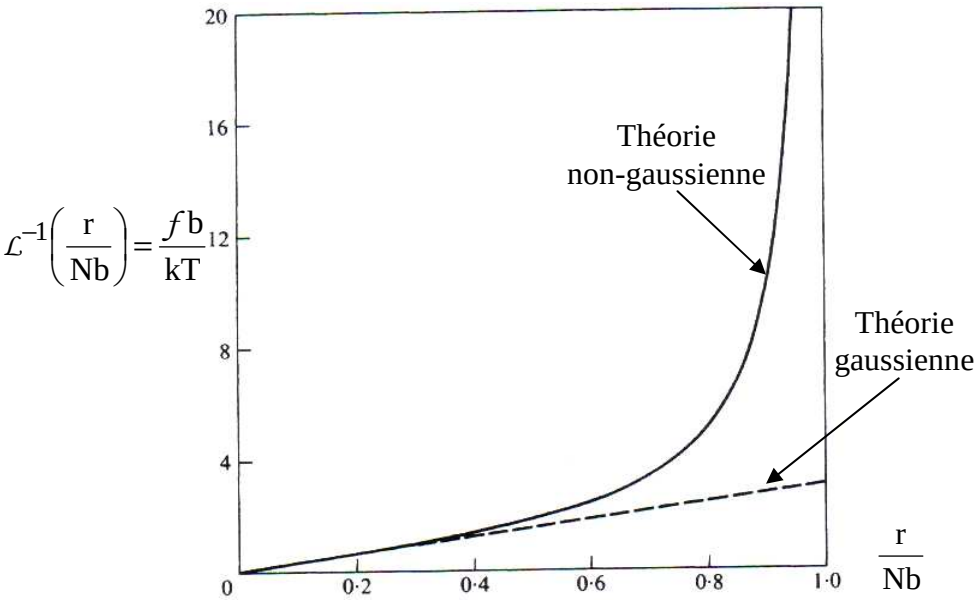


Figure 1-5. Comparaison des courbes force-extension pour une chaîne idéale [3].

Il était important de rappeler les concepts des théories gaussienne et non-gaussienne car ils sont à la base de la plupart des théories qui ont été proposées pour modéliser l'élasticité caoutchoutique des réseaux de chaînes polymères. Il s'agit, à présent, de considérer un ensemble de chaînes reliées entre elles par différentes jonctions chimiques ou physiques.

1.2 RESEAU DE CHAINES POLYMERES : VULCANISATION

1.2.1 Elastomère étudié et Etapes de vulcanisation

Avant de décrire le procédé de vulcanisation et les théories reliées à l'élasticité caoutchoutique, nous allons présenter le type de polymère qui sera utilisé tout au long de notre étude : le **SBR.**

1.2.1.1 Structure du SBR

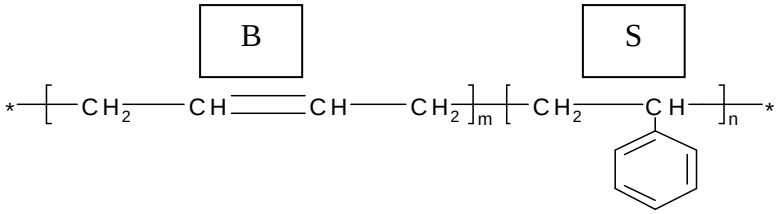
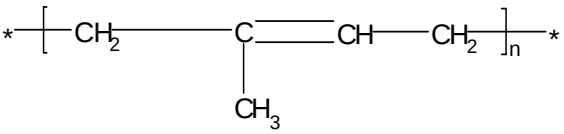


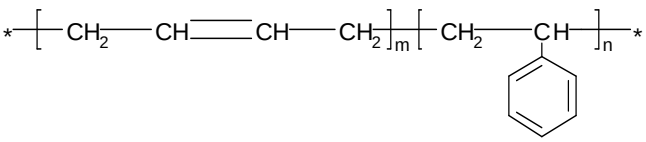
Figure 1-6. Structure chimique du SBR.

Le « **styrene-butadiene rubber** » (**SBR**) est un copolymère statistique (Figure 1-6) de butadiène (67-85%) et de styrène (15-33%). Le butadiène est principalement dans une configuration trans. La température de transition vitreuse d'une composition typique 75/25 est de -60°C. Il est l'un des caoutchoucs les moins chers du marché. C'est pourquoi une grande partie des pneus tourisme contient du SBR (65% en volume).

Il s'agit d'un **polymère amorphe qui ne cristallise pas sous contrainte**, comparé au caoutchouc naturel (ou Natural Rubber, NR). Le SBR ne cristallise pas à cause du styrène qui engendre des gênes stériques empêchant les chaînes de cristalliser. Quant au caoutchouc naturel (Figure 1-7), les chaînes peuvent cristalliser facilement puisque les monomères ont polymérisé en configuration cis,1,4 à plus de 99%.



N.R : Polyisoprènes naturels (ou caoutchouc naturel). Pour le N.R., la structure est à plus de 99% cis



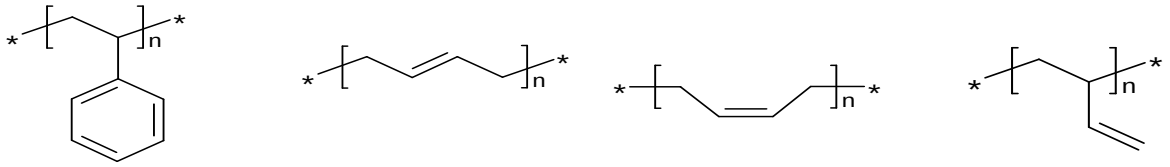
S.B.R : Copolymères du butadiène et du styrène. m est compris entre 60 et 84%

Figure 1-7. Comparaison de la structure chimique du SBR et du caoutchouc naturel.

La synthèse du SBR peut se faire par polymérisation anionique (initiée par des espèces organométalliques) du styrène et du butadiène, dans un solvant ayant une bonne affinité avec les deux monomères. Elle comprend une étape d'amorçage, de propagation et de terminaison par des impuretés. Le polymère résultant consiste en une séquence plus riche en polybutadiène, avec des petits segments comonomères de styrène, suivi par un segment comprenant à la fois du styrène et du butadiène et enfin une séquence majoritairement en polystyrène. Cela peut se schématiser de la manière suivante :

[butadiène]-[B/S]-[styrène]

Les copolymères styrène-butadiène sont constitués de 4 motifs distincts (Figure 1-8): le motif styrène et les 3 types de motifs butadiène possibles (1,4-cis, 1,4-trans et vinyle).



Motif styrène Motif butadiène 1,4-cis Motif butadiène 1,4-trans Motif butadiène 1,2 (vinyle)

Figure 1-8. Les 4 motifs présents dans le copolymère styrène-butadiène.

La proportion relative des ces différents motifs va dépendre de la composition en monomère du mélange réactionnel et surtout des conditions de polymérisation.

D'après la formulation établie pour l'étude, le SBR considéré est un **SBR anionique** (SBR « typique ») dont la microstructure est composée à 24% de motifs butadiène vinyle et à 28% de motifs styrène, le reste correspondant aux motifs butadiène cis et trans (principalement trans).

La matrice est constituée de longues chaînes linéaires ayant, à température ambiante, une grande flexibilité intrinsèque et ne possédant pas de groupements donnant lieu à des forces intermoléculaires importantes. Sous l'effet d'une contrainte, de telles molécules **enchevêtrées** glissent les unes sur les autres conduisant à la déformation permanente (écoulement) de l'ensemble. Il est donc nécessaire de les unir entre elles par des points de réticulation (ou ponts), de manière à former un réseau tridimensionnel élastique, résistant et permanent. Ce réseau est obtenu par la **vulcanisation** (ou réticulation).

1.2.1.2 Vulcanisation du SBR

La vulcanisation par le soufre a été découverte par Goodyear en 1839 et brevetée par Hancock en 1844. Malgré une variété de systèmes de réticulation, le soufre reste le plus utilisé.

La réticulation du SBR a lieu au cours de la réaction de vulcanisation réalisée à température élevée (~ 150°C) en présence de soufre moléculaire S_8 (Figure 1-9). Lorsque le soufre est utilisé seul, la vulcanisation conduit principalement à des ponts de 40 à 50 atomes de soufre et à de très nombreuses modifications de chaînes (sulfures cycliques). Dans ce cas, la durée de la réaction de réticulation est très longue (~ 6 heures à 150°C).

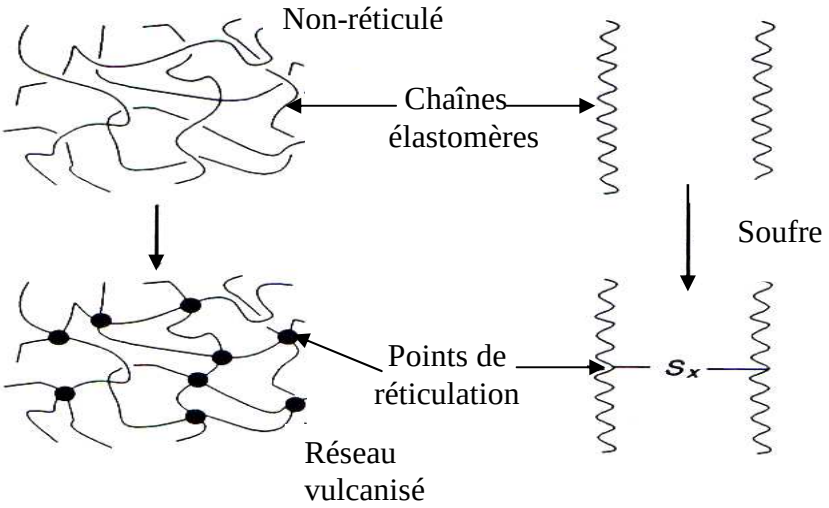


Figure 1-9. La formation du réseau réticulé.

Il est nettement plus pratique d'utiliser des accélérateurs de vulcanisation. Le réseau formé en présence d'accélérateurs et d'activateurs conduit à des ponts plus courts avec peu de modifications de chaînes. L'activateur couramment utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO). Par sa mauvaise solubilisation dans les élastomères, il nécessite l'utilisation conjointe d'un acide gras tel que l'acide stéarique. Il faut signaler que **Le ZnO n'a pas été incorporé aux mélanges de l'étude**.

Les accélérateurs utilisés pour la vulcanisation sont répartis selon 4 familles : les thiurames, les thiazoles, les dithiocarbamates, et les sulfénamides. Nous ne détaillerons pas tous les membres de ces familles, ni les réactions qu'ils font intervenir de par leur diversité. Mais nous pouvons présenter deux accélérateurs qui composent les mélanges de l'étude : le DCBS (Benzothiazyl-2-Dicyclohexyl Sulfenamide, membre des sulfénamides) et le ZBEC (membre des dithiocarbamates).

L'augmentation de la concentration en soufre et en accélérateur donne une plus grande densité de réticulation (un plus grand nombre de ponts), mais aussi une plus grande rigidité, une plus grande dureté …

Le type de pont créé dans le réseau dépend du rapport entre la concentration en accélérateur et celle en soufre. Une grande quantité d'accélérateur par rapport au soufre donne une grande abondance de chaînes pendantes, du type $–S_x-A_c$, qui ne se comportent pas comme les autres chaînes élastomériques du réseau. Une plus grande concentration de soufre par rapport à celle de l'accélérateur donne à la fois des ponts polysulfides et plus de soufre combiné avec les chaînes élastomères.

Les types de points de réticulations sont représentés dans la Figure 1-10.

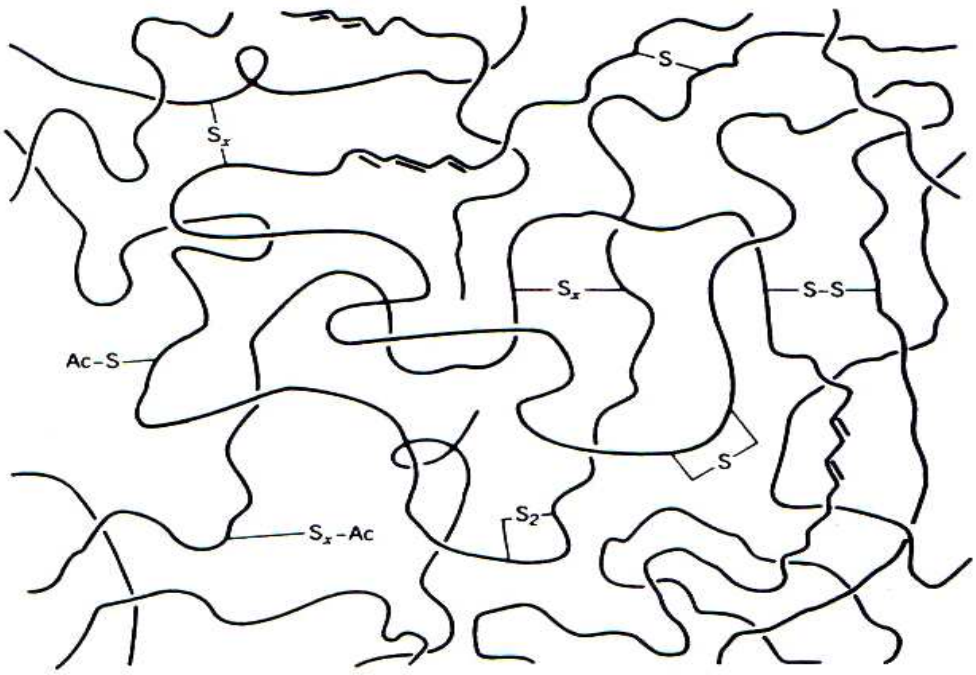


Figure 1-10. Les types de ponts de réticulations et les modifications de chaîne [2].

Pour éviter les phénomènes de dégradation liés à la lumière ou à l'ozone, on rajoute du IPPD qui est un anti-dégradant.

Dans le cadre de notre étude, **l'anti-dégradant est le 6PPD** (N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine), utilisé comme antioxydant et comme antiozonant pour le SBR.

A RETENIR

Au final, nous sommes en présence d'un réseau réticulé de chaînes élastomères, **élastique, incompressible**, **très extensible** (la déformation à la rupture peut atteindre jusqu'à 600% en traction uniaxiale), ayant un **module élastique de l'ordre du MPa**.

Quelques ordres de grandeur peuvent être mentionnés pour un réseau réticulé : Dans le cas du SBR, le monomère a une masse molaire de l'ordre de 100g/mol. Le nombre de monomères entre deux points de réticulation est de 10 à 100. La distance interatomique est de 0,1nm. La distance entre points de réticulation est de l'ordre de 10 nm.

Pour comprendre le comportement mécanique du réseau, il faut s'intéresser aux théories visant à modéliser l'élasticité caoutchoutique.

1.2.2 Théories de l'élasticité caoutchoutique

Par commodité, nous nous intéresserons à un réseau idéal, incompressible, de chaînes reliées entre elles par des points de réticulation. De tels réseaux sont des solides mous si la température de transition vitreuse et la température de fusion sont en dessous de la température ambiante, et ils sont appelés des caoutchoucs. Nous allons voir que la nature entropique de l'élasticité des caoutchoucs est à l'origine de leurs propriétés mécaniques remarquables.

1.2.2.1 Thermodynamique de l'élasticité caoutchoutique

Il s'agit de rappeler les quelques lois thermodynamiques utilisées pour caractériser la nature de l'élasticité caoutchoutique. Connaissant la forme différentielle de l'énergie libre de Helmholtz ($d\mathcal{F} = -SdT - PdV + f\,dL$) et sachant que $\mathcal{F}$ est une fonction d'état, nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$d\mathcal{F} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_{V,L} dT + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right)_{T,L} dV + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_{V,T} dL \qquad \textbf{Eq. 1-21}$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_{V,T} = f \qquad \textbf{Eq. 1-22}$$

La force appliquée f pour déformer un réseau comporte deux contributions, l'une enthalpique, l'autre entropique (même principe que pour l'étirement d'une chaîne idéale) :

$$f = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,L} = f_E + f_S \qquad \textbf{Eq. 1-23}$$

Dans le cas d'un solide cristallin tel qu'un métal, la contribution énergétique de la force domine parce que l'énergie interne augmente quand la maille cristalline est déformée de sa position d'équilibre. Au contraire, dans le cas des caoutchoucs, la contribution entropique de la force domine (le réseau perd son entropie conformationelle quand il est étiré, rendant $\partial S/\partial L < 0$ et $\partial F/\partial L > 0$). D'ailleurs, dans le cas de réseaux idéaux, la partie énergétique f_E sera considérée comme nulle. L'importance de la partie entropique apporte une dépendance particulière de la force à une extension constante. Alors que les solides cristallins voient la

force diminuer faiblement lorsque la température augmente, les caoutchoucs montrent un comportement opposé.

D'après la construction de Flory (Figure 1-11), la composante entropique compte pour 90% de la force totale dans l'état caoutchoutique. L'élasticité caoutchoutique a donc des origines entropiques. Dans la suite, nous allons d'ailleurs ignorer la contribution énergétique.

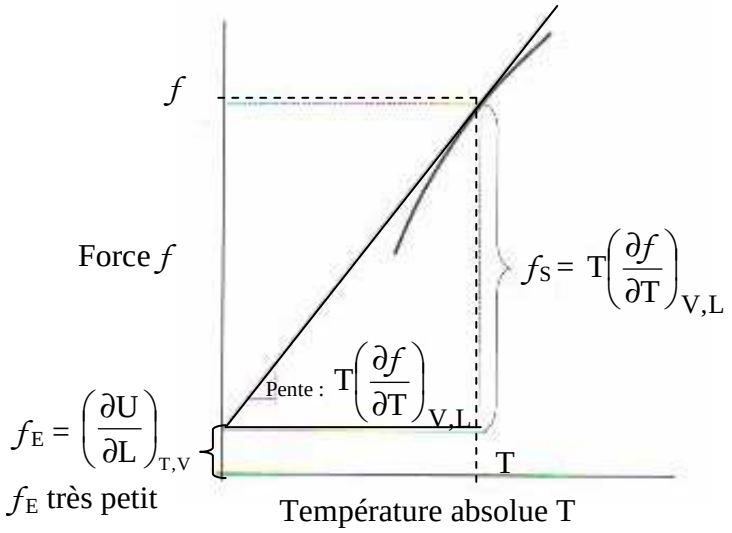


Figure 1-11. Représentation schématique d'une construction de Flory pour un réseau polymère [1].

Pour ce qui est de l'extensibilité limite d'un tel réseau : Si nous considérons que les segments entre points de réticulation sont assimilables à des chaînes idéales, qu'il y a $\mathbf{N_c}$ (c pour « crosslink ») monomères de longueur b entre ces segments, alors la taille R de ces chaînes sera encore une fois $bN_c^{1/2}$. Si nous étirons ces chaînes au maximum, nous retrouverons une longueur $N_c b$. D'où **une extensibilité de $\mathbf{N_c^{1/2}}$**.

1.2.2.2 Modèle de déformation affine

Les réseaux polymères sont uniques dans leur capacité à se déformer réversiblement à des longueurs pouvant atteindre 10 fois leur taille. Cette énorme capacité provient de l'élasticité entropique des chaînes entre points de réticulation. C'est l'élasticité caoutchoutique.

Le modèle le plus simple utilisé est le modèle de déformation affine proposé à l'origine par Kuhn : la déformation de chaque segment du réseau est la même que la déformation macroscopique imposée à tout le réseau. Ce modèle consiste à estimer une différence d'énergie libre entre l'état non-déformé et l'état déformé du matériau.

Pour effectuer cette estimation, on considère un réseau caoutchoutique ayant des dimensions initiales L_{x0}, L_{y0}, et L_{z0} (Figure 1-12). Comme nous l'avons dit, ce réseau est supposé **incompressible** (son volume est conservé quelle que soit la déformation imposée). Si le réseau est soumis à une déformation relative dans les trois directions avec les facteurs λ_x, λ_y, λ_z, alors les dimensions du réseau déformé sont $L_x = \lambda_x L_{x0}$, $L_y = \lambda_y L_{y0}$, $L_z = \lambda_z L_{z0}$. La condition d'incompressibilité impose que :

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \qquad \textbf{Eq. 1-24}$$

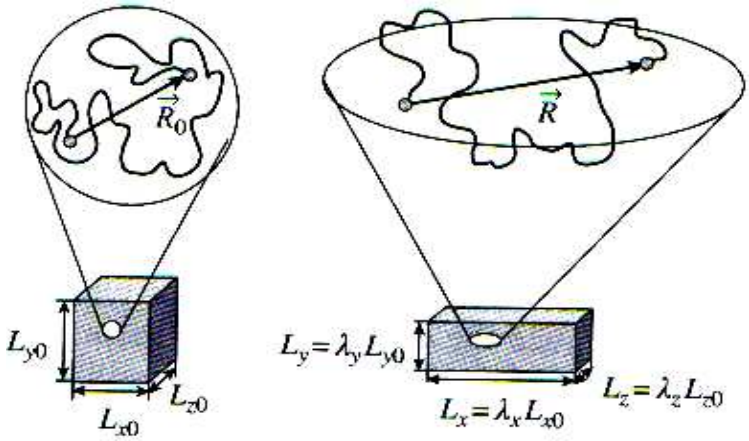


Figure 1-12. La déformation affine du réseau : les segments entre points de réticulation adoptent la déformation relative du réseau macroscopique (Rubinstein et al. [1])

Les segments du réseau sont composés de N monomères (et nous considérons qu'il y a *n* segments constituant le réseau). Ils ont une taille initiale représentée par le vecteur $\vec{R}_0$ bout à bout ayant des projections suivant les trois directions : R_{x0}, R_{y0}, et R_{z0}. Les projections du vecteur bout à bout après déformation sont :

$$R_x = \lambda_x R_{x0}, \quad R_y = \lambda_y R_{y0}, \quad R_z = \lambda_z R_{z0} \qquad \textbf{Eq. 1-25}$$

Le segment et le réseau sont dans le même espace des configurations. Pour estimer la différence d'énergie libre, il faut exprimer l'entropie de réseau avant et après déformation. Nous rappelons que l'entropie d'une chaîne idéale ayant N monomères de longueur b et un vecteur bout à bout $\vec{R}$, s'exprime par :

$$S_{\text{déformé}}(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2} k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N,0) = -\frac{3}{2} k \frac{R_x^{\,2} + R_y^{\,2} + R_z^{\,2}}{Nb^2} + S(N,0) \qquad \textbf{Eq. 1-26}$$

La différence d'entropie de la chaîne, $\Delta S_{\text{chaîne}} = S_{\text{déformé}}(N, \vec{R}) - S_{\text{initial}}(N, \vec{R}_0)$, entre son état initial et son état déformé s'écrit :

$$\Delta S_{\text{chaîne}} = -\frac{3}{2} k \frac{(\lambda_x^{\,2} - 1) R_{x0}^{\,2} + (\lambda_y^{\,2} - 1) R_{y0}^{\,2} + (\lambda_z^{\,2} - 1) R_{z0}^{\,2}}{Nb^2} \qquad \textbf{Eq. 1-27}$$

La différence d'entropie s'appliquant à tout le réseau est la somme de toutes les différences d'entropie des n segments du réseau :

$$\Delta S_{\text{réseau}} = -\frac{3}{2} \frac{k}{Nb^2} \left[\left(\lambda_x^{\,2} - 1\right) \sum_{i=1}^{n} (R_{x0})_i^2 + \left(\lambda_y^{\,2} - 1\right) \sum_{i=1}^{n} (R_{y0})_i^2 + \left(\lambda_z^{\,2} - 1\right) \sum_{i=1}^{n} (R_{z0})_i^2 \right] \qquad \textbf{Eq. 1-288}$$

Si le réseau est réticulé, formé par des chaînes se trouvant à leur état initial (cas d'un fondu), l'écart quadratique moyen des distances R_{x0}, R_{y0}, et R_{z0} s'exprime par :

$$\left\langle R_{x0}^2 \right\rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (R_{x0})_i^2 = \frac{Nb^2}{3} = \left\langle R_{y0}^2 \right\rangle = \left\langle R_{z0}^2 \right\rangle \qquad \textbf{Eq. 1-299}$$

La somme des carrés des composantes R_{x0}, R_{y0}, et R_{z0} s'écrit alors :

$$\sum_{i=1}^{n}(R_{x0})_i^2 = \sum_{i=1}^{n}(R_{y0})_i^2 = \sum_{i=1}^{n}(R_{z0})_i^2 = \frac{n}{3}Nb^2 \qquad \textbf{Eq. 1-30}$$

Eq. 1-27 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta S_{\text{réseau}} = -\frac{nk}{2}(\lambda_x{}^2 + \lambda_y{}^2 + \lambda_z{}^2 - 3) \qquad \textbf{Eq. 1-31}$$

En ignorant toute contribution enthalpique, l'énergie libre requise pour déformer un réseau $\Delta F_{\text{réseau}}$:

$$\Delta F_{\text{réseau}} = -T\Delta S_{\text{réseau}} = \frac{nkT}{2}(\lambda_x{}^2 + \lambda_y{}^2 + \lambda_z{}^2 - 3) \qquad \textbf{Eq. 1-32}$$

Dans le cas particulier d'une déformation uniaxiale : En considérant l'allongement $\lambda_x = L_x / L_{x0} = \lambda$ suivant la direction où s'effectue la déformation uniaxiale, et l'allongement suivant les deux autres directions ($\lambda_y = L_y / L_{y0} = \lambda_z = L_z / L_{z0} = \lambda'$), la condition d'incompressibilité s'écrit :

$$\lambda_x = \lambda \text{ et } \lambda_y = \lambda_z = \lambda' = 1/\sqrt{\lambda} \qquad \textbf{Eq. 1-33}$$

La force nécessaire pour déformer le réseau, appliquée dans une seule direction, dérive de $\Delta\mathcal{F}_{\text{réseau}}$:

$$f_x = \frac{\partial\Delta\mathcal{F}\text{réseau}}{\partial L_x} = \frac{1}{L_{x0}}\frac{\partial\Delta\mathcal{F}\text{réseau}}{\partial\lambda} = \frac{nkT}{L_{x0}}(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \qquad \textbf{Eq. 1-30}$$

L'importance de la section sur la force impose l'utilisation de la contrainte vraie σ_{vraie} qui est le rapport de la force f_x sur la section déformée L_xL_y (à distinguer de la contrainte nominale σ_{nominale} qui est le rapport de la force f_x sur la section initiale L_{y0} L_{z0}) :

$$\sigma_{\text{vraie}} = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \text{ et } \sigma_{\text{nominal}} = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \text{ avec } G = \frac{nkT}{V} = \frac{\rho RT}{M_c} \qquad \textbf{Eq. 1-31}$$

G est le module de cisaillement avec ρ la masse volumique du réseau et M_c est la masse molaire moyenne d'un segment du réseau, $M_c = M\,N_c$ (M est la masse d'un monomère et N_c est le nombre de monomères entre points de réticulation).

Nous pouvons mentionner un autre modèle que le réseau affine : **le réseau fantôme** qui considère que les points de réticulation subissent des fluctuations spatiales. Ce modèle prend en compte la fonctionnalité g correspondant au nombre de segments reliés à un point de réticulation. Ce paramètre sera utilisé comme facteur correctif dans **Eq. 1-31** :

$$\mathbf{G = \frac{\rho RT}{M_c}\left(1 - \frac{2}{g}\right)} \qquad \textbf{Eq. 1-32}$$

Dans le cas des très grandes fonctionnalités, les points de réticulation sont pratiquement fixes et le modèle redevient équivalent au modèle affine (en général, g = 4 où le module vaut la moitié de celui du modèle affine).

1.2.2.3 Chaînes efficaces

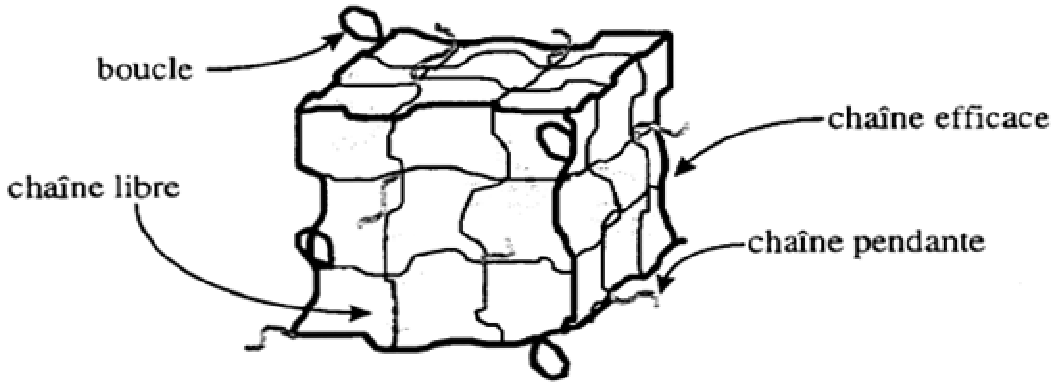


Figure 1-13. Représentation du réseau de chaîne et des différents défauts pouvant être obtenus après la vulcanisation.

Il est possible d'estimer la proportion de chaînes efficaces dans le réseau (c'est-à-dire des chaînes qui ne sont ni des chaînes pendantes ni des boucles -Figure 1-13-) : Si la masse initiale des chaînes est M_i, on montre que la densité de chaînes élastiquement actives s'exprime par :

$$N_{actives} = \frac{\rho N_A}{M_c}\left(1 - 2\frac{M_c}{M_i}\right) \qquad \textbf{Eq. 1-37}$$

et le module de cisaillement devient :

$$G = N_{actives}\, kT = \frac{\rho RT}{M_c}\left(1 - 2\frac{M_c}{M_i}\right) \qquad \textbf{Eq. 1-338}$$

Nous retrouvons l'expression classique du réseau affine (ou du réseau fantôme si M_c est remplacé par $gM_c/(g-2)$) dans le cas où Mi est très grande ($1/Mi \rightarrow 0$).

Les enchevêtrements (nœuds physiques temporaires générés entre les chaînes qui s'enchevêtrent) doivent aussi être pris en compte car ils peuvent contrôler le module du réseau lorsque les segments entre points de réticulation sont très longs (Figure 1-14).

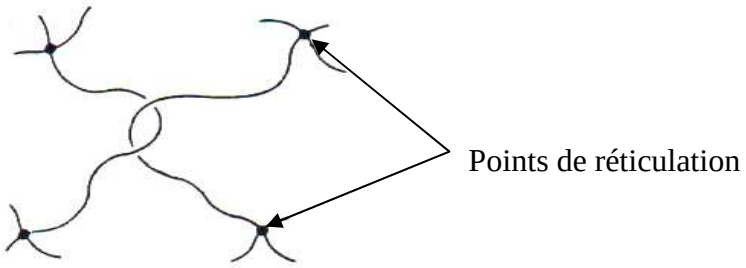


Figure 1-14. L'enchevêtrement entre segments (Treloar [3], Flory [6]).

Dans ce cas, le module de cisaillement est la somme de 2 contributions : l'une liée aux enchevêtrements, l'autre à la réticulation (ou au réseau) :

$$G \approx G_{réseau} + G_{enchevêtrements} \approx \rho RT\left(\frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_e}\right)$$

1-349

avec M_x, la masse molaire moyenne d'un segment entre points de réticulation ($M_x = M_c$ pour le modèle du réseau affine et $M_x = gM_c/(g-2)$ pour le modèle du réseau fantôme) et M_e, la masse molaire moyenne entre enchevêtrements. Le module est contrôlé par le réseau pour des masses M_X faibles ($G \cong G_{réseau}$ pour $M_x < M_e$) et par les enchevêtrements pour des M_X plus élevées ($G \cong G_{enchevêtrements}$ pour $M_x > M_e$). Le module devient presque indépendant de M_x dans la limite des très grands segments.

La Figure 1-15 est représentative pour un grand nombre d'élastomères et montre l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau liée au réseau réticulé. La pente à déformation nulle, E_0, est le module d'Young. Lorsque l'élastomère n'est pas réticulé, les macromolécules se désenchevêtrent les unes par rapport aux autres lors de la déformation.

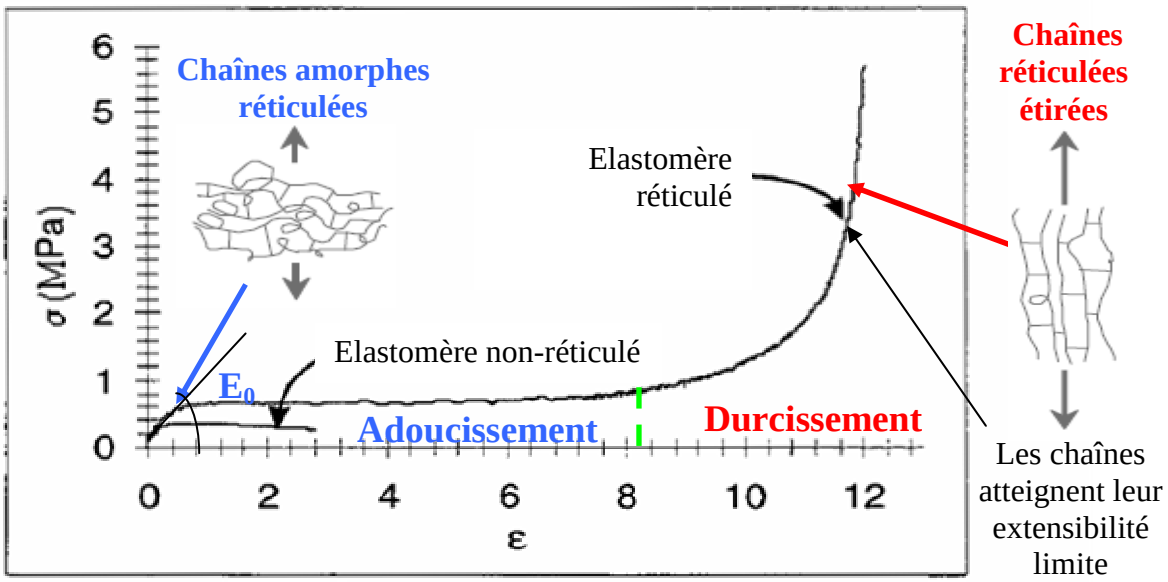


Figure 1-15. Comparaison des courbes contrainte-déformation (traction uniaxiale) entre un élastomère réticulé (peu de ponts « soufre ») et un élastomère non-réticulé.

En revanche, une fois le réseau formé, la mobilité des chaînes chimiquement liées est entravée. Il sera nécessaire de dépenser beaucoup d'énergie pour parvenir à rompre une telle structure, comme le montre la valeur très élevée de la contrainte à la rupture. Cette rupture ultime traduit la rupture des liaisons chimiques C-C des chaînes efficaces dans le réseau.

1.2.2.4 Modèle de Mooney-Rivlin

Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire au plus près le comportement mécanique d'un réseau de caoutchouc. Nous avons vu que le modèle du réseau affine ne permettait de bien décrire que les petites déformations. Dans le cas des grandes déformations, d'autres modèles ont du être proposés.

Un de ces modèles, qui est en général le plus mentionné, est celui de Mooney-Rivlin. Ce modèle prend comme point de départ les trois invariants de déformation I_1, I_2 et I_3 définis en fonction des carrés des élongations principales λ_x^2, λ_y^2, λ_z^2 (eux-mêmes définis à partir de la forme diagonalisée du tenseur de Cauchy-Green à droite, $\underline{\underline{C}}$) :

$$I_1 = \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 = \text{trace } \underline{\underline{C}}$$

$$I_2 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 + \lambda_y^2\lambda_z^2 + \lambda_z^2\lambda_x^2 = \frac{1}{2}\left[(\text{trace}(\underline{\underline{C}}))^2 - \text{trace}(\underline{\underline{C}}^2)\right] \qquad \textbf{Eq. 1-40}$$

$$I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = \text{dét}(\underline{\underline{C}})$$

L'énergie libre par unité de volume $\mathcal{F}/V$ s'exprime par la somme des puissances des trois invariants. Selon Mooney et Rivlin, l'expression de $\mathcal{F}/V$ s'écrit sous la forme :

$$\frac{\mathcal{F}}{V} = C_0 + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_3 - 1) + ... \qquad \textbf{Eq. 1-41}$$

Le terme en C_1 met en évidence les modèles classiques précédemment décrits, c'est-à-dire : $C_1(I_1\text{-}3) = C_1(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2\text{-}3)$ avec $C_1 = G/2$. Le terme en C_2 décrit les déviations par rapport aux modèles classiques. Quant au terme en C_3, si nous considérons le réseau comme étant incompressible, il ne change pas avec la déformation : $I_3 = \lambda_x^2 \lambda_y^2 \lambda_z^2 = 1$.

Dans le cas d'un matériau soumis à une déformation uniaxiale suivant x, les contraintes vraie et nominale s'écrivent sous la forme :

$$\sigma_{vraie} = \frac{1}{L_x L_y}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L_x} = \lambda \frac{\partial(\mathcal{F}/V)}{\partial \lambda} = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}\right)\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)$$

Eq. 1-42

$$\sigma_{nominale} = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}\right)\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

Si $C_2 = 0$, nous retrouvons les modèles du réseau affine.

Un autre paramètre important à définir est la contrainte réduite $\sigma_{réduite}$:

$$\sigma_{réduite} = \frac{\sigma_{vraie}}{\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}} = \frac{\sigma_{nominale}}{\lambda - \frac{1}{\lambda^2}} \qquad \textbf{Eq. 1-43}$$

La Figure 1-16, représentant la contrainte réduite en fonction de $1/\lambda$, montre les différences nettes entre les modèles que nous avons décrits.

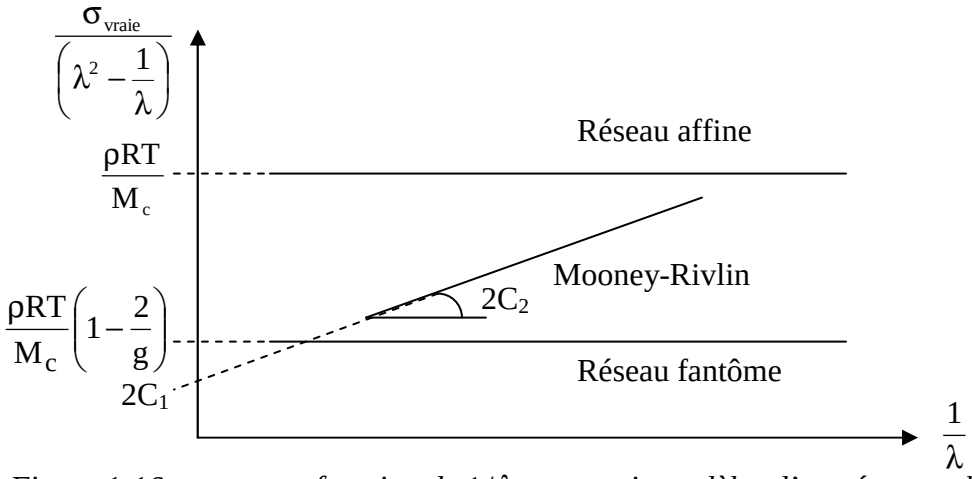


Figure 1-16. $\sigma_{réduite}$ *en fonction de* $1/\lambda$ *pour trois modèles d'un réseau polymère.*

Nous retiendrons que la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter leur module élastique, mais réduit leurs propriétés à la rupture au-delà d'un seuil (de plus en plus de segments courts entre points de réticulation vont atteindre très tôt leur extension limite, la rupture se produira donc plus tôt).

A même degré de réticulation, plus la longueur des ponts disulfure est importante, plus les mouvements entre les chaînes qu'ils relient sont facilités. Néanmoins, la longueur de ces ponts reste en général très inférieure à la distance entre points de réticulation. En fait, la littérature ne fait pas état d'une influence de cette longueur des ponts sur les propriétés mécaniques de l'élastomère si ce n'est une légère augmentation de la résistance à la rupture et à la déchirure.

1.2.2.5 Théorie du réseau non-gaussien

Comme il a été vu, l'approche gaussienne n'est plus valide lorsque les chaînes sont très étirées. Un certain nombre de théories ont été proposées pour modéliser le comportement mécanique des élastomères réticulés. Nous ne détaillerons pas la liste de ces théories qui est très vaste. Nous mentionnerons le modèle le plus simple du réseau non-gaussien : Le modèle à trois chaînes (Figure 1-17). Celui-ci est basé sur l'hypothèse, strictement valide pour les chaînes gaussiennes, que le réseau peut être remplacé par trois jeux indépendants de chaînes parallèles aux axes du système de coordonnées.

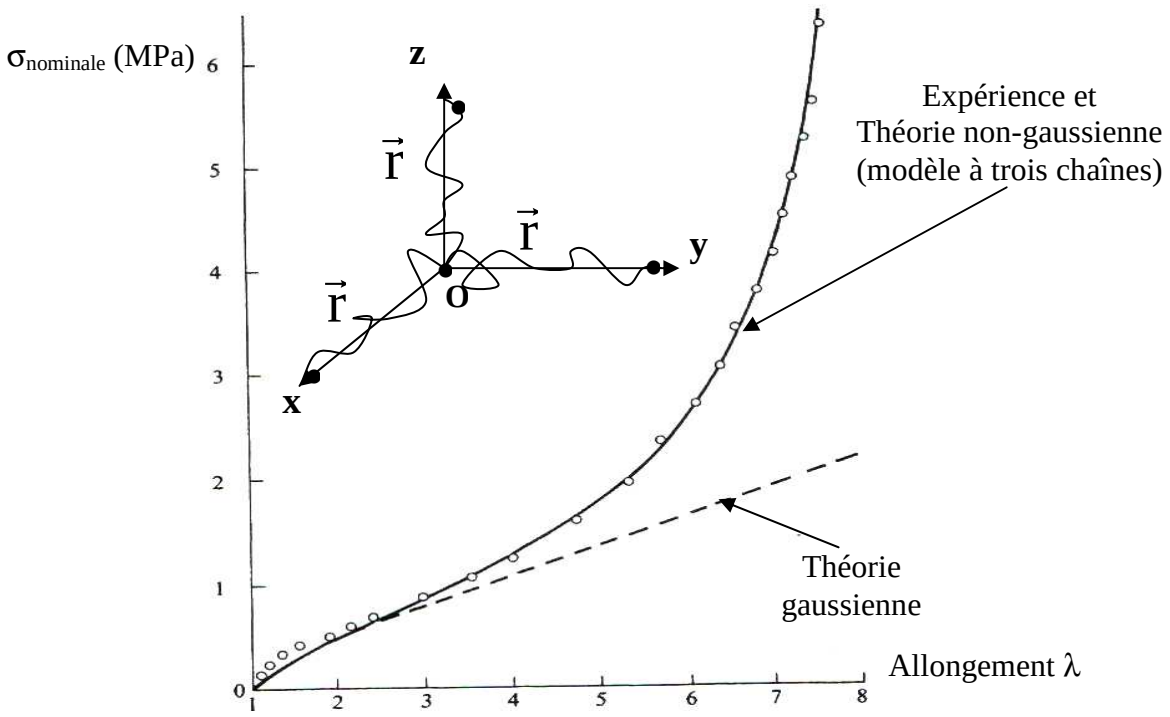


Figure 1-17. Représentation schématique du modèle à trois chaînes et superposition des courbes $\sigma_{nominale}$-λ *de l'expérience, du modèle gaussien et du modèle non-gaussien. Le modèle non-gaussien correspond au modèle à trois chaînes avec nkT = 0.273 MPa et N = 75.*

Par une suite de considérations géométriques, il a été démontré, par James et Guth [7], que l'expression mathématique de ce modèle pouvait s'exprimer, dans le cas d'une chaîne idéale, sous la forme :

$$\sigma_{nominale} = \frac{nkT}{3}\sqrt{N}\left\{\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}}\right) - \lambda^{-3/2}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda N}}\right)\right\} \qquad \textbf{Eq. 1-35}$$

Si nous considérons le premier terme du développement de $\mathcal{L}^{-1}(x)$, $\mathcal{L}^{-1}(x) \approx 3x$, nous retrouvons **Eq. 1-35**, en accord avec la théorie gaussienne.

Le modèle à 3 chaînes fait partie d'une longue liste d'approches qui n'utilisent pas toutes la théorie non-gaussienne pour tenter de modéliser le comportement du caoutchouc. Bien que détailler tous ces modèles ne soit pas d'un grand intérêt, il est toutefois intéressant de voir leur classement suivant l'approche qu'ils utilisent.

1.2.2.6 Modèles constitutifs

Les grandes déformations des caoutchoucs ne permettent plus de faire l'hypothèse des petits déplacements qui est réalisée pour les matériaux classiques.

Le comportement des élastomères est régi par une fonction « densité d'énergie de déformation » W. Ce travail, mis en jeu pour aller d'un état de déformation à un autre, ne dépend pas du chemin suivi. Les caoutchoucs peuvent alors être qualifiés d'hyperélastiques (ou élastiques de Green).

Les lois de comportement, qui ont été proposées durant ces 40 dernières années, sont régies par cette fonction W dont l'expression permet de rendre compte de tout ou partie des caractéristiques élastiques du caoutchouc. Le détail mathématique de chacun de ces modèles ne sera pas décrit. Il s'agira de les classer suivant les démarches qu'ils utilisent pour décrire le comportement mécanique des caoutchoucs. Les modèles hyperélastiques sont classés [8, 9] suivant 3 types de formulations :

- Le premier type est issu de développements mathématiques de W tels que les séries de Rivlin [10] ou les exposants réels d'Ogden [11]. Ils sont considérés comme des **modèles phénoménologiques**. Les paramètres du matériau sont en général difficiles à déterminer et de tels modèles peuvent mener à des erreurs s'ils sont utilisés en dehors du domaine de déformation pour lesquels les paramètres ont été ajustés. Nous pouvons citer entre autre le modèle de Mooney, celui de Mooney-Rivlin [10,12], le modèle d'Ogden-Swanson [11,13], …

- Le second type de modèles, utilisé entre autres par Rivlin et Saunders[14], et Hart-Smith[15], cherche à déterminer directement **les fonctions matérielles** $\partial W/\partial I_1$ **et** $\partial W/\partial I_2$ en utilisant les données expérimentales. Ce groupe comprend le modèle de Rivlin et Saunders [14], de Gent et Thomas [16], de Valanis et Landel [17], de Yeoh et Fleming [18], …

- Le troisième type correspond aux modèles qui ont été développés par **une approche physique**. De tels modèles sont basés à la fois sur la physique de réseaux de chaînes polymères et sur des méthodes statistiques. Cette approche mène à différentes fonctions W dépendant des phénomènes microscopiques qui ont lieu. Dans la plupart des cas, leur formulation mathématique est assez compliquée. Ils comprennent le modèle Neo-Hookeen [19] (équation constitutive la plus simple pour les caoutchoucs), le modèle à 3 chaînes, celui de Isihara [20], la théorie du réseau de chaîne réel [21] ; mais aussi les modèles de Vilgis-Edwards [22] et de Rubinstein-Panyukov [23] qui font intervenir les enchevêtrements, le taux de réticulation, l'extensibilité limite, l'hystérèse, les charges.

La plupart de ces modèles permettent de décrire le comportement de la matrice élastomère pour de grandes déformations. Par contre, dans le cas de matrices renforcées, la plupart des modèles présentés peuvent perdre leur signification physique voire ne plus s'appliquer du tout.

1.2.2.7 Viscoélasticité et Autoéchauffement des élastomères

Lorsqu'un réseau élastomère est sollicité, il n'atteint pas instantanément son état d'équilibre thermodynamique. Le temps requis pour l'obtention de cet équilibre dépend de la Tg (Température de transition vitreuse) du matériau et de la vitesse de sollicitation. En effet, les élastomères sont dits viscoélastiques, c'est-à-dire que ce sont des matériaux déformables dont le comportement est intermédiaire entre celui du solide élastique et celui du liquide visqueux.

Il est possible de caractériser les propriétés viscoélastiques d'un élastomère en mesurant sa réponse à une sollicitation dynamique (DMA, « Dynamic Mechanical Analysis »). Si nous appliquons, à une température T, une déformation sinusoïdale de faible amplitude γ et de fréquence f, en cisaillement (ou traction), nous obtenons les modules de conservation G' et de perte G'' (caractérisant la dissipation visqueuse) déduits du module complexe G* et vérifiant :

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{et} \quad \tan\delta = \frac{G''}{G'} \text{ : le facteur de perte} \qquad \textbf{Eq. 1-365}$$

Ces relations sont dues au déphasage entre la contrainte mesurée et la déformation appliquée.

Nous pouvons ainsi obtenir G', G'' et tanδ en fonction de la déformation γ, de la fréquence f et de la température T (la Figure 1-18 correspond au cas d'un élastomère réticulé, peu chargé).

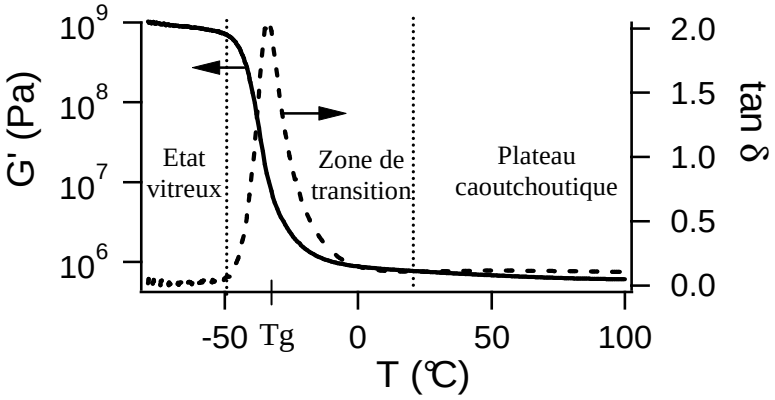


Figure 1-18. Evolution de G' et tanδ en fonction de T (élastomère réticulé peu chargé).

Il y a autre un aspect important des élastomères qui doit être mentionné : leurs propriétés **thermo-mécaniques**. En effet, lorsqu'un réseau est sollicité par des grandes déformations dynamiques, il subit un **auto-échauffement**, qui est lié à la friction entre les chaînes. L'**hystérèse**, cette différence de comportement entre la charge et la décharge, attribuée aux élastomères, provoque une dissipation d'énergie dans le matériau qui se transforme en chaleur. Cet auto-échauffement est par ailleurs intensifié dans le cas d'un élastomère renforcé.

A RETENIR

Cette partie a été l'occasion d'étudier l'origine entropique de l'élasticité caoutchoutique. Elle a aussi permis de présenter des modèles moléculaires et empiriques utilisés pour décrire le comportement du caoutchouc. La plupart de ces modèles supposent la validité de la théorie gaussienne et se corrèlent aux données expérimentales aux petites déformations. Aux grandes déformations, cette théorie n'est plus valide et impose l'utilisation d'autres modèles basés sur une approche « non-gaussienne ». Nous avons également présenté l'élastomère de l'étude, sa structure, sa synthèse, le procédé de vulcanisation, ainsi que les méthodes de mesures viscoélastiques.

Il s'agit maintenant de s'intéresser aux effets mécaniques apportés par l'ajout de particules renforçantes (ou charges) dans le réseau réticulé.

1.3 RENFORCEMENT PAR LE NOIR DE CARBONE

Le renforcement d'élastomères [2] par des particules renforçantes a été beaucoup étudié dans le passé, en particulier dans les années 60 et 70. La première raison est le changement drastique des propriétés mécaniques qu'il induit. L'autre raison réside dans le mystère du mécanisme de renforcement qui a fasciné plusieurs scientifiques et qui n'est toujours pas entièrement compris aujourd'hui. Il est nécessaire de définir précisément ce qu'est le « renforcement », parce que ce mot couvre différentes significations suivant qu'il est appliqué aux thermoplastiques ou aux élastomères …

La confusion est principalement due au fait que le renforcement qualifie une augmentation des propriétés mécaniques, mais ce qui s'entend par mécanique est très différent suivant la matrice et les applications considérées. Pour les plastiques, le renforcement résulte principalement en une augmentation de la résistance aux chocs si possible sans diminution du module et sans diminution de la déformation à la rupture. Une augmentation du module et de la dureté s'accompagne presque invariablement d'une diminution de la déformation à la rupture et de l'aptitude à la déformation plastique.

La situation est très différente pour les élastomères : l'utilisation des particules renforçantes induit une augmentation simultanée du module et de la déformation à la rupture. L'augmentation de ces deux propriétés antagonistes caractérise le renforcement élastomère. Ce paradoxe explique la capacité des élastomères renforcés à atteindre des propriétés mécaniques uniques et justifie leur succès dans les différents champs technologiques. Pour comprendre l'impact de l'ajout du noir de carbone dans le réseau, voici une représentation σ-ε suite à une traction uniaxiale (Figure 1-19) :

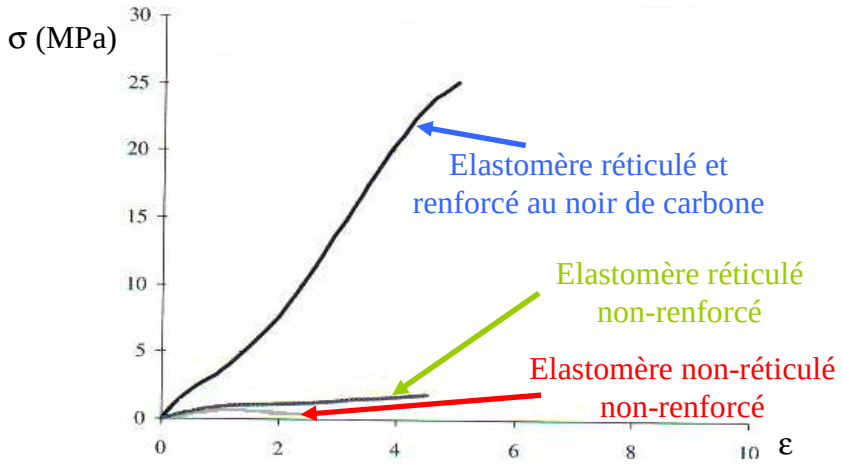


Figure 1-19. Courbes contrainte-déformation (traction uniaxiale) d'un élastomère suivant s'il est réticulé (grand nombre de ponts « soufre ») ou réticulé et renforcé par le noir de carbone [2].

1.3.1 Fabrication et la classification du noir de carbone

Le noir de carbone est du carbone élémentaire sous forme de poudres très fortement dispersées qui sont produites par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur. Divers procédés industriels produisent plusieurs types de noir de carbone, dont le noir d'acétylène, le noir tunnel, le noir de fourneau, le noir de lampe et le noir thermique. Le diamètre moyen des particules de noirs de carbone se situe entre 10 nm et 40 nm, tandis que celui des agrégats

varie de 100 à 800 nm. La teneur en carbone élémentaire de la plupart des noirs de carbone se situe entre 97 et 99 %. Ils peuvent aussi contenir des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre liés chimiquement. L'oxygène est lié à leur surface, surtout sous forme de groupes fonctionnels acides ou basiques. Une nomenclature a été prévue pour classer les particules de noir de carbone suivant la taille de la particule primaire et suivant l'influence de la charge sur le processus de vulcanisation. Nous ne détaillerons pas d'avantage l'aspect concernant la nomenclature des charges.

Dans le cadre de notre étude, un seul type de noir de carbone a été utilisé. Il s'agit de **particules HAF** (High Abrasive Furnace) dont **le diamètre de la particule primaire est de 30nm** (Figure 1-20).

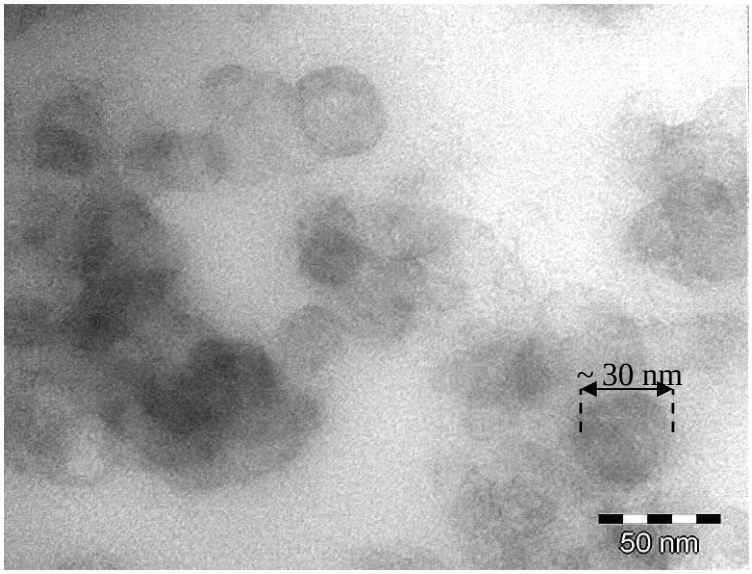


Figure 1-20. Cliché MET de la section d'un des mélanges étudiés (Remerciements à A.-V. Ruzette, laboratoire MMC, ESPCI).

1.3.2 Différentes propriétés du noir de carbone

La grande majorité des études faites sur le noir de carbone visait à augmenter la force et la qualité du renforcement. Donc, les modifications chimiques qui ont été testées sont fortement liées aux différentes théories envisagées concernant le renforcement.

Dans les années 60, l'interaction noir de carbone-élastomère était considérée comme le résultat de liaisons chimiques [24, 25] entre les fonctions de surface acides et les moisissures alcalines du caoutchouc naturel [26]. Donc, plusieurs études ont été menées pour augmenter l'activité du noir de carbone par oxydation de surface [27] : l'oxygène à haute température, H_2O_2, l'ozone, l'acide nitrique. Au début des années 70, Dannenberg proposa le mécanisme de « **glissement moléculaire** » [28] et la fabrication se tourna vers le greffage chimique des chaînes polymère à la surface du noir de carbone [29]. Plus récemment, le besoin d'avoir des élastomères à faible hystérèse a réactivé l'étude des modifications chimiques.

Il est important de s'intéresser aux caractérisations morphologique et physico-chimique des charges car elles définissent directement leur capacité de renforcement.

1.3.2.1 Caractérisation morphologique du noir de carbone

L'actuelle morphologie du noir de carbone est restée inconnue pendant des décennies, même s'il était communément utilisé dans l'industrie du caoutchouc. Ceci est dû à la très petite taille des objets le constituant (Figure 1-21); ils sont plus petits que 100 nm et peuvent être observés clairement uniquement par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Ces objets primaires peuvent s'agréger pour former des structures fractales.

- Comme le montrent les clichés en MET, les particules de noir de carbone apparaissent connectées, branchées sous forme d'agrégats de sphères [30]. Les agrégats (Figure 1-21) constituent l'unité de noir de carbone la plus dispersable et sont virtuellement incassables dans des conditions d'utilisation standard ; les agrégats doivent donc être considérés comme des **objets renforçants**.

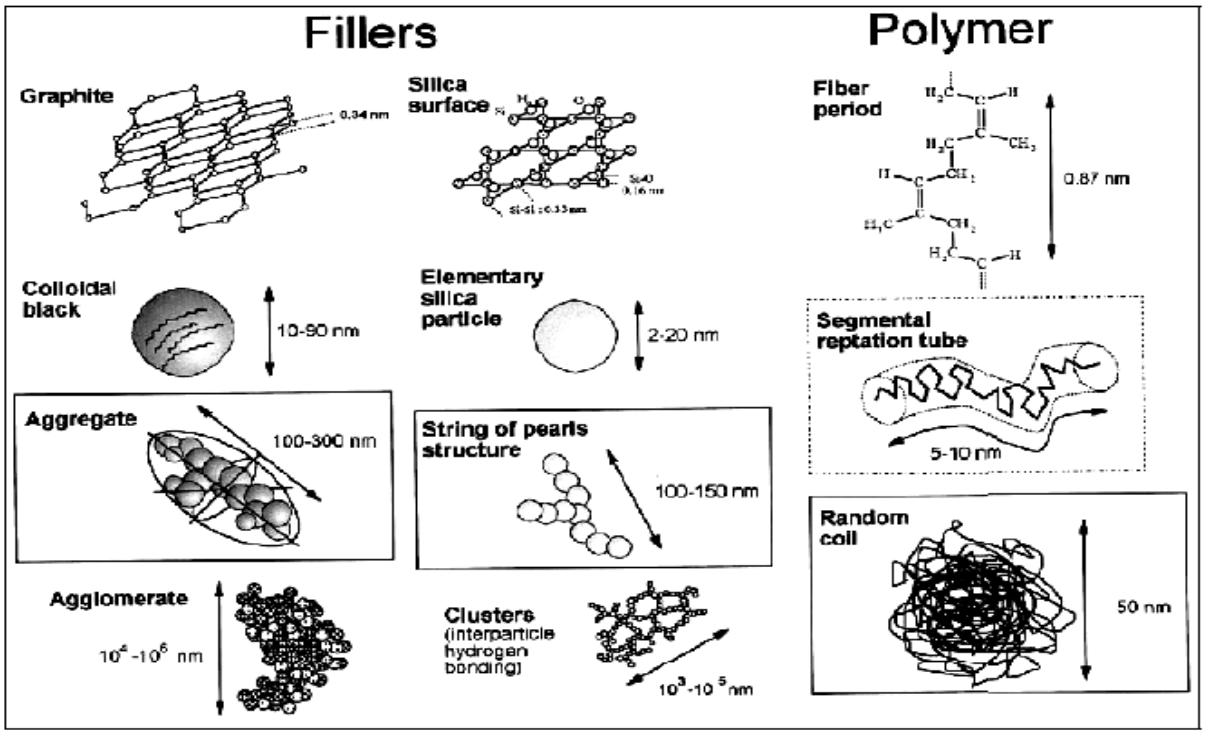


Figure 1-21. Différentes échelles de particules dans les élastomères (Leblanc [31] et Thomine [32]).

La structure branchée des agrégats les rend très volumineux et leur volume effectif est beaucoup plus important que celui du noir de carbone lui-même. Cette observation est très importante car le volume effectif de l'agrégat sera son volume dans le mélange et définira quelle partie du caoutchouc peut être déformée ou non.

Même si elles sont en général appelées « particules primaires », les sphères qui constituent l'agrégat fusionnent partiellement entre elles et ne peuvent avoir un rôle individuel. Quoi qu'il en soit, leur taille est d'une grande importance car elle définit la surface où se créent les interactions entre le noir de carbone et la phase élastomérique. La distribution de la taille des particules primaires a été observée au MET, mais l'aire de surface du noir de carbone est en général obtenue par des méthodes d'adsorption. A un fort grossissement, il est possible d'observer directement la structure interne des particules primaires. Elles sont constituées d'un chevauchement de couches graphitées qui présentent localement une structure quasi-cristalline avec une distance intercouche approximative de 0,35 nm.

- STM, AFM : La microscopie à effet tunnel [33-35] a été utilisée pour caractériser le noir de carbone. Comme il a été suggéré par le MET, la morphologie de la particule primaire consiste en un chevauchement de feuille graphitées (comme la peau d'un oignon), (Figure 1-22).

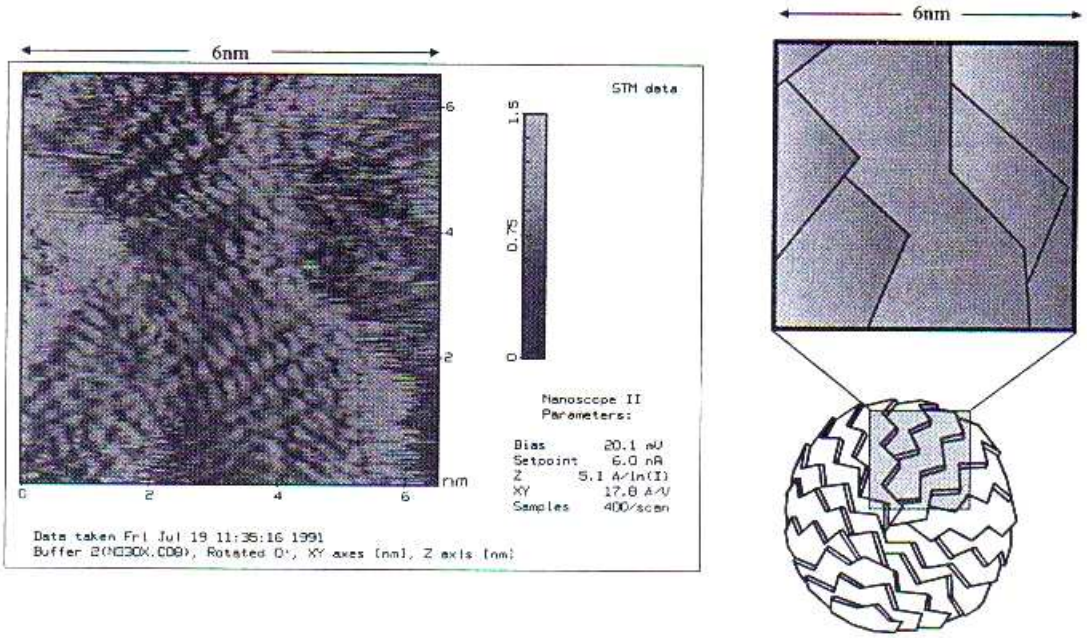


Figure 1-22. Observation STM de la surface du noir de carbone à une résolution atomique.

Les surfaces du noir de carbone apparaissent ordonnées de manière surprenante, et les bords graphités devraient être identifiés avec des zones chimiquement réactives qui étaient précédemment assignées à des zones « amorphes ». La microscopie à force atomique (AFM) a aussi été utilisée pour la caractérisation tridimensionnelle des agrégats [36].

- Différentes techniques d'étude de l'adsorption du noir de carbone ont été utilisées telles que la BET (technique d'adsorption de gaz à la surface d'un solide, son nom contient les initiales de ses développeurs : Brunauer, Emmett, Teller), la CTAB (technique d'adsorption de cetyl trimethylammonium bromide) et l'adsorption d'iode. Elles ont permis de quantifier l'énergie de surface du noir de carbone.

Les différentes méthodes de caractérisation qui viennent d'être citées ont permis de déterminer les paramètres physico-chimiques indispensables pour apporter une compréhension au comportement mécanique du matériau.

1.3.2.2 Physico-chimie du noir de carbone

Comparée à la morphologie, la chimie du renfort a été très peu étudiée, ceci d'une part parce qu'il est difficile de faire de telles caractérisations, et d'autre part parce que depuis les années 70, le renforcement était considéré comme une interaction physique entre l'élastomère et les particules de renfort. Donc, les caractérisations chimiques du noir de carbone datent principalement des années 60. Le renforcement des élastomères par le noir de carbone est considéré, depuis les années 70, comme la conséquence de l'adsorption des chaînes polymériques sur sa surface. La connaissance de **l'énergie de surface du noir de carbone** est donc de première importance pour comprendre comment les chaînes se séparent ou se désorbent des charges lors de la fracture. Pourtant, très peu d'études sur le sujet ont été publiées.

La chromatographie de phase inverse (IGC) est une des techniques permettant de caractériser l'énergie de surface du noir de carbone. Cette méthode peut être utilisée suivant deux modes très différents : la dilution « infinie » (délivre des informations concernant l'énergie de surface du solide étudié) ou la dilution « finie » (donne accès aux isothermes de désorption des molécules sondes employées). D'après la dilution « infinie », l'énergie de surface croît avec l'aire de surface du noir de carbone. L'énergie de surface obtenue peut atteindre **300-500 mJ/m²**, ce qui est une valeur réaliste des surfaces carbonées. Pour ce qui est de la dilution « finie », celle-ci est beaucoup plus performante que la précédente car elle permettrait d'obtenir la distribution complète des sites énergétiques du noir de carbone [33, 37]. En utilisant cette technique, les particules primaires présentent approximativement la même distribution d'énergie de surface (elles différent seulement par le nombre de sites d'adsorption). La distribution des sites énergétiques est particulièrement large, avec **des sites de haute (~100 mJ/m²) et basse énergie (~10 mJ/m²)**.

Concernant la chimie de surface du noir de carbone, il peut y avoir des impuretés organiques et minérales [38] (dues au procédé de fabrication). Mais aussi des fonctions oxygénées qui furent observées au début des années 50 et complètement caractérisées par H. P. Boehm dans les années 60 [39]. La caractérisation des fonctions à la surface des particules consiste à mettre une certaine quantité de charges en solution dans des bases qui vont générer des forces différentes sur la surface des particules : $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH dans l'eau, et EtONa dans l'éthanol. Ainsi, le noir de carbone est filtré et le nombre de groupes acides réactifs est obtenu en titrant les bases restantes (Figure 1-23).

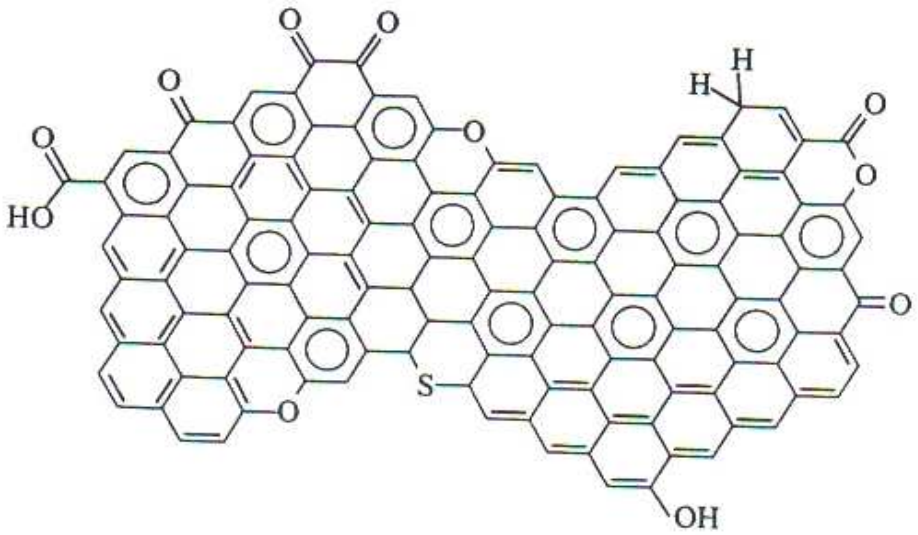


Figure 1-23. Fonctions chimiques à la surface du noir de carbone (Bueche [25]).

Cette observation laisse penser que des groupes acides sur les particules de noir de carbone sont produits par oxydation de surface lors de la fabrication. La Figure 1-23 montre aussi la présence de **doubles liaisons C=C à la surface des particules**. Toutes les études chimiques faites dans le passé sur le noir de carbone se sont focalisées sur des impuretés chimiques ou sur des fonctions produites par l'oxydation de sa surface, et non sur sa propre réactivité de surface.

Aujourd'hui, ces particules ne peuvent être considérées comme ayant une surface chimiquement inerte. Leur réaction avec l'iode ou l'oxygène démontre la présence d'un grand nombre de doubles liaisons réactives à leur surface.

1.3.3 Effet du renforcement sur les propriétés mécaniques

1.3.3.1 Relation de Guth-Gold

Les théories du renforcement reposent sur le **concept de l'effet hydrodynamique des charges** tel qu'il a été défini par Einstein [40] (1906). Le modèle est développé pour des charges rigides sphériques, incompressibles, isolées, entièrement mouillables, et dispersées dans un milieu continu de viscosité constante η_0. Il conduit à une expression de la viscosité du mélange en fonction de la fraction volumique de charge ϕ :

$$\eta = \eta_0 (1+2,5\phi) \qquad \textbf{Eq. 1-376}$$

Smallwood [41] y remplaça la viscosité par le module d'Young. En fait, cette équation du premier ordre ne tient pas compte des interactions entre les charges, ce qui a amené Guth et Gold [42] à proposer une relation améliorée :

$$E = E_0(1 + 2,5\phi + 14,1\ \phi^2) \qquad \textbf{Eq. 1-387}$$

Cependant, cette équation ne se vérifie que dans le cas de particules sphériques, pour des quantités de charges inférieures à 30% en poids et dont la taille moyenne est supérieure à 0,5µm. Guth [43] proposa alors d'introduire un facteur de forme f (rapport des axes d'une ellipse enveloppe d'un agrégat moyen - par exemple f vaut 1 pour une enveloppe sphérique -) et de formuler l'équation ainsi :

$$E = E_0(1 + 0.67\ f\phi + 1.62\ f^2\ \phi^2) \qquad \textbf{Eq. 1-398}$$

Il existe une autre contribution à prendre en compte dans l'étude du renforcement ; elle provient des **liaisons physiques ou chimiques qui peuvent s'établir entre l'élastomère et la charge**. Ces liaisons peuvent résulter de divers mécanismes : **une adsorption physique, une chimisorption ou une réaction entre les radicaux libres des chaînes de macromolécules rompues**.

Dans un mélange élastomère/noir de carbone, une partie de la matrice élastomère (~ 30%, suivant la surface des charges) est dite « **liée** » aux particules. **Les interactions charge-matrice responsables de ce phénomène sont essentiellement des liaisons physiques** [44], et sont en grande partie responsables du renforcement créé par le noir de carbone.

D'un point de vue général, les liaisons charge-matrice agissent comme des nœuds de réseau (Figure 1-24), une augmentation du taux de réticulation effectif est constatée. Ces interactions charge-matrice, et la notion même de renforcement, dépendent de 3 facteurs qui ont été précédemment discutés : la surface spécifique (150m²/g pour le noir de carbone), l'activité chimique et la structure géométrique.

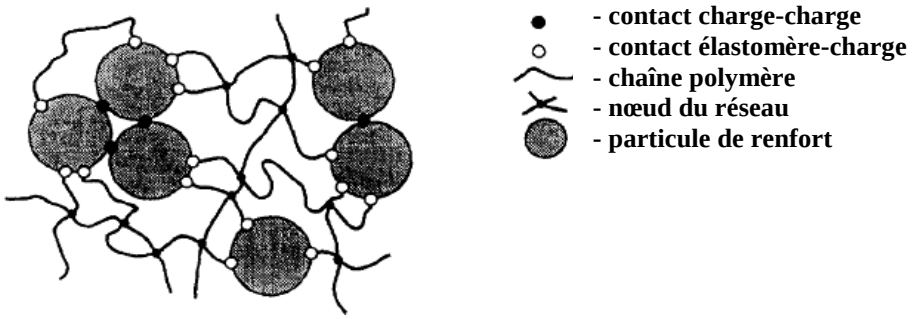


Figure 1-24. Microstructure du réseau élastomère chargé par Kaliske et Rothert [45].

1.3.3.2 Occlusion élastomère

L'interaction élastomère-charge est très difficile à estimer. D'un autre côté, il est beaucoup plus facile de prendre en compte le volume actuel d'agrégat dans le mélange. Et il a été proposé d'utiliser une fraction de volume corrigée ϕ_c qui intègre l'influence de la structure de la charge représentée par des mesures d'adsorption DBP (adsorption de Dibutylphtalate) :

$$\phi_c = \phi/2\left[1+(1+0{,}02139.\mathrm{DBP})/1{,}46\right] \qquad \textbf{Eq. 1-409}$$

Ce paramètre est utilisé pour estimer le module de cisaillement G' par l'équation de Guth-Gold [46] (G_0 est le module du réseau non chargé):

$$G' = G_0 \,.\, (1+ 2{,}5 \,.\, \phi_c + 14{,}1 \,.\, \phi_c^2) \qquad \textbf{Eq. 1-50}$$

Cette partie du polymère qui ne sera pas déformée est du « **caoutchouc occlus** » (Figure 1-25) [47, 48]. Néanmoins, le caoutchouc occlus ne doit pas être confondu avec la partie de polymère dont la mobilité est changée par l'adsorption (élastomère lié). Le caoutchouc occlus est piégé dans des sites d'agrégats et il représente seulement une partie du volume élastomère dont le mouvement est ralenti.

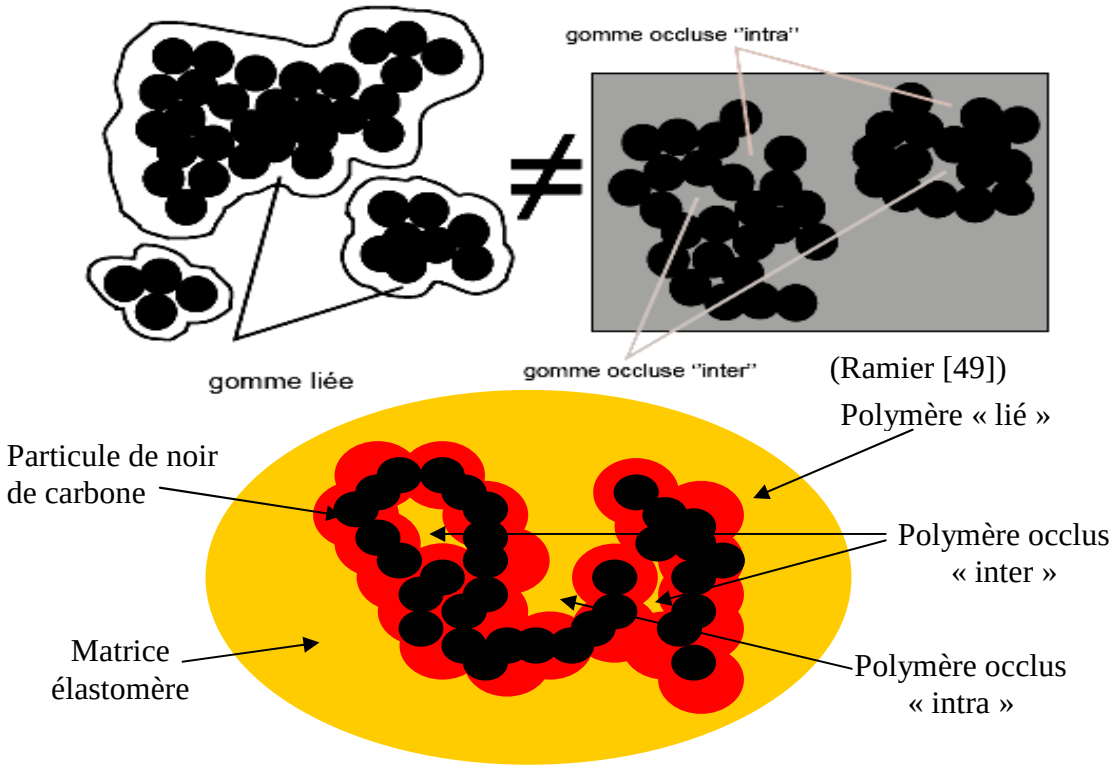


Figure 1-25. Schéma permettant la différenciation entre l'occlusion d'élastomère et le réseau de charges (polymère lié).

1.3.3.3 Réseau de charges

En général, les chaînes élastomériques se trouvant à proximité d'une particule de noir de carbone sont fortement adsorbées à sa surface. Il s'agit du **polymère lié** (Figure 1-25). Cette adsorption, même si elle est limitée à de petites parts de chaînes élastomériques appelées « trains » (couche élastomérique particulière entourant la charge), ralentit considérablement leur mobilité [50]. Pour simplifier, il peut être considéré que les « trains » ont une Tg plus grande que celle de la matrice [51].

Il est clair que les chaînes de l'élastomère renforcé ne participeront pas de la même façon à la sollicitation macroscopique. C'est ce qui complique la compréhension du comportement global : suivant que la chaîne élastomère sera loin d'une particule de renfort, ou entre deux points de réticulation, qu'elle soit une boucle, une chaîne pendante ou un segment du réseau, qu'elle forme un pont entre deux particules de noir de carbone, elle subira une déformation qui n'aura rien à voir avec ses chaînes voisines (séparées d'une distance interagrégat).

Il existe des phénomènes mécaniques très importants à décrire dans le cas des élastomères chargés :

- Un phénomène se produisant pour des déformations nominales inférieures à 100 %, qui est révélateur d'un comportement fortement **non-linéaire** : **l'effet Payne**.

- Un phénomène d'**adoucissement de contrainte** aux grandes déformations apparaissant lors d'essais cyclés : **l'effet Mullins**.

- Si nous appliquons au mélange chargé une sollicitation cyclique, la courbe σ-ε lors de la charge (déformation croissante) ne se superposera pas à celle de la décharge (déformation décroissante). Cette non superposition est l'**hystérèse**, liée aux **propriétés viscoélastiques**.

Dans ce qui suit, une description plus détaillée de l'effet Payne et de l'effet Mullins sera proposée. Mais, avant cela, il faut comprendre les mécanismes se produisant lors d'une simple traction uniaxiale

1.3.3.4 Comportement en traction uniaxiale

Un exemple de courbe contrainte-déformation a été obtenu, en traction uniaxiale, pour l'un de nos mélanges dans la Figure 1-26 (A partir de maintenant, lorsque nous représenterons des courbes σ-ε, si nous ne l'explicitons pas, il s'agira des courbes de $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{nominale}}$).

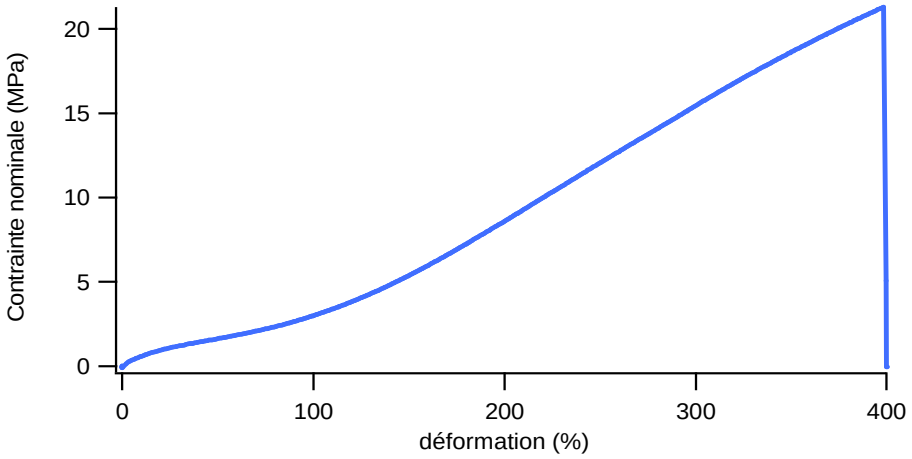


Figure 1-26. Traction uniaxiale d'un élastomère chargé : courbe contrainte-déformation.

Le **paradoxe du renforcement** par du noir de carbone est qu'il y a une **augmentation simultanée du module** (aux petites déformations) **et de l'élongation à la rupture**. Ce fait est clairement illustré par la Figure 1-19.

L'augmentation du module est la conséquence logique de **l'amplification de déformation** due au remplacement d'une partie de la phase élastomérique déformable par des renforts rigides : pour une déformation macroscopique ε, la déformation locale des ponts de chaînes entre renforts est plus importante. L'amplification de déformation devrait aussi induire une diminution de la déformation à rupture, ce qui n'est pas observé : là est le paradoxe. Il y a des zones dans l'échantillon où la distance interagrégat est petite, donc où les chaînes entre particules subissent des déformations importantes et peuvent atteindre leur extensibilité maximale Nb plus tôt que leurs voisines (puis rompre). L'échantillon devrait donc rompre relativement tôt suite à la rupture d'un grand nombre de petits segments entre particules de renfort étirés à leur maximum. Or, ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement pour un simple test de traction. Il y a donc un autre phénomène capable de palier ce paradoxe : celui où le noir de carbone autorise un partage coopératif de la contrainte localement.

Au début des années 60, Bueche fut le premier à considérer le noir de carbone comme une partie du réseau polyfonctionnel [24,25]. Dans son modèle, les particules sont chimiquement liés par des chaînes (Figure 1-27) et constituent ce que Medalia et Kraus décrivent comme un « réseau géant de points de jonction multifonctionnel » [2].

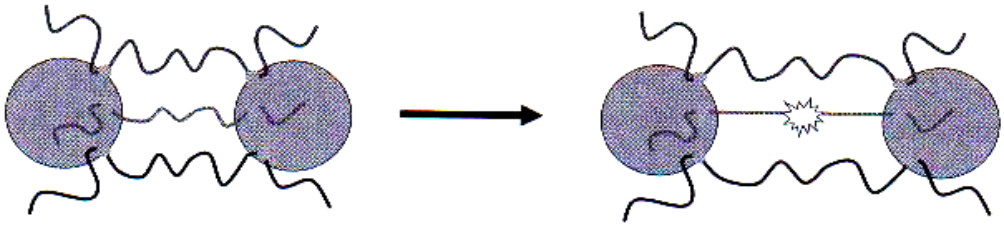


Figure 1-27. La vision de Bueche [2].

Même si le modèle de Bueche essayait de donner une origine moléculaire au renforcement, il est difficile de penser qu'une large partie de la contrainte soit partagée par d'autres ponts élastomériques. De plus, le modèle de Bueche suppose la liaison chimique entre chaînes, ce qui n'est pas conforme à la réalité.

A la fin des années 60, Dannenberg relança l'étude de la compréhension du renforcement en proposant le modèle du « **glissement moléculaire** », ou de **démouillage** [28, 52]. Il suggéra que l'interaction entre la matrice élastomère et les charges était causée par l'**adsorption** et non par des liaisons chimiques. Grâce à sa faible énergie et à sa réversibilité, l'adsorption permet aux contacts élastomère-charge de changer continuellement.

L'augmentation de la déformation produit l'étirement puis le détachement des chaînes les plus courtes des particules de renfort; ainsi le nombre de chaînes pontantes diminue. Les chaînes pontantes restantes subissent une force croissante qui produit un détachement massif et la rupture macroscopique (Figure 1-28). Suite à l'étude du matériau en traction uniaxiale, il s'agit, maintenant, d'étudier les phénomènes apparaissant lors d'essais cyclés aux petites et aux grandes déformations.

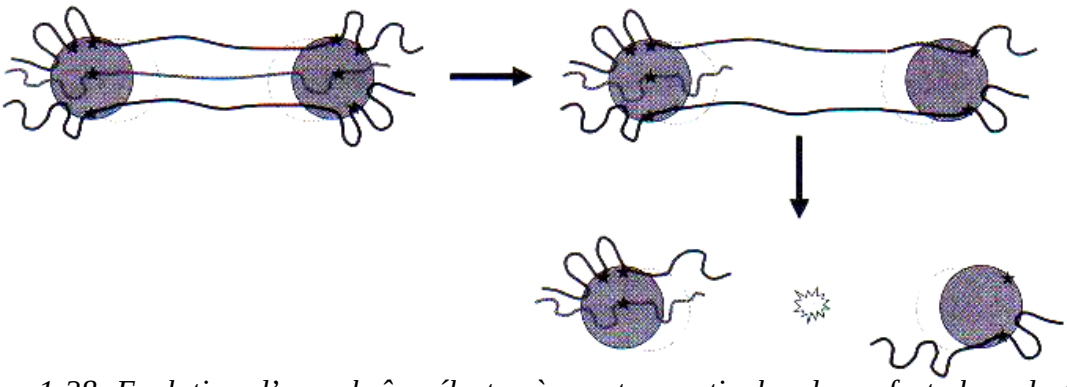


Figure 1-28. Evolution d'une chaîne élastomère entre particules de renforts lors du test de traction (Vision de Dannenberg) [2].

1.3.3.5 Propriétés aux petites déformations : Effet Payne

Dans le domaine de déformations nominales inférieures à 100%, la matrice élastomère seule montre un comportement linéaire. L'introduction de charges conduit à une non-linéarité. Ce phénomène, appelé **effet Payne**, a d'abord été étudié par le chercheur du même nom Payne [53,54] puis clarifié par les travaux de Medalia. Il est généralement attribué à la réorganisation du réseau de charges dans la matrice élastomère [55].

Cet effet est observable par le biais de mesures viscoélastiques, ou DMA. Nous rappelons que, par le biais de mesures viscoélastiques, c'est-à-dire après l'application d'une déformation sinusoïdale de faible amplitude au matériau, nous pouvons obtenir les modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la déformation de cisaillement sinusoïdale γ (Figure 1-29).

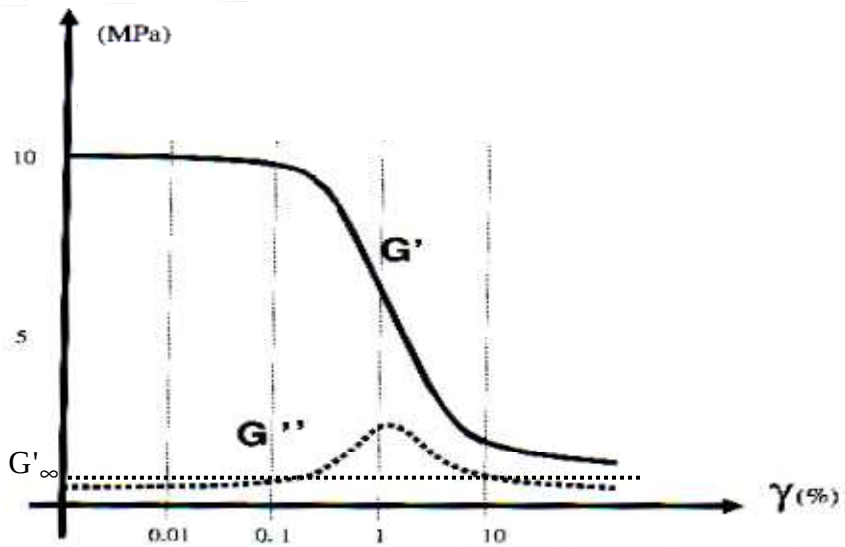


Figure 1-29. Illustration schématique de la variation de G' et G'' en fonction de γ(%) [2].

Aux faibles déformations, la Figure 1-29 montre un plateau correspondant au module dans le plateau caoutchoutique. La valeur du module décroît avec la déformation jusqu'à une valeur G'_{∞} où il se stabilise. Cette évolution de G' est en générale décrite, dans le cas des élastomères réticulés renforcés, comme étant l' « effet Payne ». Ce changement de G' correspond à une importante variation de G'' qui passe par un maximum. Payne a considéré que G'était la combinaison d'un module G'_0, lié à l'influence de la structure (Figure 1-30), du

module G'_{∞} (dépendant de l'effet hydrodynamique dû aux charges et aux liaisons fortes charge-matrice) et du module $G'_{matrice}$, qui est le module de la matrice non chargée. L'effet Payne ne serait alors lié qu'au module G'_0.

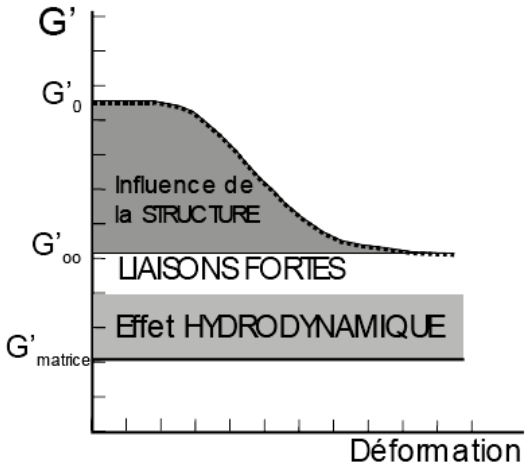


Figure 1-30. Effet des charges sur le module de l'élastomère d'après Payne [56].

La Figure 1-31 est un exemple tiré d'un des mélanges de l'étude. Cette représentation montre qu'il n'y a pas de réversibilité du module G'. C'est-à-dire qu'il n'y a pas superposition des courbes de G' obtenues aux γ croissants et aux γ décroissants. La différence de module entre les courbes aller et retour peut atteindre le MPa. Il a donc dû y avoir un changement de structure à l'aller responsable de la diminution de module au retour.

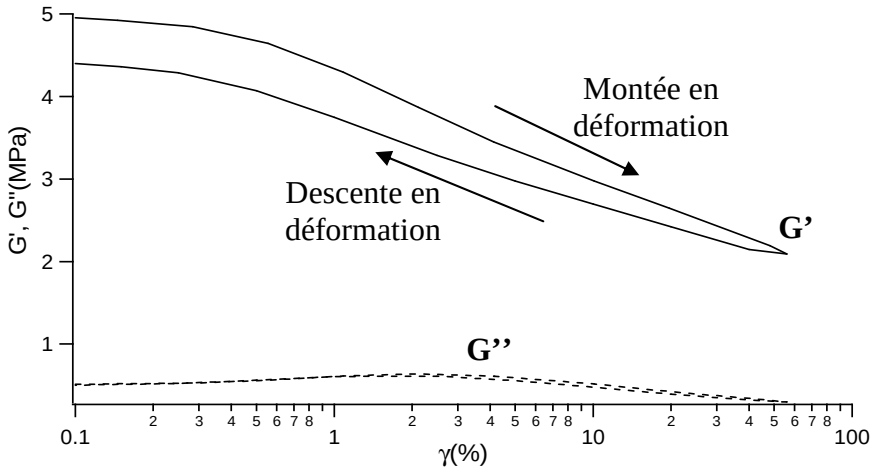


Figure 1-31. Mise en évidence de l'irréversibilité induite par l'effet Payne.

Le mécanisme de l'effet Payne serait lié à la rupture et à la reformation d'interactions charge-chaîne durant la sollicitation. Ce mécanisme engendrerait une dissipation d'énergie (associée au maximum de G'').

Pour expliquer l'effet Payne, on s'est souvent référé à la vision de Dannenberg (Figure 1-32). Celui-ci considère que l'augmentation de la déformation, combinée à des processus d'adsorption-désorption des chaînes à la surface des charges, aboutit à une homogénéisation de la longueur des chaînes entre charges. Mais la pertinence de cette vision aux petites déformations n'est pas évidente. Les phénomènes d'étirement sont, en effet, peu prononcés à faible déformation et la dépendance en température de l'effet Payne est difficilement explicable par les considérations entropiques que la vision de Dannenberg introduit.

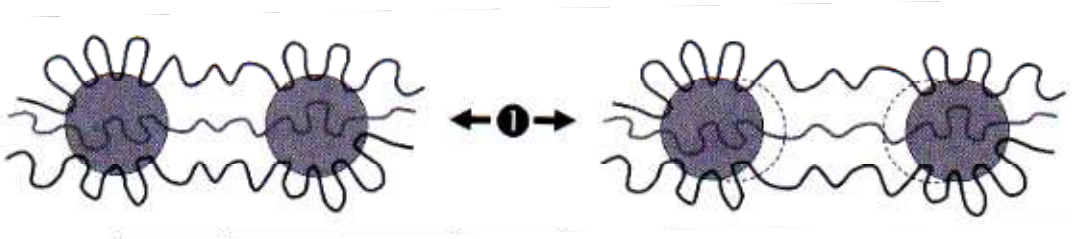


Figure 1-32. Illustration des mécanismes de l'effet Payne par la vision de Dannenberg.

Aujourd'hui, la vision la plus plausible est celle considérant une couche élastomère immobilisée, à la surface des charges, ayant une T_g plus élevée que celle de la matrice (Figure 1-33). L'épaisseur de cette couche vitreuse est estimée à 1-5nm et diminue avec la température. En considérant un élastomère chargé avec 80% en volume de phase élastomérique et 20% de charges, la phase vitreuse représente 20% du volume total, soit 25% de la phase élastomérique. La proportion de phase vitreuse peut donc avoir un impact important sur la rigidité du réseau et peut justifier l'adoucissement induit par l'effet Payne.

Berriot, Montes, Lequeux et al. [51, 57, 58] ont proposé, à partir de mesures DMA et RMN ^{1}H, une relation entre l'épaisseur de la couche vitreuse autour de particules de silice e_g et l'écart à la T_g de la matrice élastomère :

$$e_g = \delta\left(\frac{T_g(\omega)}{T - T_g(\omega)}\right) \qquad \textbf{Eq. 1-5141}$$

où δ est un facteur d'ajustement, T est la température de mesure, et ω est la fréquence utilisée pour mesurer la T_g. A $T > T_g+50$K, e_g est de l'ordre de 2-5 nm.

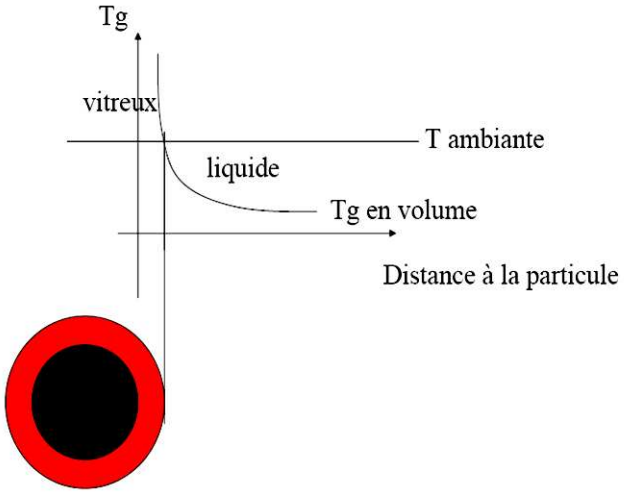


Figure 1-33. Evolution de la Tg en fonction de la distance à la particule (Berriot, Montes, Lequeux et al. [51]).

Bien que le noir de carbone n'ait pas la même chimie de surface que la silice, il est raisonnable de penser qu'une expression similaire à **Eq. 1-51** peut lui être attribuée.

L'effet Payne est globalement accepté comme la conséquence mécanique de **la réorganisation du « réseau de renforts »** sous une déformation de cisaillement. Les origines de ce phénomène font toujours débat et quelques théories [59] ont été proposées. La vision de Berriot, Montes et Lequeux, considérant une couche vitreuse à la surface des charges, paraît aujourd'hui être la plus appropriée pour expliquer ce phénomène.

Cet effet est observable à des déformations intermédiaires pour des élastomères chargés réticulés. D'autres phénomènes se produisent aux grandes déformations lors d'essais cyclés.

1.3.3.6 Propriétés aux grandes déformations : Hystérèse et Effet Mullins

Nous avons appliqué, à l'un des mélanges de l'étude (élastomère réticulé et chargé) quelques cycles de traction uniaxiale (Figure 1-34). Les courbes qui sont représentées correspondent à deux types d'essais : un où les cycles sont appliqués à même déformation maximale ε_{max} (8 cycles à même ε_{max} = 300 %) et un où les cycles sont produits en augmentant l'amplitude de déformation (2 cycles à chaque changement d'amplitude).

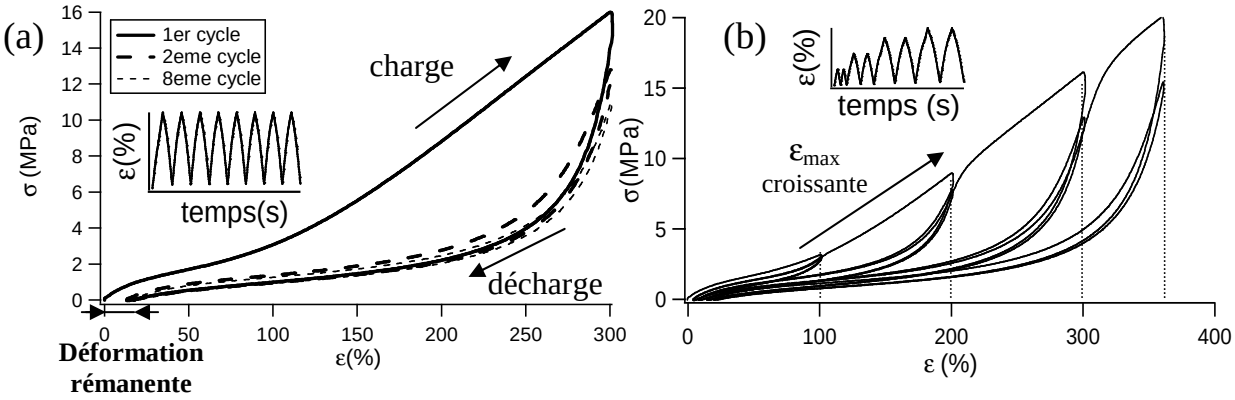


Figure 1-34. Sollicitations cycliques appliquées, en traction uniaxiale, sur un mélange réticulé et chargé : (a). 8 cycles à même ε_{max}, (b). 8 cycles à ε_{max} croissante (2 cycles à chaque changement de ε_{max}).

La Figure 1-34(a) montre qu'il y a une hystérèse liée aux propriétés viscoélastiques du mélange. D'autre part, cette hystérèse est plus importante pour le 1er cycle que pour le 2ème ou les autres cycles qui suivent. L'amplitude des contraintes diminue aussi beaucoup entre le 1er et le 2ème cycle. En revanche, elle change peu entre le 2ème et le 8ème cycle.

La grande différence d'amplitude des contraintes entre le 1er et le 2ème cycle est liée à un effet appelé **effet Mullins** ou « **stress softening** » qui, comme son nom l'indique, est un **adoucissement de contrainte**. Cet effet est aussi lié à la différence d'hystérèse entre le 1er et le 2ème cycle. Mis à part celles de Mullins, beaucoup d'études ont été faites sur le sujet. Nous pouvons mentionner celles de Bueche [24] (1961) et Dannenberg [60] (1966). Mais aussi celles de Diani et al. [61-63] et de Brieu et al. [64] (années 2000) qui ont fait une étude très complète en répertoriant tous les mécanismes pouvant se produire et en proposant un modèle à ce phénomène. Ils ont de plus montré, par un test biaxial très simple [65], que **l'effet Mullins induisait de l'anisotropie**.

Pour apporter une explication à ce phénomène, il nous faut considérer la vision de Dannenberg. Celui-ci considère que l'effet Mullins est dû au détachement des chaînes élastomère à la surface des charges. Dans la courbe de charge du 1er cycle, plus la déformation va augmenter, plus les agrégats vont s'éloigner les uns des autres. Les chaînes les plus courtes entre charges vont ainsi atteindre leur extensibilité limite (pour d'autres chaînes, il y aura du glissement moléculaire avant d'atteindre l'extensibilité limite) et se détacher de la surface des charges en premier. Ces mêmes chaînes, avant de se détacher, vont subir des contraintes plus importantes que les autres (amplification des contraintes), ce qui va contribuer de manière importante au module. Cet effet dépendra donc de la déformation maximale appliquée.

Lors de la charge du 2ème cycle, les chaînes détachées ne participent plus à la sollicitation. Il y a donc diminution du module et de la contrainte par rapport au 1er cycle. Etant donné que les cycles sont appliqués à même ε_{max}, les chaînes ont atteint leur extension optimale lors du premier cycle. La courbe de charge du 2ème cycle sera alors très proche de la courbe de

décharge du 1er cycle puisqu'il n'y aura plus de chaînes courtes à détacher. Les grandes chaînes ne demanderont pas beaucoup d'effort pour retourner à leur extension optimale. Le 2ème cycle a tout de même encore une hystérèse, (beaucoup plus faible) due à la viscosité du mélange qui continue de faire évoluer le matériau au cours du temps. La courbe de décharge du 2ème cycle est pratiquement superposée à celle du 1er cycle car les chaînes se détendent. Dans le cas de la décharge, il n'y a plus que la contribution élastique qui intervient.

Il est important d'insister sur la définition de ces hystérèses (Figure 1-35).

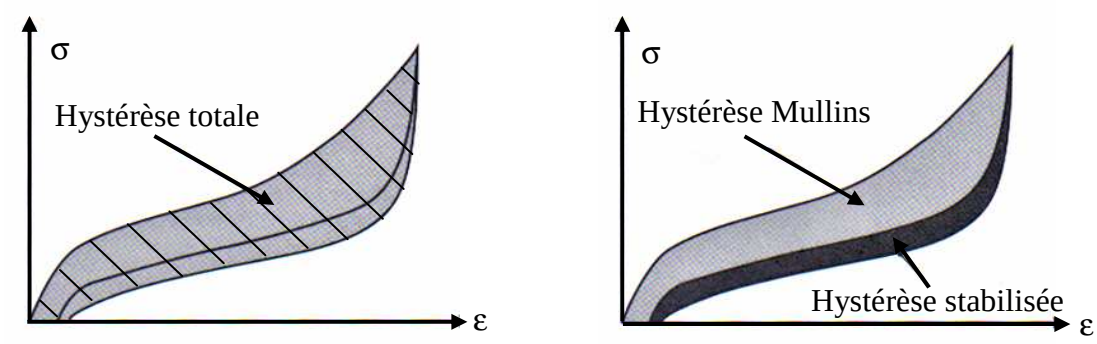


Figure 1-35. Définition des différentes hystérèses [5].

Entre le 2ème et le 8ème cycle, il y a une légère diminution de l'amplitude des contraintes. Il s'agit aussi d'un adoucissement de contrainte lié à l'homogénéisation des longueurs de chaînes entre charges.

Il faut souligner, dans la Figure 1-34(a), la présence d'une **déformation rémanente** due au détachement de la plupart des chaînes courtes entre charges. Mais est-ce le révélateur d'un endommagement irréversible ? Il s'avère qu'il y a **recouvrance de l'effet Mullins** si on laisse le matériau se relaxer pendant quelques semaines ou si on le fait chauffer pendant quelques heures (vers 80°C). Cette recouvrance est due à la réorganisation du réseau de charges.

L'effet Mullins est donc un endommagement irréversible aux temps courts, dépendant de l'étirement maximal appliqué (λ_{max}).

La Figure 1-34(b) montre que si ε_{max} croît, l'effet Mullins, bien qu'ayant « disparu » à la fin du 1er cycle, va réapparaître. Ce qui est concevable de par l'énergie supplémentaire à fournir aux chaînes pour atteindre une déformation plus importante. Dans le cas inverse, si ε_{max} décroît, l'effet Mullins ne se manifestera plus.

A RETENIR

Mises à part les approches décrivant l'effet Payne (vision de Berriot, Montes, et Lequeux) et l'effet Mullins (vision de Dannenberg), qu'est-ce qui différencie ces deux effets ? Ce sont certes des phénomènes d'adoucissement, mais ils apparaissent à des niveaux de déformation différents. L'effet Payne fait intervenir les chaînes entre renforts sans engendrer de détachement. Tandis que l'effet Mullins implique le détachement de chaînes courtes et l'étirement de chaînes longues. On ne peut donc pas décrire l'effet Payne comme étant un **endommagement** (ce qui est le cas de l'effet Mullins), mais plutôt un **réarrangement structurel**.

Le renforcement par le noir de carbone est donc plus complexe que la simple incorporation de sphères rigides quelconques dans une matrice polymère. Il fait intervenir différents phénomènes mécaniques et physico-chimiques qu'il était essentiel de décrire avant de s'intéresser aux mélanges de l'étude.

1.4 CONCLUSION

Les mélanges élastomère ont pour base des grandes chaînes polymères à N monomères dont l'extensibilité limite ξ est proportionnelle à $N^{1/2}$.

La vulcanisation de cet ensemble de chaînes en fait un matériau incompressible, élastique et très extensible. Le comportement de ce réseau peut être modélisé par différentes approches, basées sur la théorie gaussienne de l'élasticité caoutchoutique.

Le renforcement de cette microstructure par des amas de charge génère à l'ensemble du réseau de nouveaux comportements dont les mécanismes ne sont pas tous entièrement compris. Les mélanges chargés, ainsi obtenus, font intervenir des interactions complexes entre les chaînes et les charges. Ils présentent ainsi différents phénomènes en réponse à des déformations de petite ou grande amplitude :

- l'effet Payne qui se manifeste par une forte non-linéarité et s'apparente à un réarrangement structurel du réseau de charges aux petites déformations. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'une couche vitreuse à la surface des charges (Berriot, Montes, et Lequeux),

- l'effet Mullins, lors d'essais cyclés de grande amplitude, pouvant être défini comme un endommagement irréversible aux temps courts. Cet effet peut être décrit par le modèle du glissement moléculaire établi par Dannenberg.

L'élastomère de l'étude est un SBR, l'agent de vulcanisation est le soufre et le renforcement se fait avec le même type de noir de carbone. La description de chaque composant et de leur impact sur le comportement du matériau s'imposait avant de présenter les différents mélanges modèles choisis pour l'étude.

Références bibliographiques : Chapitre 1

[1] Rubinstein, M. and R.H. Colby, *Polymer physics*. 2003, Oxford ; New York: Oxford University Press. xi, 440.

[2] Mark, J.E., B. Erman, and F.R. Eirich, *Science and technology of rubber*. 3rd ed. 2005, Amsterdam ; Boston: Elsevier Academic Press. xviii, 743.

[3] Treloar, L.R.G., *The physics of rubber elasticity by L.R.G. Treloar*. 3rd ed. 2005, Oxford New York: Clarendon Press ; Oxford University Press. xii, 310.

[4] Halary, J.L. and F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère*. 2006: Belin, Collection Echelles. 335.

[5] Halary, J.L., F. Lauprêtre, and L. Monnerie, *Mécanique des matériaux polymères*. 2008: Belin, Collection Echelles. 432.

[6] Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*. The George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University. 1953, Ithaca,: Cornell University Press. 672.

[7] James, H.M. and E. Guth, *Theory of the elastic properties of rubber.* Journal of Chemical Physics, 1943. **11**(10): p. 455-481.

[8] Marckmann, G. and E. Verron, *Comparison of hyperelastic models for rubber-like materials.* Rubber Chemistry and Technology, 2006. **79**(5): p. 835-858.

[9] Gent, A.N. and American Chemical Society. Rubber Division., *Engineering with rubber : how to design rubber components*. 2nd ed. 2001, Munich ; Cincinnati: Hanser. 365.

[10] Rivlin, R.S., *Large Elastic Deformations of Isotropic Materials .1. Fundamental Concepts.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1948. **240**(822): p. 459-508.

[11] Ogden, R.W., *Large Deformation Isotropic Elasticity - Correlation of Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1972. **326**(1567): p. 565-&.

[12] Rivlin, R.S., *Large Elastic Deformations of Isotropic Materials .4. Further Developments of the General Theory.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1948. **241**(835): p. 379-397.

[13] Hill, R., *Aspects of invariance in solid mechanics.* Adv. Appl. Mech., 1978. **18**: p. 1-75.

[14] Rivlin, R.S. and D.W. Saunders, *Large Elastic Deformations of Isotropic Materials .7. Experiments on the Deformation of Rubber.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1951. **243**(865): p. 251-288.

[15] Hart-Smith, L.J., *Elasticity parameters for finite deformations of rubber-like materials.* Z. Angew. Math. Phys., 1966. **17**: p. 608-626.

[16] Gent, A.N. and A.G. Thomas, *Forms for the Stored (Strain) Energy Function for Vulcanized Rubber.* Journal of Polymer Science, 1958. **28**(118): p. 625-628.

[17] Valanis, K.C. and R.F. Landel, *Strain-Energy Function of a Hyperelastic Material in Terms of Extension Ratios.* Journal of Applied Physics, 1967. **38**(7): p. 2997-&.

[18] Yeoh, O.H., *Characterization of Elastic Properties of Carbon-Black-Filled Rubber Vulcanizates.* Rubber Chemistry and Technology, 1990. **63**(5): p. 792-805.

[19] Treloar, L.R.G., *The elasticity of a network of longchain molecules - II.* Transactions of the Faraday Society, 1943. **39**: p. 0241-0246.

[20] Isihara, A., N. Hashitsume, and M. Tatibana, *Statistical Theory of Rubber-Like Elasticity .4. (2-Dimensional Stretching).* Journal of Chemical Physics, 1951. **19**(12): p. 1508-1512.

[21] Flory, P.J., *Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber.* Chemical Reviews, 1944. **35**(1): p. 51-75.

[22] Edwards, S.F. and T. Vilgis, *The effect of entanglements in Rubber Elasticity.* Polymer, 1986. **27**(4): p. 483-492.

[23] Rubinstein, M. and S. Panyukov, *Nonaffine deformation and elasticity of polymer networks.* Macromolecules, 1997. **30**(25): p. 8036-8044.

[24] Bueche, F., Journal of Applied Polymer Science, 1961. **5**: p. 271-281.

[25] Bueche, F., Journal of Applied Polymer Science, 1960. **4**: p. 107.

[26] Donnet, J.-B. and G. Heinrich, Bull. Soc. Chim. Fr., 1960: p. 1609.

[27] Le Bras, J. and E. Papirer, Journal of Applied Polymer Science, 1983. **22**: p. 525.

[28] Dannenberg, E.M., Rubber Chemistry and Technology, 1975. **48**: p. 410.

[29] Walker, P.L., *Chemistry and physics of carbon*. 1965, M. Dekker etc.: New York etc. p. v.

[30] Hess, W.M., G.C. McDonald, and E. Urban, Rubber Chemistry and Technology, 1973. **46**: p. 204.

[31] Leblanc, J.L., *Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds.* Progress in Polymer Science, 2002. **27**(4): p. 627-687.

[32] Thomine, M., *Relations viscoélasticité / tribologie des élastomères chargés application aux joints d'étanchéité dans les roulements à billes*. Thèse de Doctorat, 2004, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 1 vol. (253 p.).

[33] Custodero, E., *Caracterisation de la surface des noirs de carbone, Nouveau modèle de surface et Implications pour le renforcement*. Thèse de Doctorat, 1992, Université de Haute Alsace. p. 181 P.

[34] Probst, N. and J.-B. Donnet. *Differenciation of Carbon Black Particularities by Scanning Tunneling Microscopy*. in *2nd International Conference on Carbon Black*. 1993.

[35] Donnet, J.B. and E. Custodero, *Scanning Tunneling Microscopy of Powders, Application to Carbon-Black.* Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie ii, 1992. **314**(6): p. 579-584.

[36] Donnet, J.B., E. Custodero, and T.K. Wang, *Atomic force microscopy of carbon black aggregates.* Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1996. **49**(4): p. 274-279.

[37] Wang, M.J., S. Wolff, and J.B. Donnet, *Filler Elastomer Interactions .3. Carbon-Black-Surface Energies and Interactions with Elastomer Analogs.* Rubber Chemistry and Technology, 1991. **64**(5): p. 714-736.

[38] Schubert, B., F.P. Ford, and F. Lyon, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, 1969. **8**: p.1.

[39] Boehm, H.P., Farbe Lak, 1973. **79**: p. 419.

[40] Einstein, A., *A new determination of the molecular dimensions.* Annalen Der Physik, 1906. **19**(2): p. 289-306.

[41] Smallwood, H.M., *Limiting law of the reinforcement of rubber.* Journal of Applied Physics, 1944. **15**(11): p. 758-766.

[42] Guth, E. and O. Gold, Physical Review, 1964. **35**: p. 3142.

[43] Guth, E., *Theory of Filler Reinforcement.* Journal of Applied Physics, 1945. **16**(1): p. 20-25.

[44] Leblanc, J.L., *A molecular explanation for the origin of bound rubber in carbon black filled rubber compounds.* Journal of Applied Polymer Science, 1997. **66**(12): p. 2257-2268.

[45] Kaliske, M. and H. Rothert, *Constitutive approach to rate-independent properties of filled elastomers.* International Journal of Solids and Structures, 1998. **35**(17): p. 2057-2071.

[46] Guth, E. and O. Gold, Physical Review, 1938. **53**: p. 322.

[47] Medalia, A.I., *Morphology of Aggregates .6. Effective Volume of Aggregates of Carbon Black from Electron Microscopy. Application to Vehicle Absorption and to Die Swell of Filled Rubber.* Journal of Colloid and Interface Science, 1970. **32**(1): p. 115-&.

[48] Medalia, A.I., Rubber Chemistry and Technology, 1974. **47**: p. 411.

[49] Ramier, J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie*. Thèse de Doctorat, 2004, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 269 p.

[50] Legrand, A.P., et al., *Application of Nmr-Spectroscopy to the Characterization of Elastomer Filler Interactions.* Journal of Applied Polymer Science, 1992. **46**(12): p. 2223-2232.

[51] Berriot, J., et al., *Gradient of glass transition temperature in filled elastomers.* Europhysics Letters, 2003. **64**(1): p. 50-56.

[52] Dannenberg, E.M., *Bound Rubber and Carbon-Black Reinforcement.* Rubber Chemistry and Technology, 1986. **59**(3): p. 512-524.

[53] Payne, A.R., Journal of Applied Polymer Science, 1962. **6**(19): p. 57-63.

[54] Payne, A.R., Journal of Applied Polymer Science, 1965. **3**: p. 127.

[55] Wang, M.-J., Rubber Division, American Chemical Society, 1998: p. 1-35.

[56] Payne, A.R., Journal of Applied Polymer Science, 1962. **6**: p. 368.

[57] Berriot, J., *Existence et rôle d'un gradient de température de transition vitreuse sur les propriétés mécaniques d'un élastomère renforcé*. Thèse de Doctorat, 2003, Université Pierre et Marie Curie (Paris).

[58] Berriot, J., et al., *Reinforcement of model filled elastomers: characterization of the crosslinking density at the filler-elastomer interface by H-1 NMR measurements.* Polymer, 2003. **44**(5): p. 1437-1447.

[59] Heinrich, G. and M. Kluppel, *Recent advances in the theory of filler networking in elastomers,* in *Filled Elastomers Drug Delivery Systems*. 2002. p. 1-44.

[60] Dannenberg, E.M. and J.J. Brennan, *Strain energy as a criterion for stress softening in carbon-black filled vulcanizates.* Rubber Chemistry and Technology, 1966. **39**: p. 597-608.

[61] Diani, J., B. Fayolle, and E. Gilormini, *A review on the Mullins effect.* European Polymer Journal, 2009. **45**(3): p. 601-612.

[62] Diani, J., M. Brieu, and P. Gilormini, *Observation and modeling of the anisotropic visco-hyperelastic behavior of a rubberlike material.* International Journal of Solids and Structures, 2006. **43**(10): p. 3044-3056.

[63] Diani, J., et al., *Directional model for isotropic and anisotropic hyperelastic rubber-like materials.* Mechanics of Materials, 2004. **36**(4): p. 313-321.

[64] Brieu, M., L. Gentot, and G. Mesmacque, *Damage evolution law for the study of stress-softening in reinforced rubber-like materials.* Comptes Rendus Mecanique, 2004. **332**(1): p. 85-90.

[65] Diani, J., M. Brieu, and J.M. Vacherand, *A damage directional constitutive model for Mullins effect with permanent set and induced anisotropy.* European Journal of Mechanics a-Solids, 2006. **25**(3): p. 483-496.

Chapitre 2. Les mélanges choisis pour l'étude

Après avoir décrit de façon générale la composition, la microstructure, et les propriétés mécaniques des élastomères chargés, il est maintenant possible de présenter les mélanges modèles spécifiquement choisis pour l'étude. L'utilisation de ces matériaux est indispensable pour mettre en valeur l'influence des composants principaux sur la fissuration.

La sélection des mélanges s'est faite avec la collaboration du Centre de Technologie Michelin qui a indiqué les différences pouvant être intéressantes à étudier, et qui a fabriqué les matériaux à caractériser.

Dans un premier temps, les différents mélanges seront présentés, ainsi que les effets qu'ils mettent en valeur. Ensuite, il s'agira de décrire les caractérisations mécaniques effectuées sur ces mélanges pour les classer et montrer les phénomènes intrinsèques pouvant intervenir.

2.1 MELANGES PROPOSES

Nous ne décrirons pas tous les ingrédients qui composent nos matériaux parce que certains d'entre eux ne sont que des agents de couplage, des accélérateurs de vulcanisation ou des anti-dégradants. Ces ingrédients ne représentent qu'une quantité infime dans les mélanges de notre étude. D'autre part, ils n'interviennent pratiquement pas dans le comportement mécanique de nos matériaux. Ils ne sont donc pas la source de nos préoccupations. Mais, leur contribution volumique et massique sera prise en compte pour estimer les proportions des ingrédients « principaux ».

Au début de l'étude, nous avons choisi de définir un matériau X, dit de « référence », ayant la composition, en taux de charge et en soufre, suivante (Tableau 2-1) :

	Mélange X
Type d'élastomère	SBR
Quantité de noir de carbone	50 pce
Quantité de soufre	1,5 pce

Tableau 2-1. Composition du mélange de référence

Le terme pce désigne le nombre de « parts pour cents parts d'élastomère ». Par exemple, si nous considérons 100g d'élastomère, il sera mis, dans le mélange, 50g de noir de carbone et 1,5g de soufre. Le pourcentage en masse sera alors de 66 % en élastomère, 33 % en noir de carbone et 1 % en soufre. L'unité pce peut être très utile, mais beaucoup de gens confondent cette unité avec le pourcentage en masse, ce qui peut être préjudiciable pour la compréhension générale de l'étude.

Il a donc été décidé de renommer les mélanges en utilisant les notions de fraction volumique de charge et de densité pontale (ou densité de points de réticulation). Par exemple, dans le mélange X, la fraction volumique de charge ϕ est de 20 % et la densité pontale ν_X est de 8.10^{-5} mol/cm^3. L'estimation de ϕ se fait connaissant la contribution volumique de chaque ingrédient. Quant à la densité pontale, elle est déduite par gonflement dans un bon solvant. L'utilisation de paramètres correctifs dans la relation de Flory-Rehner permet de prendre en compte la présence de charges. L'appellation du mélange X dans ce manuscrit sera :

20CB_8XL

CB pour « **Carbon Black** » (allusion au taux de charge) et **XL** pour « **Crosslinking** » (allusion à la densité pontale). A partir de ce mélange de référence, nous avons fait varier le taux de charge et la densité pontale pour mettre en évidence 4 effets pouvant avoir un impact sur la fissuration des élastomères :

1. L'effet « taux de réticulation » : Il est important de comprendre quel impact peut avoir la densité pontale sur la fissuration en fatigue de l'élastomère. Pour cela, nous avons choisi de définir un 2ème mélange dont la densité pontale a été pratiquement doublée (la quantité de soufre est environ deux fois plus importante) par rapport au mélange de référence, ce qui donne : $\phi = 20\%$ et $\nu_X \approx 19.10^{-5}$ mol/cm^3, et

20CB_19XL

2. L' effet « charge » important : Nous pouvons nous demander ce qui peut se passer dans le cas où il y a très peu de renforcement. Le mélange considéré pourra nous être très utile pour identifier le comportement général de la matrice polymère. Au lieu de ne pas mettre de charge, il a été choisi d'en mettre une très faible quantité car sinon, le matériau comporte beaucoup de défauts macroscopiques lors de la cuisson qui pourraient fausser l'étude de la fissuration. Ce 3ème mélange a les caractéristiques suivantes : $\phi = 3\%$ et $\nu_X \approx 8.10^{-5}$ mol/cm^3, et

3CB_8XL

3. L' effet « charge » faible : Il est également intéressant de savoir si une différence de quelques % de la fraction volumique de charge a un gros impact sur la résistance en fatigue du matériau. Il a été choisi de mettre 3 % en moins par rapport à la fraction de référence, soit : $\phi = 17\%$ et $\nu_X \approx 8.10^{-5}$ mol/cm^3 et

17CB_8XL

4. **L'effet « longueur de ponts »** : La longueur des points de réticulation peut aussi être changée. Il ne faut pas oublier que ce sont des ponts disulfure et que leur longueur peut varier suivant le mode de vulcanisation ou le type de soufre. Il n'en a pas été fait mention spécifiquement au Chapitre 1, mais il existe des ponts dits S_1 correspondant à des ponts courts. D'autres sont dits S_2 et S_x qui correspondent à des tailles de ponts plus longs ou à des ponts ayant plusieurs connexions. En mettant en excès le nombre de ponts S_1, on peut influer sur le « maillage » du réseau vulcanisé et son extensibilité. Il a été choisi de mettre la même « quantité » de soufre que pour le mélange de référence, donc le même nombre de ponts. Mais il y a cette fois-ci 60 % de ponts S_1 dans le mélange (beaucoup plus de ponts courts). La densité pontale estimée par gonflement est de 15.10^{-5} mol/cm^3. Nous avons donc : $\phi = 20\%$ et $\nu_X \approx 15.10^{-5}$ mol/cm^3 et

20CB_15XL

La densité pontale est proche de celle de 20CB_19XL, alors qu'il a été mis une quantité de soufre moins importante. L'utilisation du nombre de pce n'est donc pas toujours la plus pertinente pour caractériser un mélange.

Pour l'étude, nous disposons donc de **5 mélanges** avec des fractions volumiques de charge allant de **ϕ = 3 à 20%** et des **densités pontales** allant de **8 à 19.10^{-5} mol/cm^3**. Les Figures 2-1 et 2-2, et le Tableau 2-2 résument les caractéristiques des mélanges et les effets que nous voulons faire ressortir (les fractions massiques des éléments principaux sont aussi indiquées).

Le SBR utilisé sera le même pour tous les mélanges. Il s'agit d'un SBR anionique dont la microstructure comprend 24% de vinyle, 28% de styrène et une architecture étoilée à 3 branches. Sa masse moléculaire moyenne en nombre, M_n, est de 133.10^3 g/mol. La densité d'enchevêtrements ν_e est de 4.10^{-4} mol/cm^3, et en règle générale, $\nu_e > \nu_X$. La Tg(DSC) $\approx$-48°C. Enfin, il faut rappeler que le même type de noir de carbone sera utilisé pour tous les mélanges.

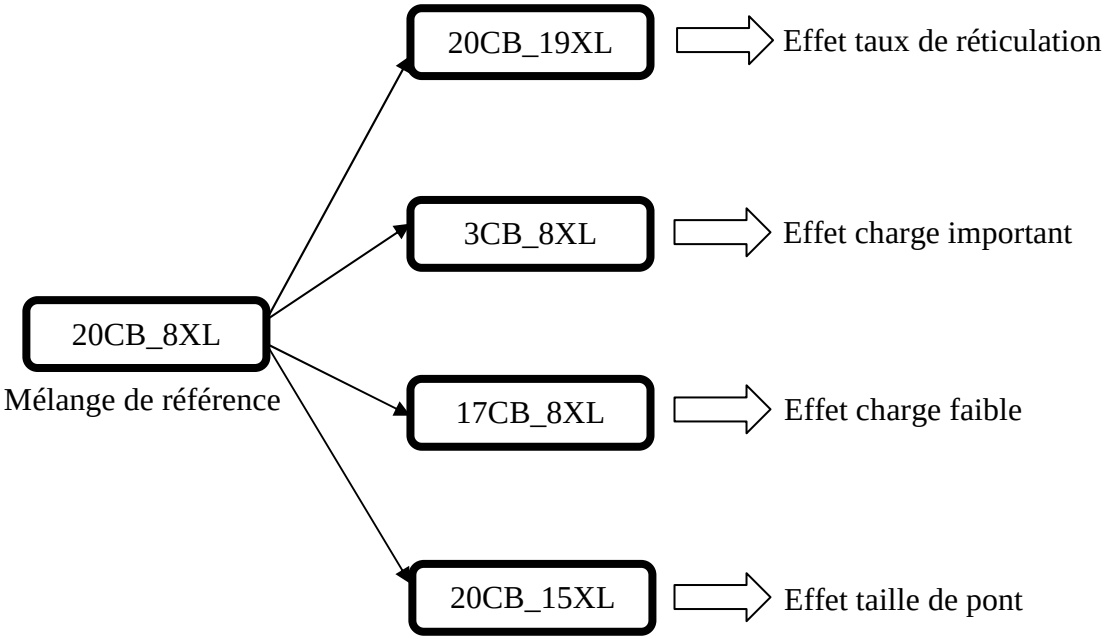


Figure 2-1. Récapitulatif de l'appellation des mélanges et des effets mis en évidence.

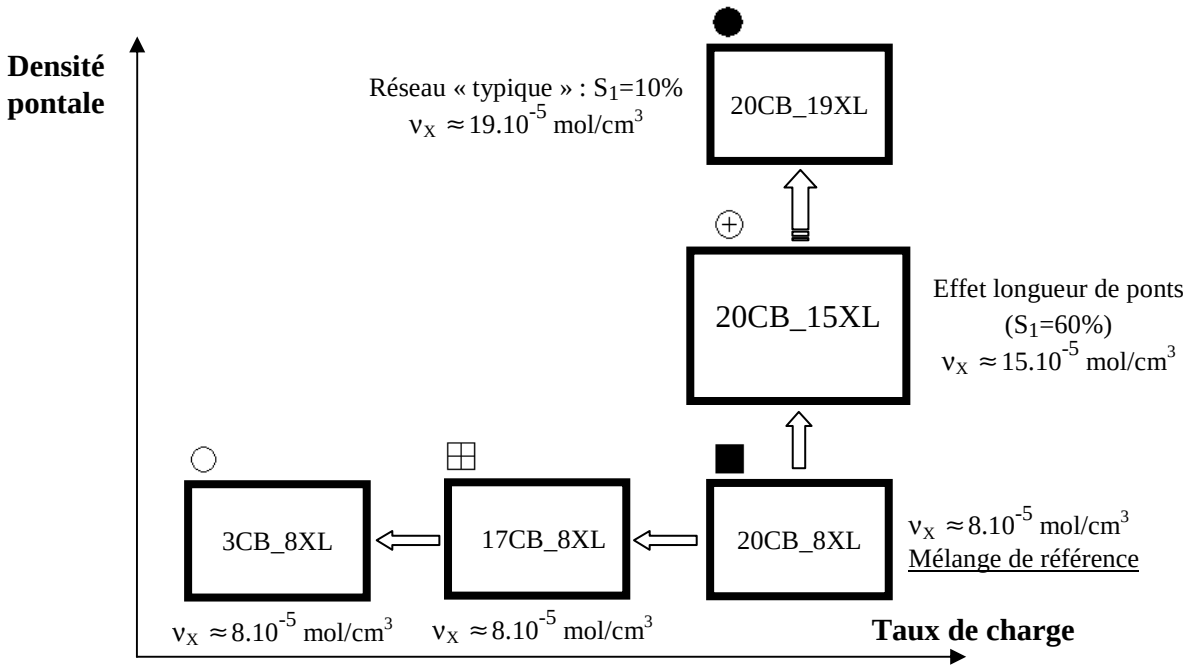


Figure 2-2. Diagramme de répartition des différents mélanges suivant leur composition.

	Mélange peu chargé	Mélanges très chargés peu réticulés		Mélanges très chargés très réticulés	
Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
Fraction volumique de charge ϕ (%)	3	17	20	20	20
Fraction volumique de soufre (%)	0,6	0,5	0,5	0,5	0,9
ν_X (x 10^{-5} mol/cm^3)	8	8	8	15	19
Fraction massique de charge (%)	5	27	32	32	32
Fraction massique de soufre (%)	1,3	1	1	1	1,6

Tableau 2-2. Contribution volumique et massique des agrégats de charges et du soufre.

Quelques commentaires peuvent être faits concernant le choix de ces mélanges :

- Nous avons choisi de ne travailler **qu'avec du SBR, plutôt qu'avec du NR** pour nous affranchir de la cristallisation.

- Pour tous les mélanges ayant une fraction volumique de charge ϕ supérieure à 10 %, **il y a percolation des amas de charge** (c'est-à-dire une interconnexion entre les particules de charge dans la matrice élastomère) impliquant la formation d'un « réseau » de charges. Ce réseau jouera un grand rôle sur les transferts d'énergie et de chaleur dans le matériau.

- Concernant l'étendue du diagramme de la Figure 2-2, il a été choisi de ne pas mettre plus de 20 % en fraction volumique de charge. D'une part, parce que il y a déjà percolation, et d'autre part, parce que mettre plus de charge peut produire des déviations de fissure, ce qui n'est pas l'objectif de notre étude.

- **Les mélanges ne contiennent pas de ZnO**. Les particules de ZnO ne sont pas des particules renforçantes, elles n'ont pas une bonne affinité avec la matrice élastomère et elles sont relativement grosses (de l'ordre de 40µm de diamètre). Les observations antérieures [1,2] décrivent le mécanisme de rupture comme étant principalement dû aux décohésions faites par ces particules. Or, si nous les mettons de côté, il devrait soit y avoir rupture du réseau vulcanisé, soit une rupture liée à la décohésion de petites particules, soit les deux.

Avant d'aborder, au prochain chapitre, les sujets vastes que sont la fracture des élastomères et la fatigue, il est important que nous caractérisions, du point de vue mécanique, nos mélanges pour comprendre leurs différences autres que leur résistance à la fissuration en fatigue. Les caractérisations comprendront des mesures de viscoélasticité, des essais de traction, des sollicitations cycliques, ainsi que quelques tests de fluage.

2.2 CARACTERISATION DYNAMIQUE AUX PETITES DEFORMATIONS

La caractérisation dynamique se rapporte aux « mesures viscoélastiques » et à l'« effet Payne » présentés au Chapitre 1.

2.2.1 Démarche expérimentale

Les éprouvettes utilisées pour ce type de test sont de forme cylindrique et consistent en deux disques de caoutchouc (2mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre) collés chacun entre deux cylindres métalliques (Figure 2-3). L'appareil utilisé est un Viscoanalyseur METRAVIB RDS VA2000. Il comporte une chambre à température contrôlée permettant de faire des mesures de -150 à 450 °C. Les 3 cylindres métalliques sont fixés par 3 mors. Le mors du milieu va générer un déplacement périodique de haut en bas.

Les disques de caoutchouc vont donc subir un cisaillement plan périodique. Il sera alors possible de mesurer la réponse en contrainte moyenne pour les deux disques et de déduire G', G'', et tanδ, suivant le balayage souhaité.

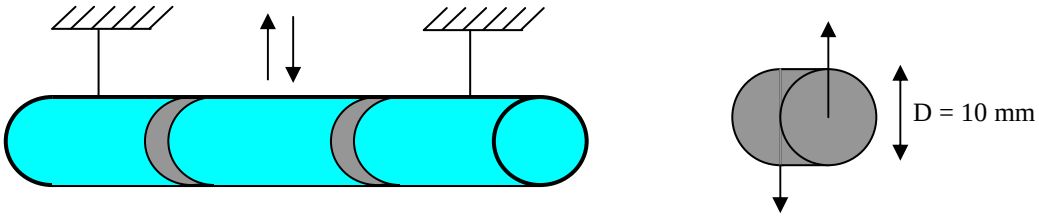


Figure 2-3. Echantillon utilisé pour des mesures dynamiques.

Un balayage en température a d'abord été appliqué pour tous les mélanges de -80 à 100 °C. La fréquence de sollicitation appliquée est de 10Hz, et l'amplitude des contraintes a été imposée à 0,3MPa (l'amplitude de déformation allait de 0,01 % en zone vitreuse, à 0,1 % au plateau caoutchoutique). L'intérêt est de déterminer, pour chaque mélange, la Tg et les modules, au plateau caoutchoutique et dans la zone vitreuse.

Ensuite, pour étudier les conséquences de l'effet Payne, un balayage en déformation de cisaillement γ (γ = d/D avec d le déplacement imposé et D le diamètre du disque) a été fait, de 0,05 à 50 %, à 23°C.

2.2.2 Balayage en température

La Figure 2-4 représente les courbes de G', G'' et tanδ en fonction de la température. Les résultats obtenus ont une bonne reproductibilité puisque sur une série de 3 échantillons par mélange, l'écart maximum les séparant, pour G', G'' et tanδ, ne dépasse pas 15 % de leur moyenne. Le Tableau 2-3 regroupe les valeurs de Tg (déterminée au niveau du maximum des courbes de tanδ. Elle est aussi appelée transition α, Tα, pour des élastomères purement amorphes), et du module **G'** dans la zone vitreuse et au plateau caoutchoutique.

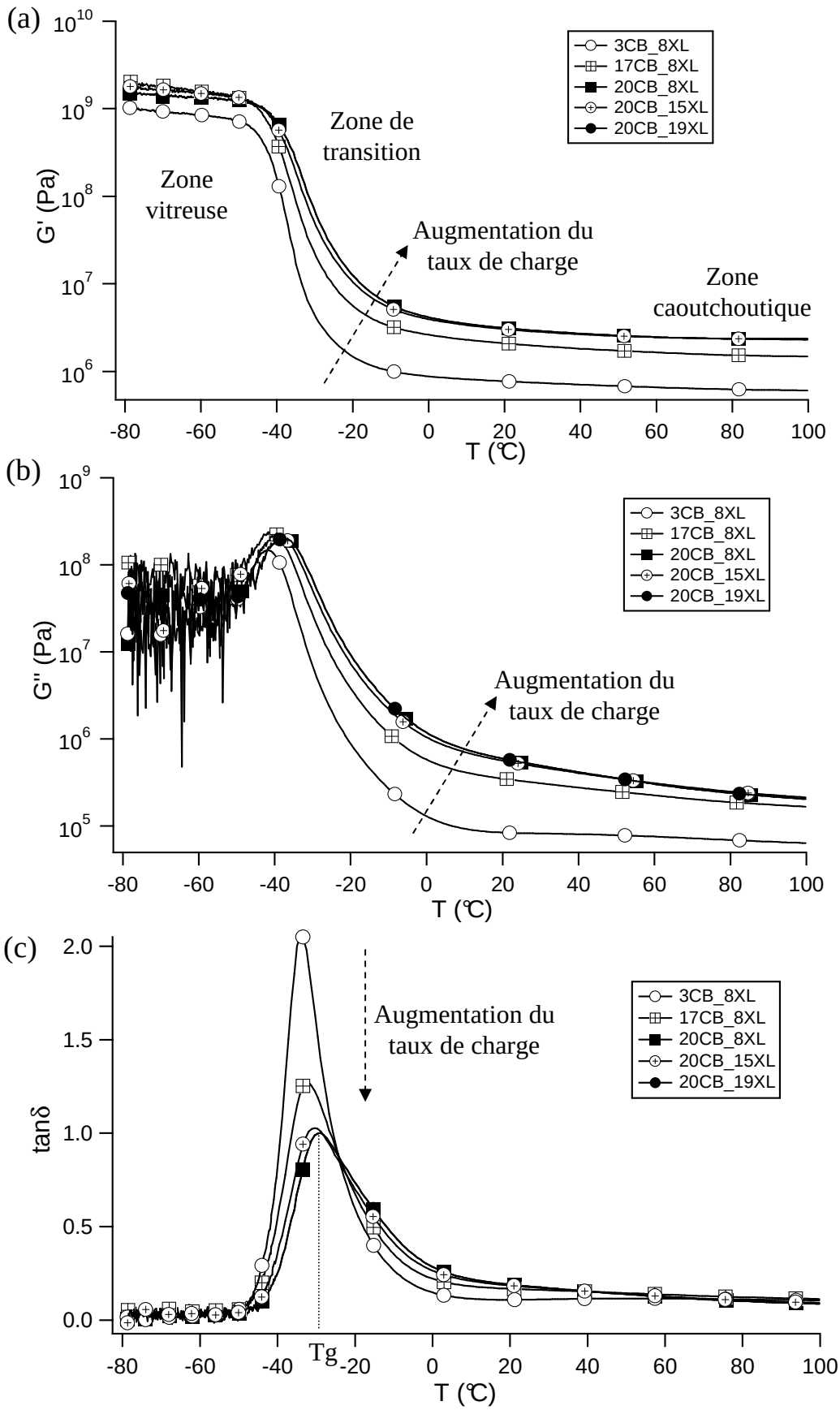


Figure 2-4. Courbes de (a). G', (b). G'' et (c). tanδ en fonction de T (°C), pour tous les mélanges. Fréquence : 10Hz, contrainte moyenne : 0,34 MPa, Balayage entre -80 et 100°C.

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
G' (**GPa**) dans la zone vitreuse (T= -70 °C)	**0,90** ± 0,07	**1,63** ± 0,20	**1,72** ± 0,30	**1,60** ± 0,11	**1,50** ± 0,08
G' (**MPa**) au plateau caoutchoutique (T = 25 °C)	**0,70** ± 0,01	**1,77** ± 0,13	**2,35** ± 0,3	**2,45** ± 0,3	**2,55** ± 0,35
tanδ à T = Tg	**2,04** ± 0,15	**1,27** ± 0,14	**0,99** ± 0,07	**1,02** ± 0,11	**0,99** ± 0,05
Tg à 10 Hz (°**C**)	**- 34,4** ± 0,4	**- 33,3** ± 0,8	**- 32,7** ± 2,0	**- 31,2** ± 0,8	**- 30,1** ± 1,0

Tableau 2-3. Valeurs de Tg, de tanδ à T = Tg, et de G' dans les zones vitreuse et caoutchoutique pour tous les mélanges.

A température ambiante, les mélanges ayant une fraction ϕ = 20 % ont des modules G' très proches. Celui à 17 % a un écart de ~ 0,2MPa par rapport à ces courbes. Quant à 3CB_8XL, son module est encore plus faible (il diffère de 2MPa par rapport aux autres). **Les courbes G' des mélanges très chargés sont révélatrices de leur grande rigidité.** Pour ces mélanges, le module élastique est plus important même dans la zone vitreuse puisque les charges sont beaucoup plus rigides que la matrice élastomérique même dans le domaine vitreux.

Le même classement est observé pour les courbes de perte G''. La contribution visqueuse importante des mélanges chargés est due à l'effet hydrodynamique introduit par les charges. Ils sont susceptibles de dissiper beaucoup d'énergie par des frottements charge-chaîne.

La Figure 2-4 nous montre donc que **G' et G'' sont liés principalement au taux de charge**.

Quant aux courbes de tanδ, le classement est suivant l'ordre décroissant des hauteurs de pic à T=Tg. La largeur à mi-hauteur des pics est plus importante pour les mélanges les plus chargés, signe d'une plus large distribution des temps de relaxation.

Nous pouvons comparer les valeurs mesurées de G', G'' et tanδ au plateau caoutchoutique avec les relations décrites au Chapitre 1. L'expression de ϕ_c et la relation de Guth-Gold permettent de prédire la valeur G' pour chaque mélange. La valeur de DBP (paramètre d'adsorption du Dibutylphtalate) pour le noir de carbone, à 23°C, est de 122 [3], et G_0(élastomère non chargé) ≈0,6 MPa. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 2-4 :

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
ϕ	0,03	0,17	0,20	0,20	0,20
ϕ_c	0,05	0,3	0,35	0,35	0,35
$G'_{théor}$(MPa)	0,70	1,81	2,16	2,16	2,16
G'_{exp} (MPa)	0,70 ± 0,01	1,77 ± 0,13	2,35 ± 0,3	2,45 ± 0,3	2,55 ± 0,35

Tableau 2-4. Regroupement des valeurs de G', à T ~ 23°C, obtenues expérimentalement et prédites par la relation de Guth-Gold.

Ces valeurs théoriques rejoignent les valeurs expérimentales. Nous pouvons faire de même pour G'', et par conséquent pour $\tan\delta = G''/G'$ (où G''_0(élastomère non chargé) ≈ 0,1MPa).

A R E T E N I R

Nous sommes donc en présence de 5 mélanges ayant un **module élastique de l'ordre du MPa et une Tg(DMA) proche de -30°C**. Le balayage en température a principalement révélé l'impact des charges sur le module élastique du matériau. Il s'agit à présent de s'intéresser au balayage en déformation et à l'effet Payne.

2.2.3 Balayage en déformation

Deux balayages successifs ont été effectués, allant dans le sens des γ croissantes, puis dans celui des γ décroissantes. Les essais ont été faits à T = 23°C, avec une fréquence f = 10Hz. La même remarque peut être faite concernant la reproductibilité des résultats. La Figure 2-5 regroupe les représentations, pour tous les mélanges, des courbes G' et tanδ en fonction de γ. Seules les courbes dans le sens des γ décroissantes ont été représentées. La Figure 2-6 met en évidence l'hystérèse du module G' pour les mélanges 20CB_8XL et 3CB_8XL.

Comme pour le balayage en température, **les mélanges chargés présentent des modules G' et G'' élevés.** Ceci est lié à l'effet hydrodynamique apporté par les charges. Comme il a été vu au Chapitre 1, l'effet Payne génère une diminution du module élastique aux γ croissantes. Il faut aussi souligner la présence d'**une hystérèse des courbes de G' pour les mélanges chargés**, c'est-à-dire que la courbe de G' n'est pas rigoureusement la même si on fait le balayage dans le sens des γ croissantes ou décroissantes (Figure 2-6). 3CB_8XL ne présente, quant à lui, pratiquement pas de diminution de G', ni d'hystérèse (la courbe de G' est pratiquement la même si le balayage est fait suivant les γ croissantes ou décroissantes).

Une représentation analogue à celle de Payne peut être faite en décomposant G' par G'_0, G'_∞ et $G'_{matrice}$ (Figure 2-7).

A titre comparatif il peut aussi être utile de définir le coefficient de non-linéarité pour insister sur l'impact de l'effet Payne. Ce coefficient est défini par :

$$\alpha_{nl}\,(\%) = 100 \times \left(\frac{G'_0 - G'_\infty}{G'_0}\right) \qquad \textbf{Eq. 2-1}$$

Cette même définition peut être utilisée dans la gamme des déformations [0,05% ; 50%] :

$$\alpha_{nl(0,05\%-50\%)} = 100 \times \left(\frac{G'(0,05\%) - G'(50\%)}{G'(0,05\%)}\right) \qquad \textbf{Eq. 2-2}$$

(G'(0,05%) et G'(50%) sont respectivement très proches de G'_0 et de G'_∞). Les valeurs obtenues pour tous les mélanges sont regroupées dans le Tableau 2-5.

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
G'(0,05%)_MPa	**0,77** ± 0,01	**2,68** ± 0,04	**4,09** ± 0,13	**4,2** ± 0,20	**4,46** ± 0.12
G'(50%)_MPa	**0,71** ± 0,01	**1,48** ± 0,01	**1,76** ± 0,03	**2,00** ± 0,03	**2,06** ± 0,03
$\alpha_{nl(0,05\%-50\%)}$_%	**8,60** ± 0,42	**45,00** ± 0,56	**56,00** ± 0,90	**52,40** ± 0,14	**53,80** ± 0,75

Tableau 2-5. Valeur des modules aux grandes et aux petites déformations, ainsi que le coefficient de non-linéarité (%).

Ce Tableau montre clairement l'augmentation du coefficient de non-linéarité avec le taux de charge. Encore une fois, **les modules G', G'' et l'hystérèse sont pilotés par le taux de charge.**

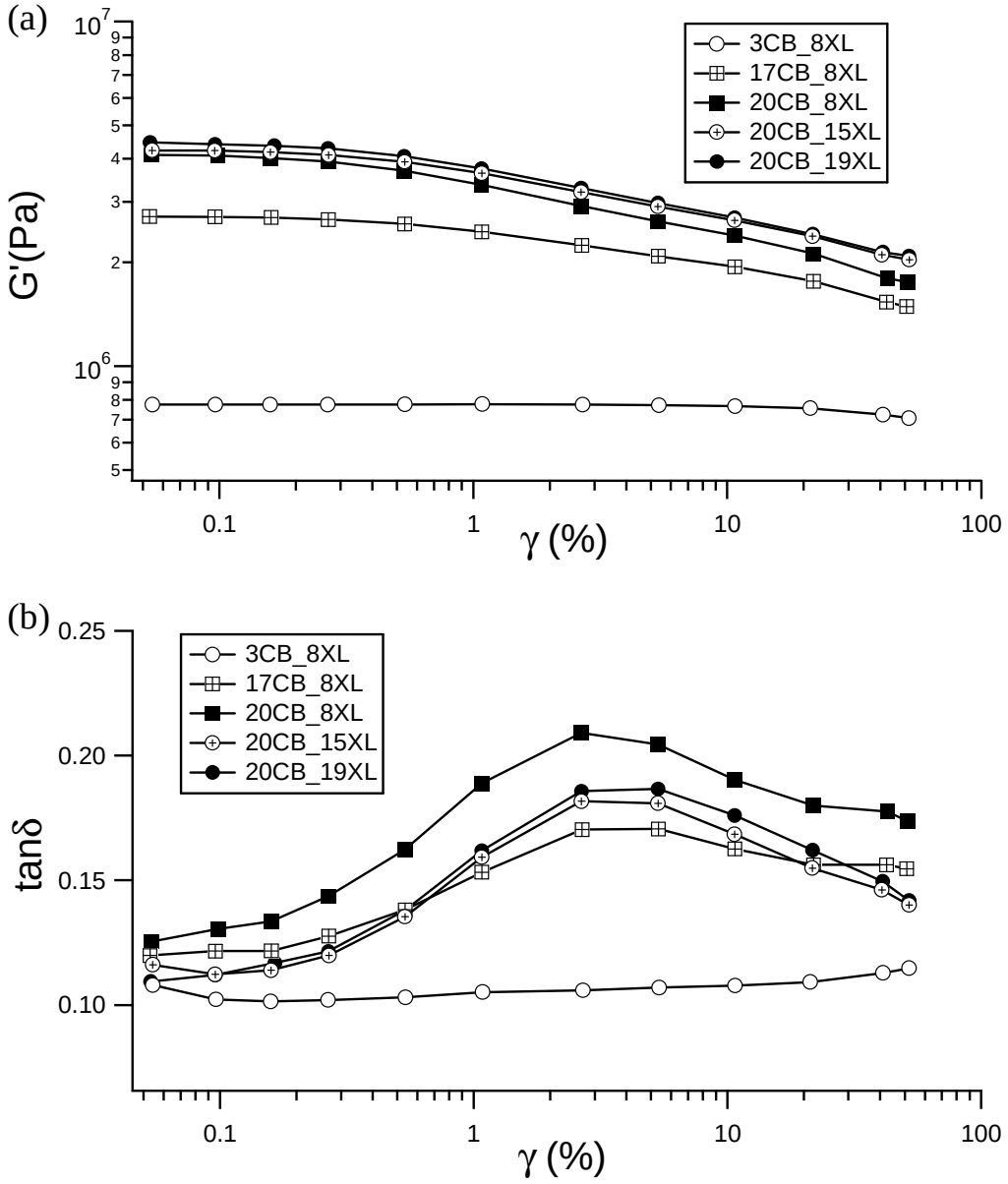


Figure 2-5. Courbes de (a). G', et (b). tanδ en fonction de γ (%) pour tous les mélanges. Fréquence : 10Hz, Balayage allant de 0,05 % à 50 % de déformation. T = 23°C.

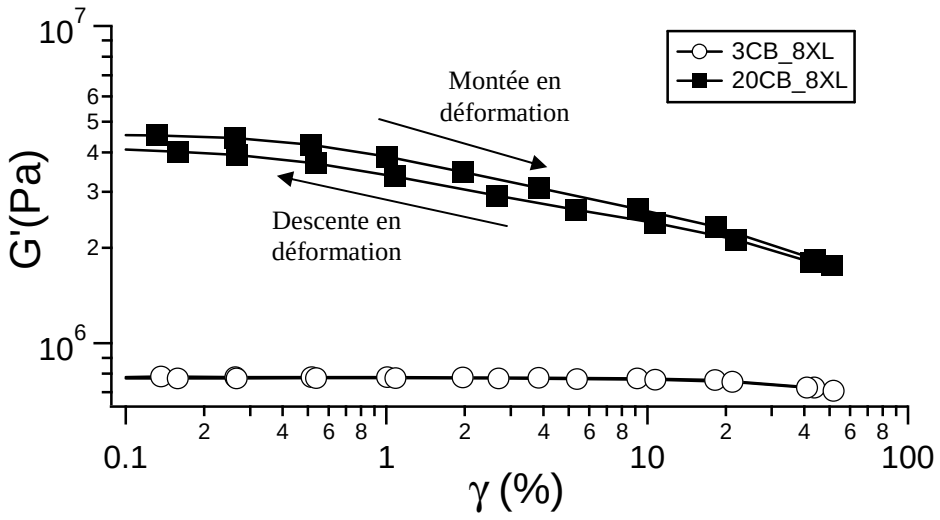


Figure 2-6. Courbes de G' en fonction de γ(%) pour les mélanges 3CB_8XL et 20CB_8XL.

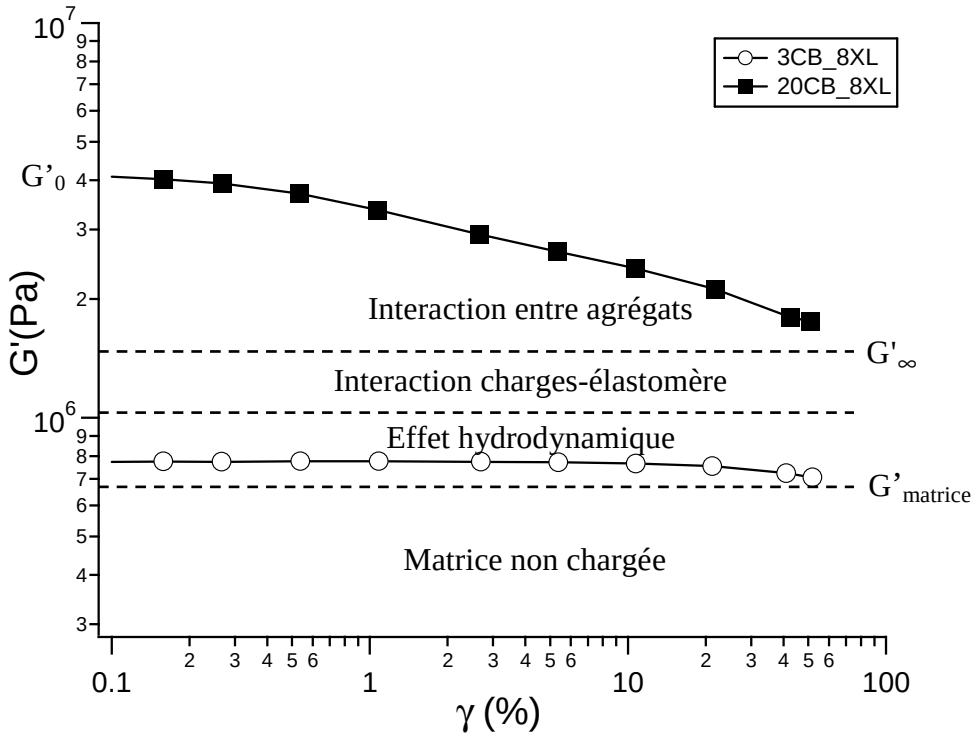


Figure 2-7. Décomposition, d'après Payne, de la courbe G' = f(γ) pour un mélange chargé.

A RETENIR

Nous avons donc estimé, pour les 5 mélanges, la Tg, les paramètres G' et tanδ en fonction de la température et de la déformation. Les mesures viscoélastiques ont principalement mis en valeur **l'influence du taux de charge sur le comportement viscoélastique du réseau vulcanisé**, ceci pour des petites amplitudes de déformation. L'autre domaine important à considérer est celui des grandes déformations. Dans ce domaine, les mélanges de l'étude ont été soumis à des essais de traction uniaxiale monotone et à des sollicitations cycliques.

2.3 CARACTERISATION AUX GRANDES DEFORMATIONS

2.3.1 Essais de traction uniaxiale

Ce sont des essais incontournables lorsqu'il s'agit d'estimer la résistance d'un matériau à un effort ou à une déformation monotone. Nous commencerons par présenter les tests de traction avant de décrire les essais sous sollicitations cycliques car les déformations et contraintes à la rupture seront utilisées pour définir les amplitudes limites des cycles.

2.3.1.1 Conditions expérimentales

Les échantillons utilisés sont des éprouvettes « haltère » (Figure 2-8(a)) étirées par leurs extrémités jusqu'à la rupture. Les essais ont été faits à température ambiante à une vitesse de 500mm/min. L'appareil de mesure est une machine électromécanique de marque ZWICK comportant deux mors de traction. L'un des mors est relié au capteur de force, l'autre à une traverse qui effectue le déplacement. Un extensomètre optique (Figure 2-8(b)) est utilisé pour mesurer le déplacement car l'éprouvette se déforme de manière inhomogène à mesure que son épaisseur diminue. Cet extensomètre se compose de capteurs qui repèrent les zones à intensité lumineuse réfléchie forte. Avant le test, deux pastilles blanches sont collées à la surface des éprouvettes, séparées d'une distance bien définie. La valeur du déplacement d fournie par les capteurs permet ainsi d'estimer la déformation.

Le principe du test est d'appliquer une déformation ($\varepsilon = d/L_0$, avec d, le déplacement et L_0, la longueur initiale de l'éprouvette) croissante et de relever la réponse en contrainte ($\sigma = \sigma_{nominale} = F/S_0$, avec S_0, la section initiale de l'échantillon) jusqu'à rupture.

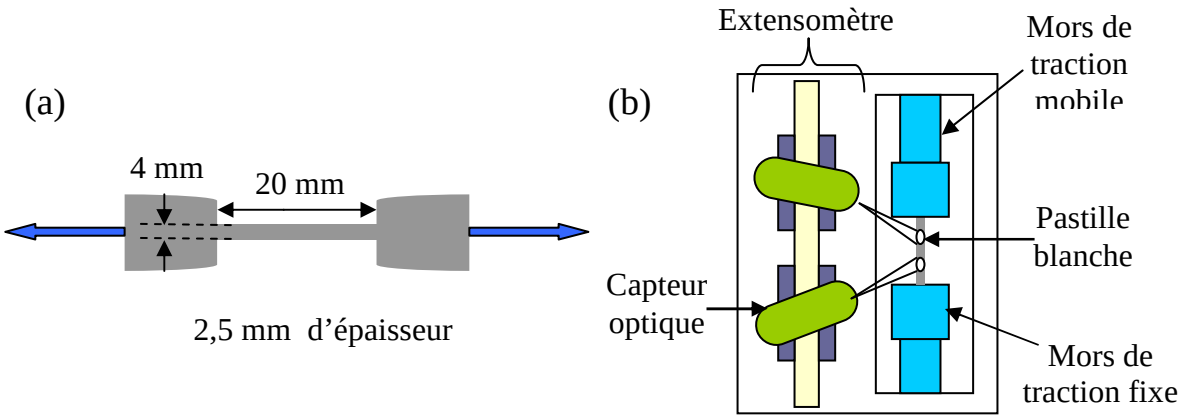


Figure 2-8. Conditions expérimentales des essais de traction : (a). Dimensions des échantillons, (b). Répartition des différents éléments utilisés durant l'essai.

2.3.1.2 Résultats obtenus

Un exemple de courbe σ-ε obtenu pour un élastomère chargé est représenté en Figure 2-9.

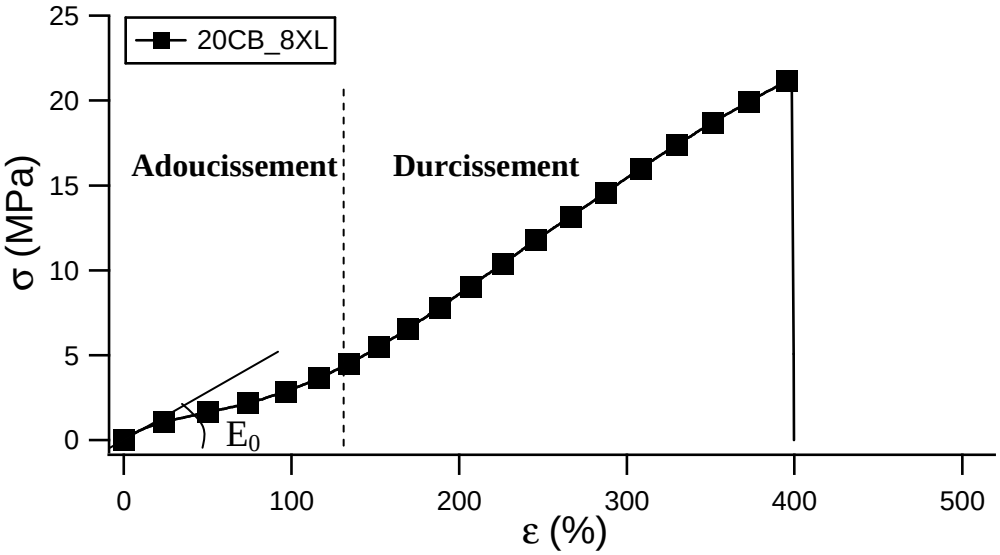


Figure 2-9. Courbe σ-ε de la traction uniaxiale d'un élastomère chargé.

Cette figure permet de distinguer une zone d'adoucissement aux déformations intermédiaires (la pente à l'origine, E_0, est le module d'Young), et une zone de durcissement. Une description du comportement du matériau a déjà été faite au Chapitre 1 (1.3.3.5).

La reproductibilité des résultats obtenus est plutôt bonne. Pour 3 échantillons d'un même mélange, les courbes de contrainte se superposent. Suivant le mélange considéré, une dispersion des contraintes et déformations à la rupture peut être observée.

Les courbes σ-ε, représentatives de tous les mélanges, sont regroupées dans la Figure 2-10. (La Figure 2-11 est un agrandissement dans une gamme de déformation [0 ; 100%]).

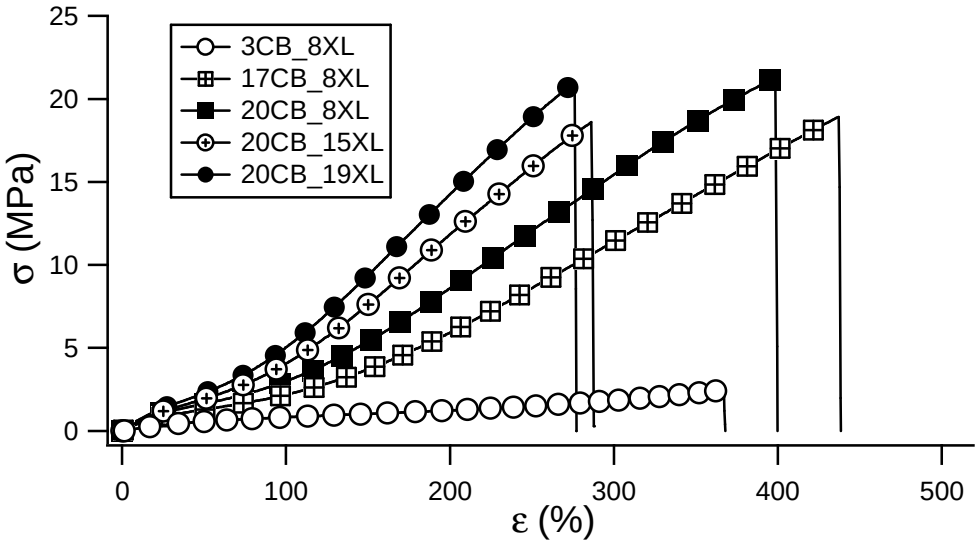


Figure 2-10. Courbes σ-ε obtenues en traction uniaxiale pour tous les mélanges.

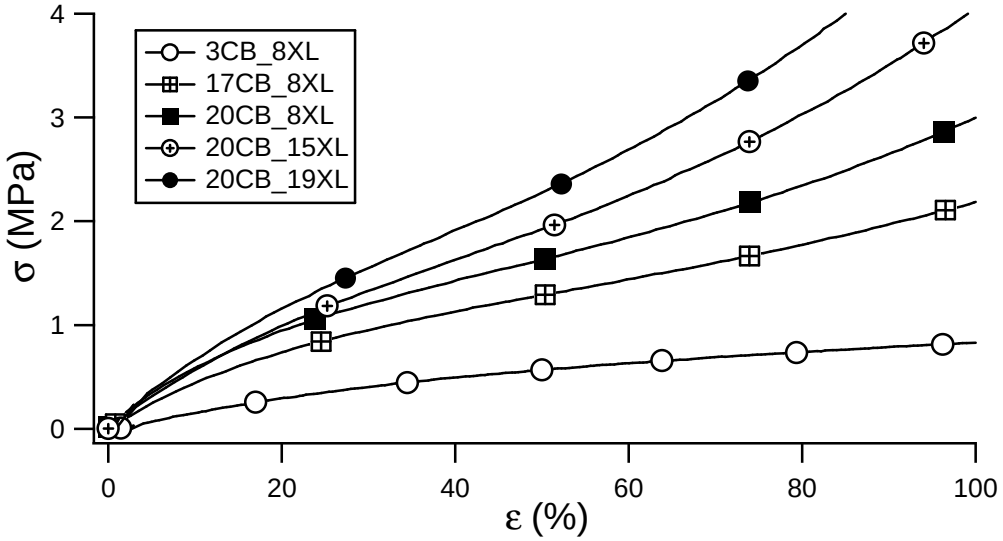


Figure 2-11. Agrandissement de la courbe σ-ε de tous les mélanges dans la gamme de déformation 0-100%.

Les contraintes et déformations à la rupture et le module d'Young E_0, peuvent être relevés pour chaque courbe. Mais aussi la densité d'énergie à rupture, W (J/m^3), définie par :

$$W = \int_0^{\varepsilon_{rupture}} \sigma(\varepsilon)d\varepsilon \qquad \textbf{Eq. 2-3}$$

W est en général la fonction d'énergie des lois constitutives (Chapitre 1).

Les valeurs relevées sont regroupées dans le Tableau 2-6.

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
$\varepsilon_{rupture}$ (%)	**410** ± 29	**453** ± 24	**403** ± 25	**280** ± 17	**260** ± 12
$\sigma_{rupture}$ (MPa)	**3,0** ± 0,4	**19,6** ± 1,3	**21,2** ± 0,6	**18,0** ± 1,1	**19,6** ± 1,1
E_0 (MPa)	**1,9** ± 0,4	**4,9** ± 0,5	**6,6** ± 0,6	**7,2** ± 0,7	**8,2** ± 0,5
W (x10^6 J/m^3)	**5,0** ± 0,5	**36,8** ± 7,5	**36,6** ± 2,4	**21,6** ± 1,3	**23,3** ± 2,4

Tableau 2-6. Ensemble des valeurs des contraintes et déformations à la rupture, ainsi que le module d'Young et la densité d'énergie totale, pour tous les mélanges.

Plusieurs commentaires peuvent être faits sur la Figure 2-10 et le Tableau 2-6 :

- Les valeurs des $\varepsilon_{rupture}$ sont cohérentes par rapport à la composition. C'est-à-dire que **les mélanges les moins réticulés auront une extensibilité limite beaucoup plus importantes que les mélanges très réticulés** (d'où une $\varepsilon_{rupture}$ plus importante). Si une densité pontale ν_1 est considérée pour les mélanges peu réticulés, et ν_2, pour les 2 mélanges très réticulés, le rapport des extensibilités limite sera, en l'absence de charge, $\sqrt{2}$. Le rapport des déformations à la rupture est légèrement différent (plutôt 0,6) car les charges empêchent le réseau vulcanisé d'atteindre sa véritable extensibilité limite.

- **La contrainte nominale à la rupture est pilotée par le taux de charge** et est de l'ordre de 20MPa pour les mélanges chargés.

- Les valeurs de la densité d'énergie totale indiquent que **les mélanges les plus résistants à la rupture en traction sont 20CB_8XL et 17CB_8XL**.

- Il est intéressant de souligner la similarité entre les courbes des 20CB_15XL et 20CB_19XL, alors que 20CB_15XL a plus de ponts courts.

- Remarquons que si les modules de cisaillement G' du Tableau 2-3 sont multipliés par 3, les valeurs obtenues rejoignent celles du module d'Young, E_0. Ceci est un révélateur du comportement **incompressible** des mélanges. **E_0 est donc piloté par le taux de charge**.

A R E T E N I R

Les essais de traction ont révélé **trois classes de mélanges** : l**es mélanges chargés et très réticulés** (20CB_15XL et 20CB_19XL), **les mélanges chargés et peu réticulés** (17CB_8XL et 20CB_8XL) **et le mélange peu chargé** (3CB_8XL). Nous aurons l'occasion de retrouver cette classification à de nombreuses occasions.

Il serait possible de modéliser le comportement des mélanges en traction avec une loi phénoménologique pour estimer l'extensibilité limite du réseau. Mais, la courbe de traction contient les contributions élastiques et visqueuses du matériau. Il n'y a que la contribution élastique qui peut révéler l'extensibilité limite. Il s'agira donc d'étudier la partie élastique en effectuant, par exemple, des essais cyclés.

2.3.2 Sollicitations cycliques uniaxiales

Le sujet central de l'étude concerne le comportement en fatigue de matériaux fissurés. Près d'une fissure il est probable que le matériau subisse de grandes déformations. C'est pourquoi une étude des mélanges soumis à des essais cyclés aux grandes déformations s'impose.

2.3.2.1 Conditions expérimentales

Les échantillons sont les mêmes éprouvettes « haltère » que précédemment. La machine d'essai est un autre appareil ZWICK capable d'appliquer plusieurs cycles, et dont le type de sollicitation (nombre de cycles, amplitude, vitesse…) est programmable. Le protocole expérimental reste le même. Le mode d'asservissement principal est le déplacement, mais la décharge des cycles a été arrêtée à force nulle (et non à déformation nulle). La démarche d'étude est la suivante : à partir des valeurs de $\varepsilon_{rupture}$ obtenues par les essais de traction, des cycles ont été appliqués avec des déformations maximales ε_{max} correspondant à 25%, 50%, 75% et 90% de $\varepsilon_{rupture}$. Tous les tests ont été faits à 500mm/min.

2.3.2.2 Paramètres de départ et allure des résultats

Pour commencer, nous avons représenté la déformation en fonction du temps, pour les deux types d'essais souhaités, en Figure 2-12 (exemple pris pour 20CB_8XL) :

- Un essai avec 8 cycles ayant la même ε_{max} (Figure 2-12 (a)).

- Un essai à 8 cycles où ε_{max} est croissante : 2 cycles à 25% de $\varepsilon_{rupture}$, puis 2 cycles à 50 % de $\varepsilon_{rupture}$, puis 2 cycles à 75 % de $\varepsilon_{rupture}$ et 2 cycles à 90 % de $\varepsilon_{rupture}$ (Figure 2-12 (b)).

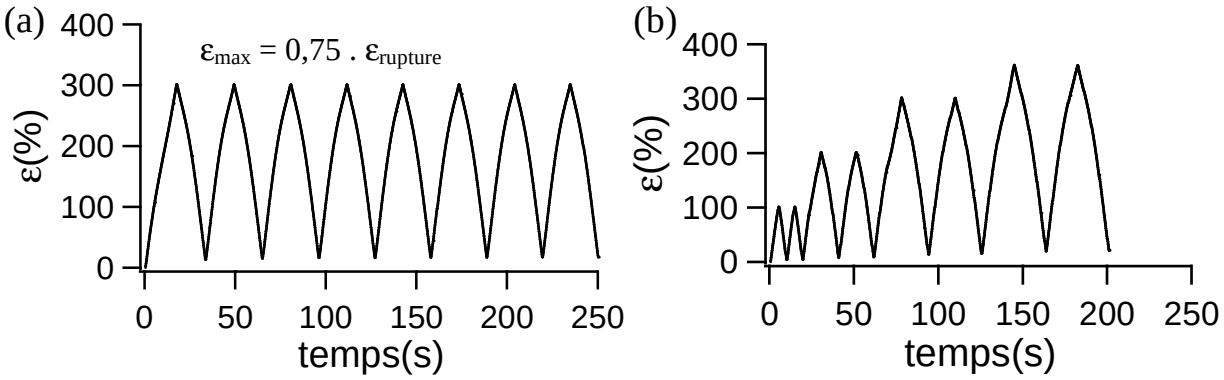


Figure 2-12. Evolution de $\varepsilon(t)$: (a). 8 cycles à même $\varepsilon_{amplitude}$, (b). 8 cycles avec une augmentation de ε_{max} tous les deux cycles.

La Figure 2-13 correspond aux courbes σ-ε des deux types d'essai. Elle avait déjà été prise comme exemple au Chapitre 1 pour décrire l'effet Mullins.

Comme pour les essais de traction, la reproductibilité des courbes obtenues est plutôt bonne.

Les informations pouvant être extraites de ces figures sont : la densité d'énergie dissipée de chaque hystérèse (principalement l'hystérèse Mullins -1er cycle- et l'hystérèse visco-élastique du 2ème cycle), la déformation rémanente, et l'amplitude des contraintes des 1er et 2ème cycles.

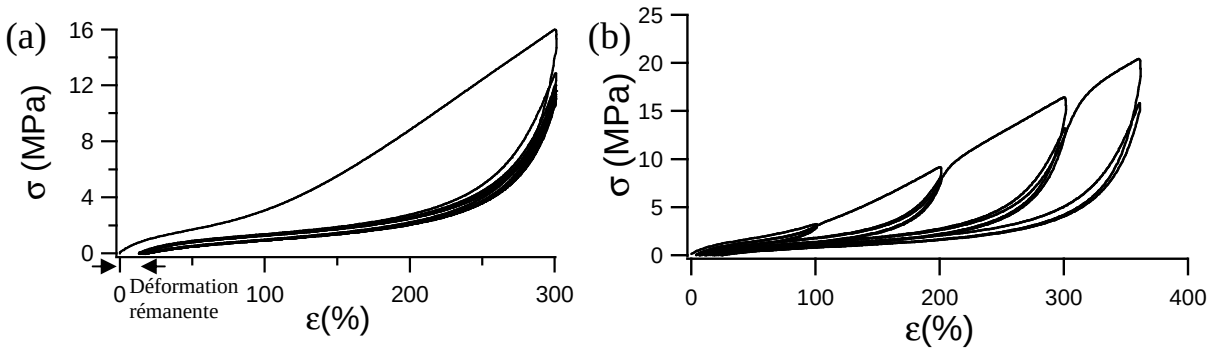


Figure 2-13. Courbes σ-ε obtenues avec les deux types d'essais possibles (exemple de 20CB_8XL) : (a). 8 cycles à même ε_{max}, (b). 8 cycles avec augmentation de ε_{max} tous les deux cycles.

Dans ce qui suit, **seules les courbes obtenues avec le 1er type d'essai** (8 cycles à même ε_{max}) **seront exploitées**. Le 2ème type d'essai a simplement permis de montrer la réapparition de l'effet Mullins à ε_{max} croissante. De plus, il fournit des résultats très proches de ceux du 1er type d'essai (en mettant de côté les énergies d'hystérèse et la déformation rémanente).

2.3.2.3 Résultats obtenus pour tous les mélanges

Une courbe σ-ε des 1er et 2ème cycles a été représentée en Figure 2-14 dans le cas d'un mélange chargé (ε_{max}=175%). Pour comparer la réponse des mélanges, les courbes σ-ε des 1er et 2ème cycles ont été représentées séparément dans les Figures Figure 2-15 et Figure 2-16 (la valeur de ε_{max} a été prise à 175%).

Les mélanges chargés montrent bien une hystérèse importante (que ce soit celle du 1er ou du 2ème cycle). L'hystérèse des 2 mélanges chargés très réticulés est plus importante que les autres à iso-ε_{max}. Cela est cohérent par rapport à la grande amplitude de contrainte observée et à la grande rigidité qui les caractérise. Donc, pour appliquer une même $\varepsilon_{amplitude}$ à tous les mélanges, **il faudra fournir plus d'énergie aux mélanges chargés très réticulés.** Le mélange le moins chargé ne présente pas d'effet Mullins, et l'hystérèse viscoélastique n'est presque pas visible.

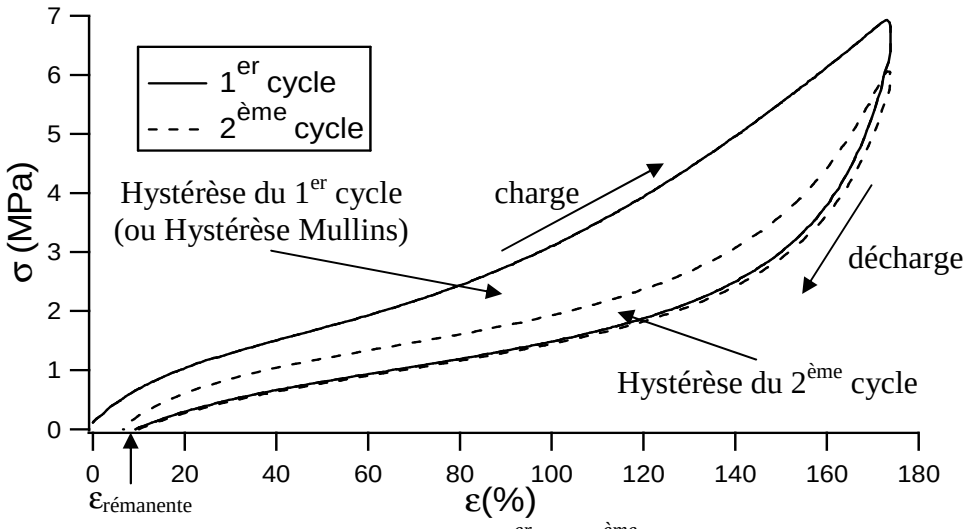


Figure 2-14. Courbe σ-ε comprenant les 1er et 2ème cycles pour un mélange chargé (exemple du 20CB_8XL). ε_{max}=175%.

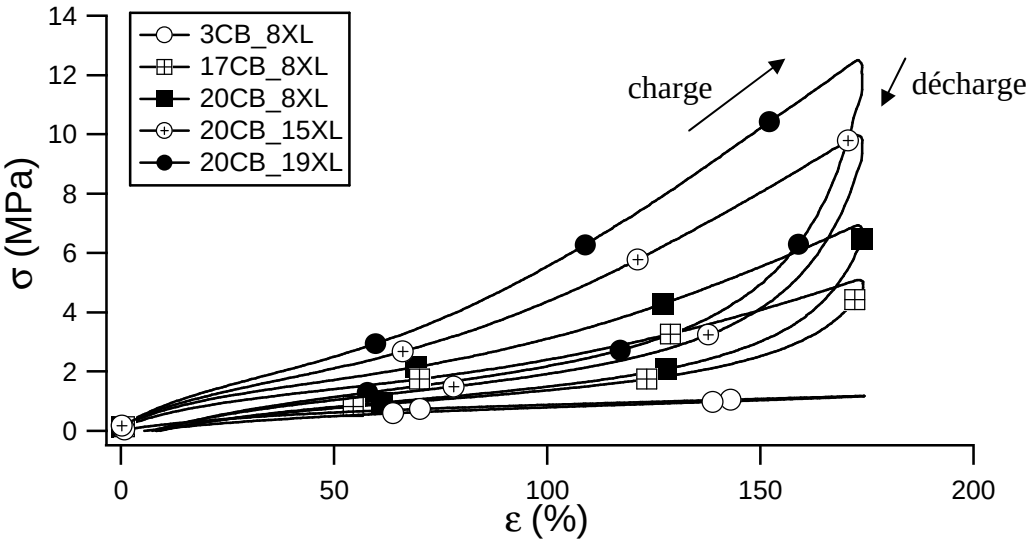


Figure 2-15. Courbes σ-ε du 1er cycle, obtenues pour tous les mélanges avec ε_{max} = 175%.

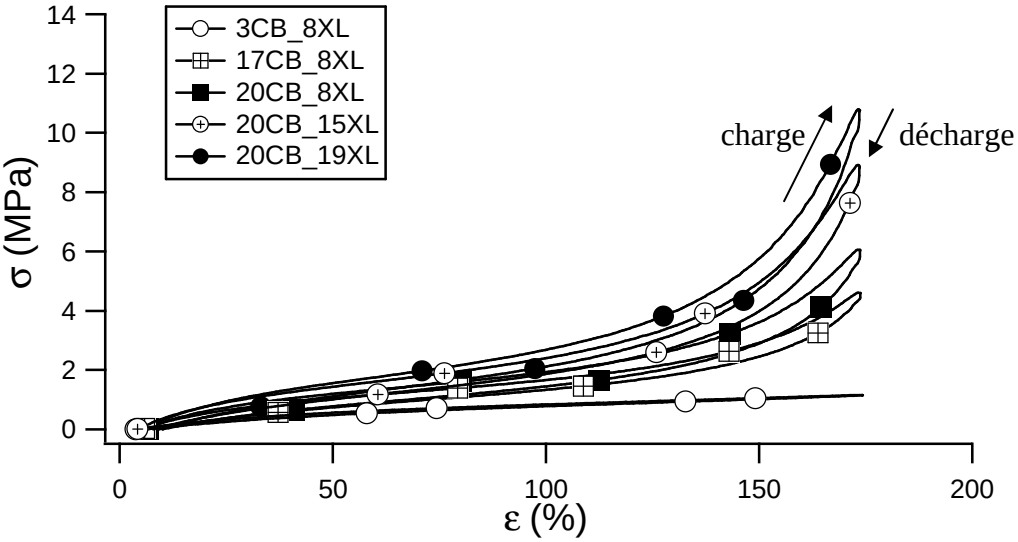


Figure 2-16. Courbes σ-ε du 2ème cycle, obtenues pour tous les mélanges avec ε_{max} = 175%.

Dans les Figures 2-15 et 2-16, les informations pouvant être relevées sont :

- La contrainte maximale des cycles concernés, σ_{max}
- La déformation rémanente à la décharge du 1er cycle, $\varepsilon_{rémanente} = \varepsilon(\sigma = 0)$
- Les densités d'énergie des hystérèses (ou énergies dissipées) : $W_{d_1er\ cycle}$ (l'aire entre la courbe de charge et la courbe de décharge du 1er cycle) et $W_{d_2ème\ cycle}$ (l'aire entre la courbe de charge et la courbe de décharge du 2ème cycle).

Les valeurs obtenues ont été regroupées dans le Tableau 2-7. Ce tableau est représentatif du classement que nous obtiendrions généralement pour d'autres amplitudes de déformation.

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
$\sigma_{max_1er_cycle}$ (MPa)	**1,18** ± 0,06	**5,06** ± 0,3	**6,93** ± 0,3	**9,97** ± 0,5	**12,51** ± 0,5
$\sigma_{max_2ème_cycle}$ (MPa)	**1,15** ± 0,04	**4,60** ± 0,1	**6,04** ± 0,3	**8,92** ± 0,3	**10,76** ± 0,2
$\varepsilon_{rémanente}$ (%)	**5,4** ± 0,2	**7,8** ± 0,4	**9,2** ± 0,3	**7,2** ± 0,3	**7,9** ± 0,4
$W_{d_1er_cycle}$ (x 10^6 J/m3)	**0,22** ± 0,01	**1,64** ± 0,04	**2,52** ± 0,02	**3,63** ± 0,05	**4,81** ± 0,02
$W_{d_2ème_cycle}$ (x 10^6 J/m3)	**0,16** ± 0,01	**0,57** ± 0,02	**0,84** ± 0,01	**0,99** ± 0,01	**1,04** ± 0,01

Tableau 2-7. Valeurs de $\varepsilon_{rémanente}$, de σ_{max} et de la densité d'énergie W_d des 1er et 2ème cycles, relevées pour tous les mélanges.

Ce tableau montre des différences importantes entre les 1er et 2ème cycles, que ce soit pour les valeur de σ_{max} ou de W_d. Cela rejoint la description faite au Chapitre 1.

En étudiant les valeurs obtenues pour le 1er ou le 2ème cycle, des différences flagrantes peuvent être observées entre les mélanges chargés et 3CB_8XL :

- La densité d'énergie $W_{d_1er\ cycle}$ (ou $W_{d_2ème\ cycle}$) des mélanges chargés est très importante (surtout pour les mélanges les plus réticulés) comparée à celle de 3CB_8XL. L'écart entre les valeurs peut atteindre un facteur 20.

- Les valeurs de $\varepsilon_{rémanente}$ sont proches, mais celles des mélanges chargés sont un peu plus élevées. Notons que la présence de charges, si elle modifie énormément le comportement mécanique en grandes déformations ne modifie que très peu la déformation rémanente et qui plus est de façon peu systématique, ce qui est une propriété remarquable des élastomères chargés par rapport aux élastomères thermoplastiques par exemple.

L'effet des charges est encore plus flagrant si nous représentons $W_{d_1er_cycle}$ et $W_{d_2ème_cycle}$ (Figures Figure 2-17 et Figure 2-18) en fonction de ε_{max}.

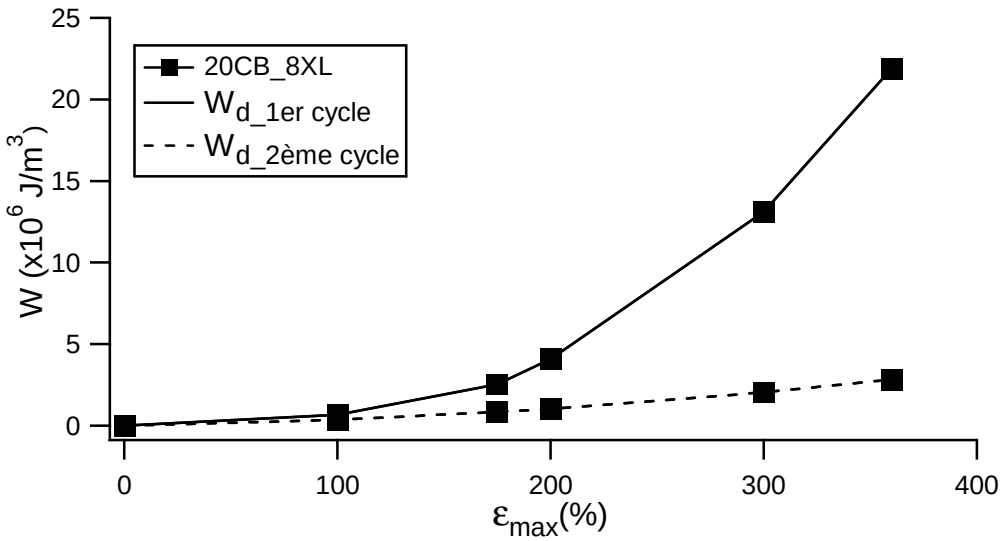


Figure 2-17. Courbes de $W_{d_1er_cycle}$ et $W_{d_2ème_cycle}$ en fonction de ε_{max}. Exemple du mélange 20CB_8XL.

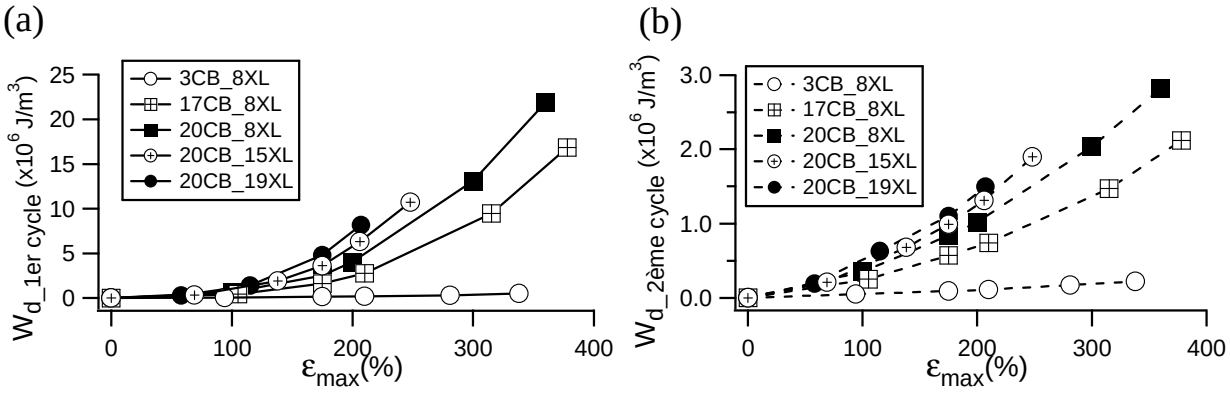


Figure 2-18. (a). $W_{d_1er_cycle}$ en fonction de ε_{max} pour tous les mélanges et (c). $W_{d_2ème_cycle}$ en fonction de ε_{max} pour tous les mélanges.

La question s'est aussi posée pour l'énergie totale fournie aux mélanges lors des essais cyclés. Nous avons représenté, sur la Figure 2-19, les densités d'énergies $W_{_charge}$ (l'aire totale en dessous de la courbe de charge du 1er cycle) et $W_{_décharge}$ (l'aire totale en dessous de la courbe de décharge du 1er cycle) en fonction de ε_{max}, pour tous les mélanges.

Alors que l'énergie sous la courbe de charge reflète le taux de charge et le taux de réticulation, $W_{_décharge}$ semble être plus sensible à l'effet du taux de réticulation du réseau.

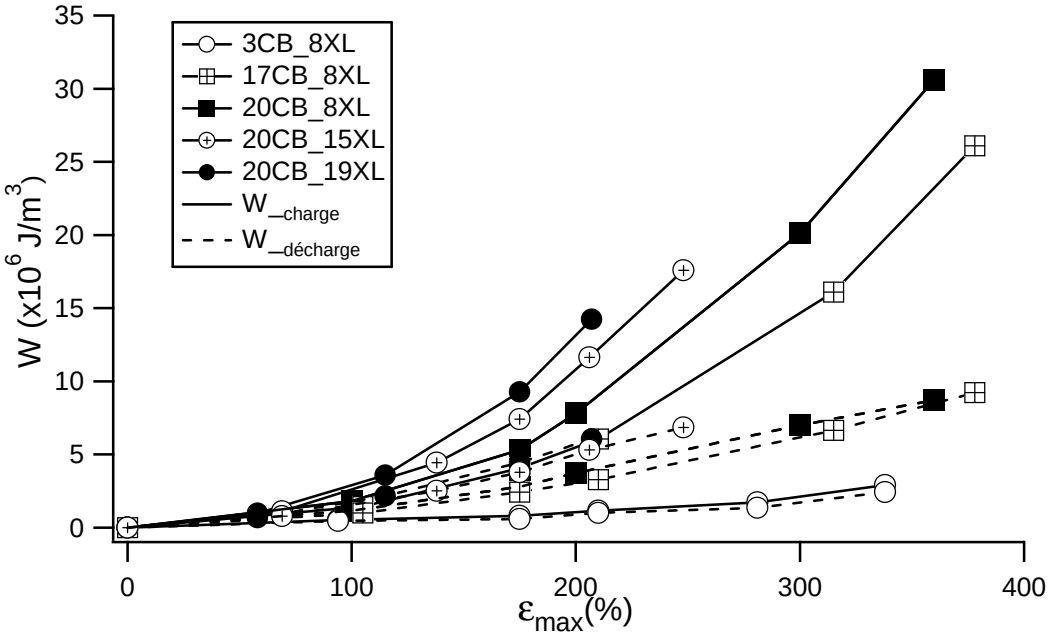


Figure 2-19. Evolution des densités d'énergie totales en dessous des courbes de charge et de décharge du 1er cycle en fonction de ε_{max}, pour tous les mélanges.

Les résultats obtenus montrent bien que **le taux de charge pilote l'effet Mullins**. D'autre part, ils révèlent un classement des mélanges identique à celui observé lors des tests de traction :

- **Les mélanges chargés très réticulés** qui présentent, lors de leur déformation, une hystérèse et une contribution élastique importante ;

- **Les mélanges chargés peu réticulés** qui ont une hystérèse et une contribution élastique « moyenne » ;

- **le mélange le moins chargé** qui présente peu d'hystérèse (pas d'effet Mullins) et une faible contribution élastique.

L'étude de l'effet Mullins était importante car celui-ci induit de l'anisotropie et son ampleur (ou degré d'endommagement) augmente avec ε_{max} (cf. Chapitre 1).

Il était aussi important de définir les différentes contributions énergétiques, générées pendant un cycle, qui pourraient intervenir dans un bilan énergétique de fracture.

A RETENIR

Le comportement de nos mélanges a été caractérisé aux grandes comme aux petites déformations. Les résultats ont montré que l'adoucissement de contrainte (effet Payne et Mullins) était piloté principalement par le taux de charge. Ils ont de plus révélé le classement des mélanges suivant leur résistance à la traction et leur comportement viscoélastique à une fréquence de l'ordre du Hz. Mais, il y a un facteur important qui n'a pas encore été étudié : le comportement viscoélastique aux temps longs. En effet, durant un test de fatigue, le matériau peut être sollicité pendant plusieurs heures (voire plusieurs jours). Il est probable que, près d'une fissure, le matériau voit ses propriétés évoluer au cours du temps.

Il faudra donc étudier l'évolution temporelle de la déformation ou de la contrainte sur des échelles de temps comparables à celles mises en jeu lors des essais de propagation en fatigue. Le test mécanique le plus indiqué est, dans ce cas, le fluage ou la relaxation.

2.4 EVOLUTION TEMPORELLE DES PROPRIETES MECANIQUES

Quelques essais de **fluage statique** ont été faits sur les mélanges de l'étude.

Nous avons travaillé en statique car le fluage dynamique (dans le cas d'essais cyclés) nécessite la prise en compte de beaucoup de paramètres : l'amplitude de contrainte, la contrainte moyenne, la vitesse de sollicitation, la polarisation, les effets biaxiaux, …

Une étude approfondie du fluage dynamique nécessiterait à elle seule une thèse supplémentaire. Il s'agit juste d'avoir une idée **qualitative** du comportement de nos mélanges lors des essais de fluage.

Le test de fluage nous donne des informations sur l'évolution temporelle de la déformation. Il a été choisi, au lieu de la relaxation, en prévision de l'étude du champ de déformation en pointe de fissure qui sera faite par la suite.

2.4.1 Essais de fluage

Le fluage est une augmentation, dépendante du temps, de la déformation sous charge constante. La relaxation est, quant à elle, une diminution, dépendante du temps, de la contrainte sous déformation constante (Figure 2-20).

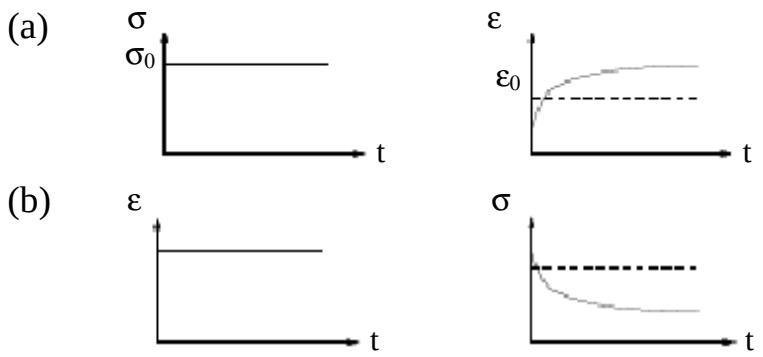


Figure 2-20. Courbes caractéristiques (a). de fluage et (b). de relaxation.

Le fluage au temps t s'exprime comme un pourcentage de la déformation initiale, ε_0 :

$$F(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}.100\% \qquad \textbf{Eq. 2-4}$$

Le fluage dans le caoutchouc se compose d'un fluage physique (dû au glissement des chaînes) et d'un fluage chimique (dû à la rupture des chaînes). Les vitesses de fluage physique (A) et chimique (B) sont respectivement proportionnelles à log t et à t. Le **fluage total** s'exprime par :

$$F(\%) = A\log_{10}\left(\frac{t}{t_0}\right) + B(t - t_0) \qquad \textbf{Eq. 2-5}$$

Un paramètre généralement important à considérer est la **complaisance** J(t) définie par :

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \qquad \textbf{Eq. 2-6}$$

2.4.1.1 Démarche expérimentale

Les échantillons, l'appareil de traction et les outils de mesure sont les mêmes que précédemment. Seul le mode de sollicitation change.

Les mélanges ont été testés de sorte qu'ils aient, au temps initial t_0, la même déformation ε_0 (travail à iso-ε_0). Nous avons utilisé les courbes σ-ε obtenues en traction (Figure 2-10) : Pour un même ε_0, une contrainte σ_0 différente est appliquée pour chaque mélange.

$\varepsilon(t)$ a été étudiée pour un ε_0 de 20 % et de 200 %. Ces niveaux de déformation sont susceptibles d'exister près d'une fissure. Il est aussi probable que le matériau s'échauffe beaucoup en fatigue. C'est pourquoi des essais de fluage ont été faits à température ambiante et à 50°C.

L'application de la rampe de contrainte σ_0 s'est faite à une vitesse de 500 mm/min. Le temps d'essai est de 30 minutes.

2.4.1.2 Résultats obtenus

La reproductibilité des essais est généralement plutôt bonne. Il y a tout de même une certaine dispersion à 50°C. La Figure 2-21(a) est un résultat brut obtenu, à température ambiante, pour un mélange chargé (20CB_8XL). Dans cette figure, le niveau ε_0 étudié est de 200 % et la contrainte σ_0 est de 8,6 MPa. La représentation généralement utilisée est celle en log-log (Figure 2-21 (b)). La Figure 2-21(c) montre l'évolution temporelle de la fonction fluage F (Cela revient au même de comparer le comportement des mélanges avec F ou avec $\varepsilon(t) - \varepsilon_0$).

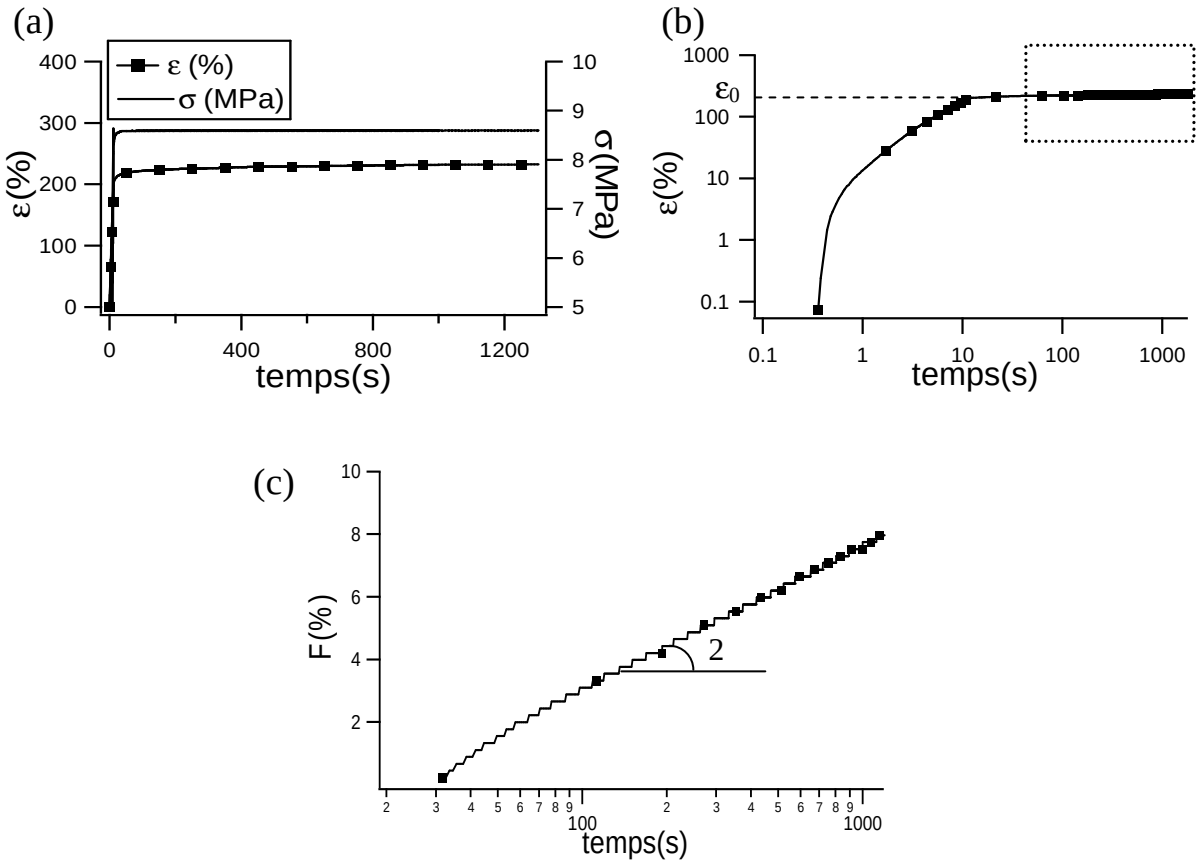


Figure 2-21. Représentation, en fonction du temps, (a). de la contrainte et de la déformation, (b). de la déformation en log-log, (c). du fluage F. Exemple pris pour le mélange 20CB_8XL.

Les courbes de fluage obtenues, pour tous les mélanges sont regroupées dans la Figure 2-22.

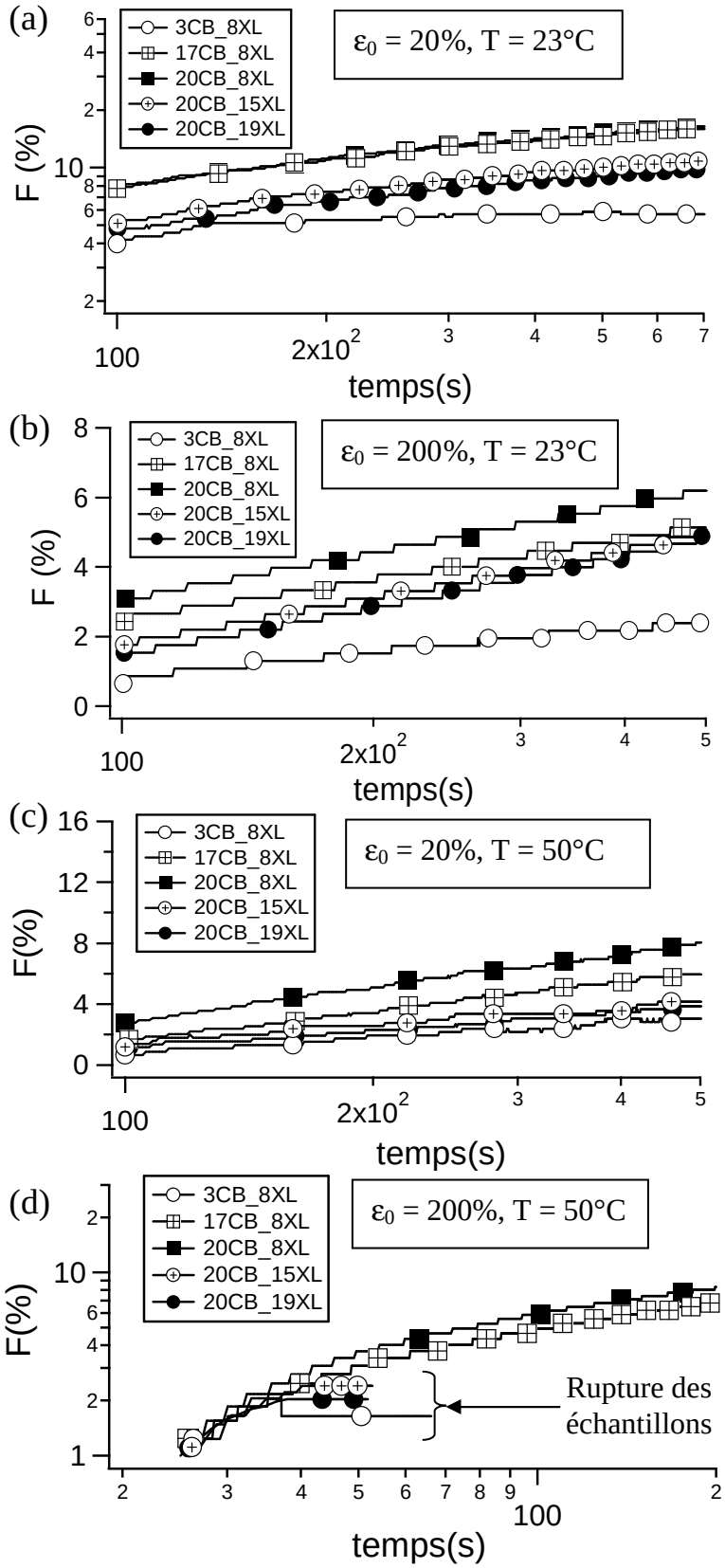


Figure 2-22. Fluage en fonction du temps pour tous les mélanges : (a). ε_0 = 20%, T = 23°C, (b). ε_0 = 200%, T = 23°C, (c). ε_0 = 20%, T = 50°C, (d). ε_0 = 200%, T = 50°C.

La Figure 2-22 montre que **le taux de charge pilote le fluage**, ce qui est concevable à cause de l'effet hydrodynamique apporté par les charges. De plus, **le passage à 50°C accélère le fluage.**

Les mélanges sont répartis suivant les 3 classes précédemment décrites :

- **Les mélanges chargés peu réticulés** montrent un niveau de fluage important quelque soit ε_0 ou la température. La déformation $\varepsilon(t)$ de ces mélanges évolue plus vite que celle de 3CB_8XL. **Ils résistent peu au fluage**.

- **Les mélanges chargés très réticulés** qui ont un niveau de fluage inférieur. La déformation correspondante $\varepsilon(t)$ évolue pratiquement à la même vitesse que celle de 20CB_8XL et 17CB_8XL mais à un niveau très inférieur. Il faut noter que ces mélanges rompent, dans la Figure 2-22(d), 10-20 secondes après l'application de σ_0. **Ces mélanges sont résistants au fluage**.

- **Le mélange le moins chargé** présente un niveau de fluage faible et la déformation évolue lentement. La Figure 2-22(d) montre que 3CB_8XL casse aussi très tôt après l'application de σ_0. **Ce mélange est donc très résistant au fluage**.

A RETENIR

Le fluage est lié au comportement visqueux du matériau lors de sa déformation. Il est donc concevable d'observer une accélération de ce phénomène aux grandes températures. Les résultats obtenus vont dans le sens d'un fluage dû à l'écoulement progressif du réseau de charges sous contrainte qui serait limité par la présence des points de réticulation chimique.

Nous aurions pu appliquer des pré-cycles pour supprimer l'effet Mullins, mais d'après les résultats des essais cyclés, cela ne changerait pas le classement des mélanges.

Le fluage peut être accentué par les charges et par la température. Il peut avoir lieu en pointe de fissure, surtout dans des conditions de fatigue. Mais, il n'est pas le seul. On sent que les effets du fluage sont limités par le « maillage » du réseau ou, plus exactement, par l'extensibilité limite du réseau.

2.5 VERS L'EXTENSIBILITE LIMITE DU RESEAU

L'autre paramètre important influant sur le matériau en pointe de fissure est l'extensibilité limite du réseau réticulé. En effet, il est probable que les agrégats de charge se déstructurent à proximité d'une entaille et transfèrent la charge plus directement sur le réseau vulcanisé. Comment estimer l'extensibilité limite du réseau avec un ensemble d'amas de charges ?

2.5.1 Estimation basique de l'extensibilité limite

Avant tout, il faut rappeler que théoriquement et en l'absence de contraintes topologiques, l'extensibilité limite ξ d'une chaîne isolée est de l'ordre de $N^{1/2}$ ce qui donnerait, pour une centaine de monomères par chaîne, ξ = 1000 %. Dans ce cas, comme il a été vu, une différence d'un facteur $\sqrt{2}$ serait observée, en l'absence de charge, entre les extensibilités de nos mélanges. En première approximation, pour estimer la valeur de l'extensibilité limite du réseau chargé, nous pouvons utiliser les valeurs de ν_X. En effet, comme il a été précédemment dit, la densité pontale en moles/m^3 ν_X est obtenue à partir de mesures de gonflement prenant en compte la présence de charges avec un facteur correctif. La valeur de N_c obtenue sera donc plus réaliste. ν_X est relié à la masse molaire moyenne de chaîne entre points de réticulation M_c par la relation suivante :

$$\nu_X = \frac{\rho}{M_c} \qquad \textbf{Eq. 2-7}$$

où ρ est la masse volumique du polymère ($\approx$ 940 kg/m^3 pour le SBR). M_c est aussi reliée au nombre de monomères entre points de réticulation N_c par :

$$N_c = \frac{M_c}{M_{mono}} \qquad \textbf{Eq. 2-8}$$

où M_{mono} est la masse molaire d'un monomère ($\approx$100 g/mol pour le SBR), ce qui implique :

$$N_c = \frac{\rho}{M_{mono}} \frac{1}{\nu_X} \approx 9{,}4.10^3.\frac{1}{\nu_X} \qquad \textbf{Eq. 2-9}$$

Dans le cas de 3CB_8XL, 17CB_8XL, 20CB_8XL, $\nu_X \approx$ 80 mol/m^3. Ceci implique que $N_c \approx 120$, soit une extensibilité théorique de ξ = 1100%.

Quant à 20CB_15XL, $\nu_X \approx$ 150 mol/m^3, donc $N_c \approx 63$, et ξ = 800%.

Enfin, pour 20CB_19XL, $\nu_X \approx$ 190 mol/m^3, donc $N_c \approx 50$, et ξ = 700%.

Mais, ce calcul des extensibilités théoriques suppose que la distribution des longueurs de chaînes entre les charges soit homogène et qu'il n'y ait pas d'obstacles topologiques tels que charges ou enchevêtrements. Ce qui n'est bien entendu pas le cas. Ces valeurs sont donc une limite supérieure de la valeur réelle de l'extensibilité limite du réseau. La limite inférieure sera les valeurs de $1+\varepsilon_{rupture}$ obtenues en traction puisqu'elles ne font pas intervenir l'extension de tout le réseau réticulé. Mais, il serait plus pratique de disposer de valeurs plus précises et ne pas se contenter des valeurs limites.

2.5.2 Tentative d'estimation d'une extensibilité limite plus réaliste

2.5.2.1 Modèle de Mooney-Rivlin-Gent

Pour estimer des valeurs plus réalistes, une première méthode avait consisté à modéliser, par une loi de comportement, les courbes de décharge des essais cyclés. L'intérêt est de ne prendre en compte que la partie élastique qui renvoie nécessairement au réseau réticulé. Nous avions utilisé une loi du type Mooney-Rivlin-Gent [4,5] qui s'exprime par :

$$\sigma_N = 2\left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right)\frac{1}{(1 - J_1 / J_m)}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \qquad \textbf{Eq. 2-10}$$

avec, λ l'allongement, C_1 et C_2 sont les termes de Mooney-Rivlin (Chapitre 1), J_1 correspond au premier invariant de contrainte dans le cas d'une traction uniaxiale ($\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$), c'est-à-dire :

$$J_1 = I_1 - 3 = \lambda_x{}^2 + \lambda_y{}^2 + \lambda_z{}^2 - 3 = \lambda^2 + 2.\lambda^{-1} - 3 \qquad \textbf{Eq. 2-11}$$

J_m est, quant à lui, un paramètre ajustable représentant la valeur maximale possible de J_1. Ce paramètre est lié à l'extensibilité limite ($J_m(\xi)$). La particularité de ce modèle est qu'il propose, en plus, une dépendance de J_m en fonction de λ_{max}. L'utilisation de ce modèle, au début de l'étude, plutôt que celui de Vilgis-Edwards ou de Rubinstein-Panyukov, permet de s'affranchir d'un certain nombre de paramètres tels que : le nombre de chaînes entre enchevêtrements, le facteur de glissement de chaînes, la densité pontale, …

Le fit des courbes de décharge nécessite la suppression des déformations rémanentes $\varepsilon_{rémanente}$, car celles-ci ne sont pas prises en compte dans ce modèle (ni dans celui de Mooney-Rivlin). La Figure 2-23 est un exemple du fit des courbes de décharge du 1er cycle obtenue avec ε_{max} = 170 % (ou $\lambda_{max} = 1+\varepsilon_{max} = 2,7$) pour le mélange 20CB_8XL.

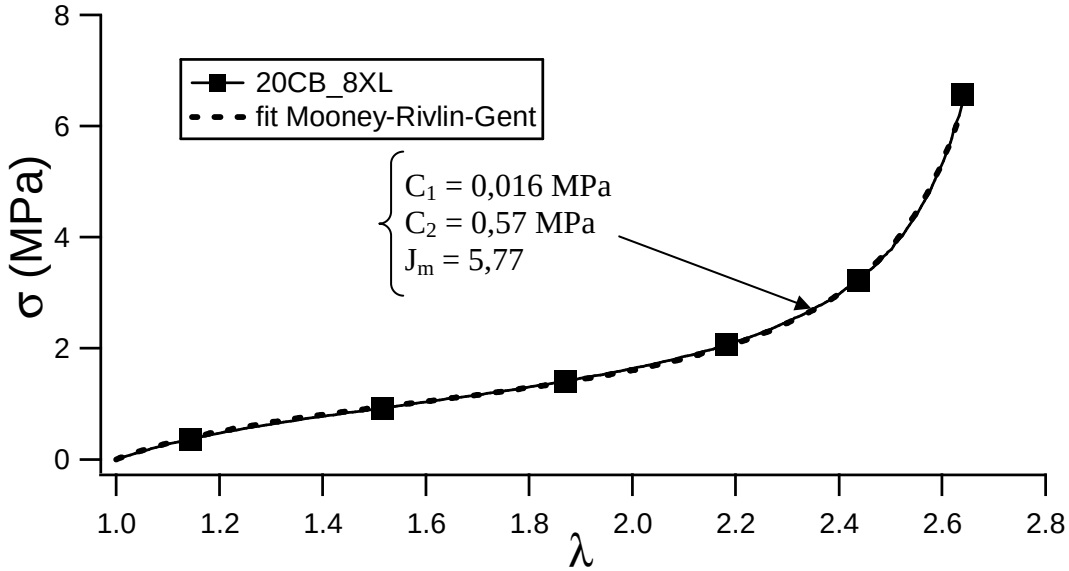


Figure 2-23. Fit de la courbe de décharge du 1er cycle appliqué au mélange 20CB_8XL (λ_{max} = 2,7).

Le fit a été appliqué pour tous les mélanges à différentes valeurs de λ_{max} (celles qui ont été utilisées pour les essais cyclés). La Figure 2-24 correspond aux courbes de J_m, en fonction de λ_{max}, obtenues pour tous les mélanges.

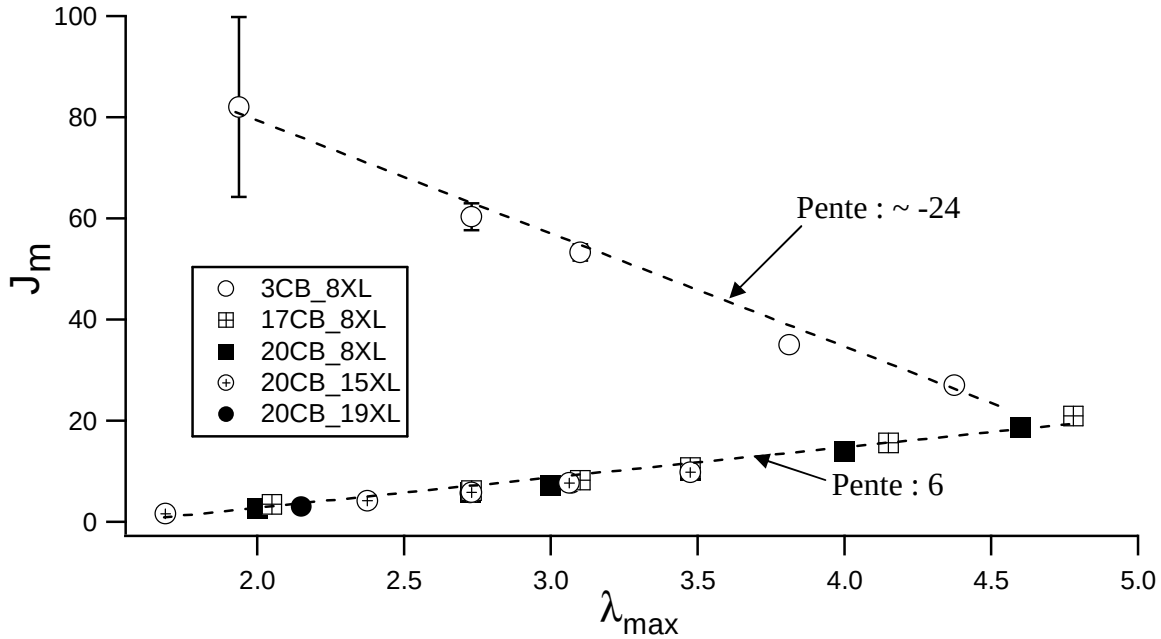


Figure 2-24. Courbes de J_m en fonction de λ_{max}, pour tous les mélanges.

Les barres d'erreur sont généralement élevées aux petites amplitudes de déformation car il y a peu de points pour appliquer le fit. Les barres d'erreur sont surtout visibles, dans cette figure, pour le mélange 3CB_8XL. Elles sont toutefois peu visibles pour les mélanges chargés car elles ne dépassent pas ± 1.

Une différence flagrante des valeurs de J_m est observée entre les mélanges chargés et le mélange 3CB_8XL. Les courbes J_m des mélanges chargés suivent toutes la même tendance et sont pratiquement superposées suivant une droite de pente 6. Ceci montre que, malgré le fit appliqué à la courbe de décharge du 1er cycle, le renforcement écrante toujours le comportement du réseau réticulé. Il sera toutefois possible de rehausser, approximativement, le niveau de la borne inférieure de l'extensibilité limite ξ en considérant les valeurs de J_m obtenues pour des λ_{max} proches de $\lambda_{rupture}$. Cela peut se résumer par le Tableau 2-8 :

mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
J_m	27,0	20,9	18,7	10,0	9,8
ξ(%)	540	480	460	350	350

Tableau 2-8. Ensemble des valeurs de J_m et de ξ déduites à partir du modèle de Mooney-Rivlin-Gent, pour tous les mélanges.

Les valeurs de ξ, dans le Tableau 2-8, sont très proches de $\lambda_{rupture} = 1+\varepsilon_{rupture}$. L'absence de réseau de charge dans 3CB_8XL laisse penser que la valeur de ξ estimée est réaliste pour ce mélange.

Une autre représentation peut être intéressante à prendre en compte pour la suite : celle de la contrainte réduite (ou de Mooney, $\sigma_{réduite} = \sigma_{nominale} / (\lambda - 1/\lambda^2)$) en fonction de $1/\lambda$

(Figure 2-25 : Courbe de $\sigma_{réduite}$ en fonction de $1/\lambda$ pour la décharge du 1er cycle). La valeur minimale de $\sigma_{réduite}$ aux déformations intermédiaires correspond à un module de cisaillement G probalement plus sensible au réseau réticulé qu'aux charges.

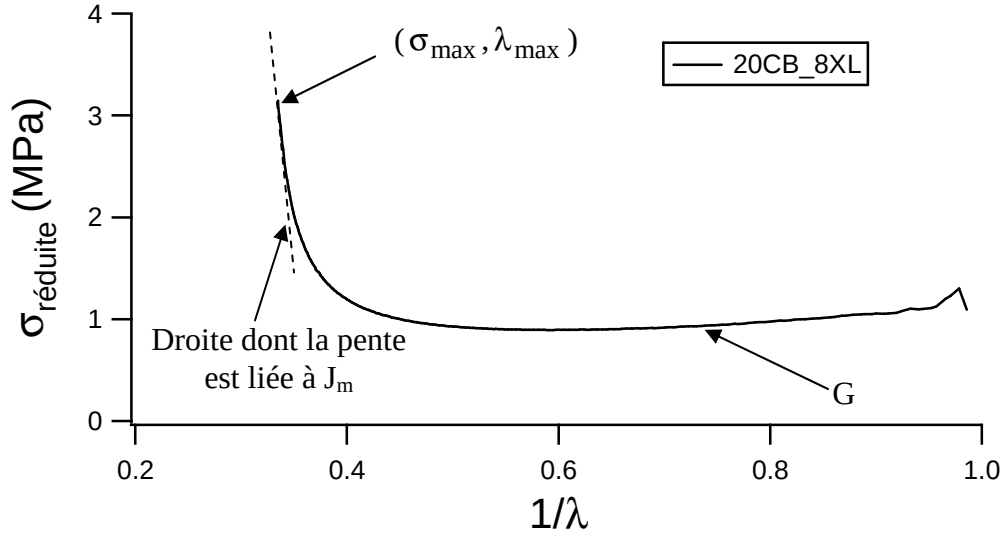


Figure 2-25. Courbe $\sigma_{réduite}$ en fonction de $1/\lambda$ pour la décharge du 1er cycle. Exemple du mélange 20CB_8XL avec $\lambda_{max} = 2{,}7$.

Ce type de courbe est très utile car il peut servir à comparer des courbes $\sigma - \lambda$ obtenues avec différents modes de sollicitation : traction uniaxiale, biaxiale, compression …

2.5.2.2 Essais de compression

Pour certains élastomères, en particulier non chargés, la déformation à la rupture en compression est plus importante que celle en traction uniaxiale [6], la contrainte hydrostatique de compression empêchant ou retardant la propagation d'une fissure. La question s'est alors posée pour les mélanges de notre étude. Car, si la déformation à rupture obtenue en compression est plus importante, on peut espérer obtenir ξ tout en évitant l'écrantage généré par le renforcement. Pour nous en assurer, nous avons choisi de faire des essais de compression équibiaxiale.

L'appareil de compression utilisé est une machine ZWICK (cellule de force : 5kN, résolution en force : 0,1N, résolution : 1µm). Les échantillons de l'étude sont de forme cylindrique (Figure 2-26), de hauteur h_0 = 7mm et de rayon a_0 = 1,75 mm. Pour effectuer ce type d'essai, il est important que la zone de contact entre l'échantillon et les plaques de compression soit la plus lubrifiée possible. Ceci afin d'éviter les phénomènes indésirables tels que le flambage ou l'effet tonneau. Le lubrifiant utilisé est le graphite. La compression a été appliquée, en mode déplacement, à une vitesse de 10µm/s. La force maximale mesurée est de -3,6kN.

La sollicitation équibiaxiale permet non seulement d'appliquer la même déformation suivant les axes transverses, mais aussi d'utiliser une seule variable d'allongement λ_{biax}, vérifiant :

$$\lambda_{comp} = \frac{1}{\lambda_{biax}^{2}} \qquad \textbf{Eq. 2-12}$$

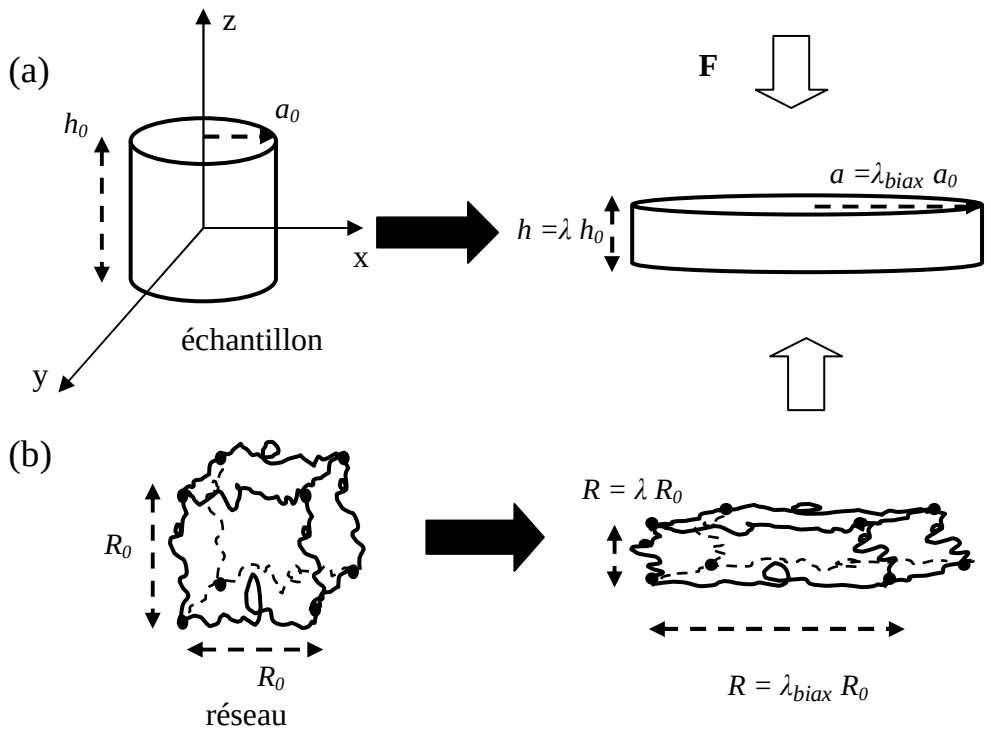


Figure 2-26. Participation de λ_{biax} à l'échelle (a). de l'échantillon, (b). du réseau.

Le modèle de Gent peut aussi être appliqué pour des essais de compression en remplaçant λ par λ_{comp} et en considérant :

$$J_1 = I_1 - 3 = \lambda_{comp}{}^2 + 2.\lambda_{comp}{}^{-1} - 3 \qquad \textbf{Eq. 2-13}$$

$$\sigma_{vraie_comp} = G\left(\frac{\lambda_{biax}{}^2 - \lambda_{biax}{}^{-4}}{1-(J_1/J_m)}\right) \qquad \textbf{Eq. 2-14}$$

$$\sigma_{réduite} = \frac{\sigma_{vraie_comp}}{\lambda_{biax}{}^2 - \lambda_{biax}{}^{-4}} \qquad \textbf{Eq. 2-15}$$

La Figure 2-27 représente un exemple d'évolution de la contrainte vraie de compression en fonction de λ_{biax}.

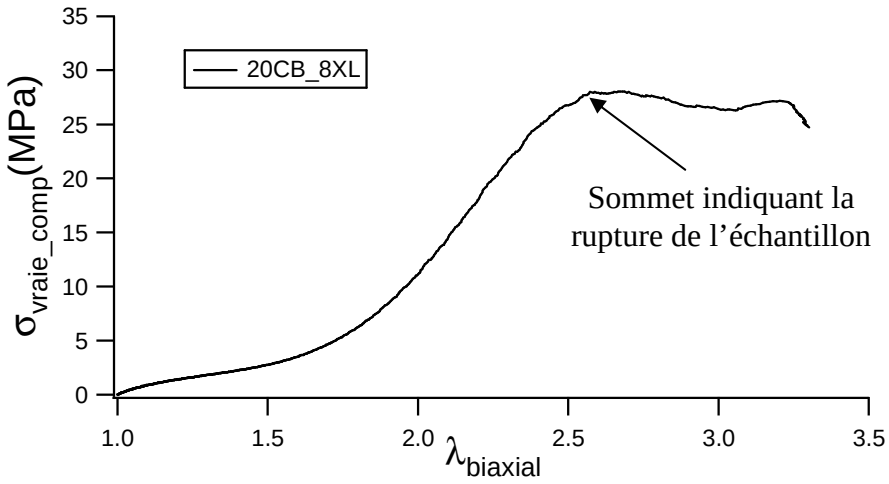


Figure 2-27. Courbe σ_{vraie_comp} en fonction de λ_{biax} (exemple pris pour 20CB_8XL).

Cette figure montre la déformation à laquelle l'échantillon cède. Il faut d'ailleurs signaler qu'à la fin de l'essai, l'échantillon ne retourne plus à sa forme initiale (ce qu'il était capable de faire à des déformations raisonnables). Cela veut dire que l'échantillon a subi un endommagement interne important sans pour autant se fracturer de façon macroscopique. Les mélanges chargés cèdent généralement pour une force de -2kN (soit pour une $\sigma_{vraie_comp} \sim 30$ MPa avec $\lambda_{comp} = 0{,}16$ et $\lambda_{biax} = 2{,}5$).

Les mélanges sont répartis suivant le classement établi en traction (les mélanges très réticulés ont un niveau de contrainte plus important que les autres à iso-λ_{biax} et le mélange le moins chargé présente un faible niveau de contrainte, mais a une grande déformation à la rupture par rapport aux autres).

Quelques essais cyclés ont été faits pour vérifier le comportement des élastomères en compression. La Figure 2-28 donne un exemple de cycle de compression pour le mélange 20CB_8XL avec une amplitude λ_{biax_amp}=2,2.

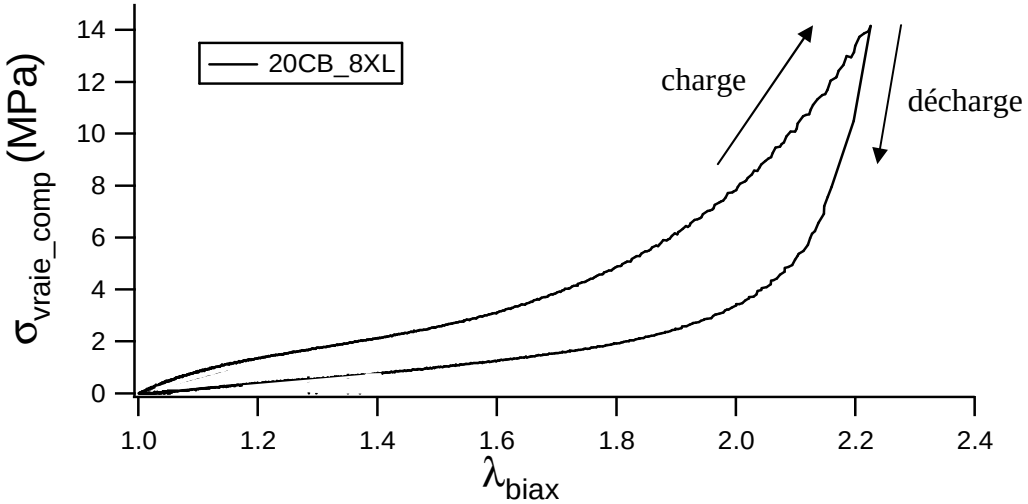


Figure 2-28.Courbe σ_{vraie_comp}, en fonction de λ_{biax},du 1er cycle de compression appliqué pour le mélange 20CB_8XL, avec une amplitude λ_{biax_amp}=2,2.

Il n'est pas nécessaire de représenter les courbes obtenues pour tous les mélanges. Les mêmes remarques peuvent être faites que lors des essais cyclés en traction uniaxiale. L'effet Mullins est toujours présent pour les mélanges chargés. Le même classement entre les mélanges peut être remarqué, que ce soit suivant les énergies d'hystérèse ou les niveaux de contrainte.

La Figure 2-29 représente $\sigma_{réduite}$ en fonction de $1/\lambda$ (avec $\lambda = \lambda_{traction}$, en traction et $\lambda = \lambda_{biax}$, en compression) pour 3 mélanges faisant parties des 3 classes précédemment décrites. Cette figure montre que les déformations à la rupture en compression sont plus faibles que celles mesurées en traction. Ceci est tout à fait normal puisqu'un critère de rupture typique est donné par une valeur critique du premier invariant de déformation J_1. On s'attend donc à ce que les valeurs de λ_{biax} critiques soient de l'ordre de la racine des valeurs obtenues en traction uniaxiale.

Les tests de compression ne permettent pas d'obtenir une meilleure estimation de l'extensibilité limite ξ que la traction uniaxiale. La problématique vient principalement du réseau de charge qui masque le comportement des autres composants du mélange. Il faut alors trouver un moyen de minimiser le renforcement. Pour tenter de répondre à cette problématique, nous avons proposé le test mécanique d'échantillons gonflés dans un bon solvant.

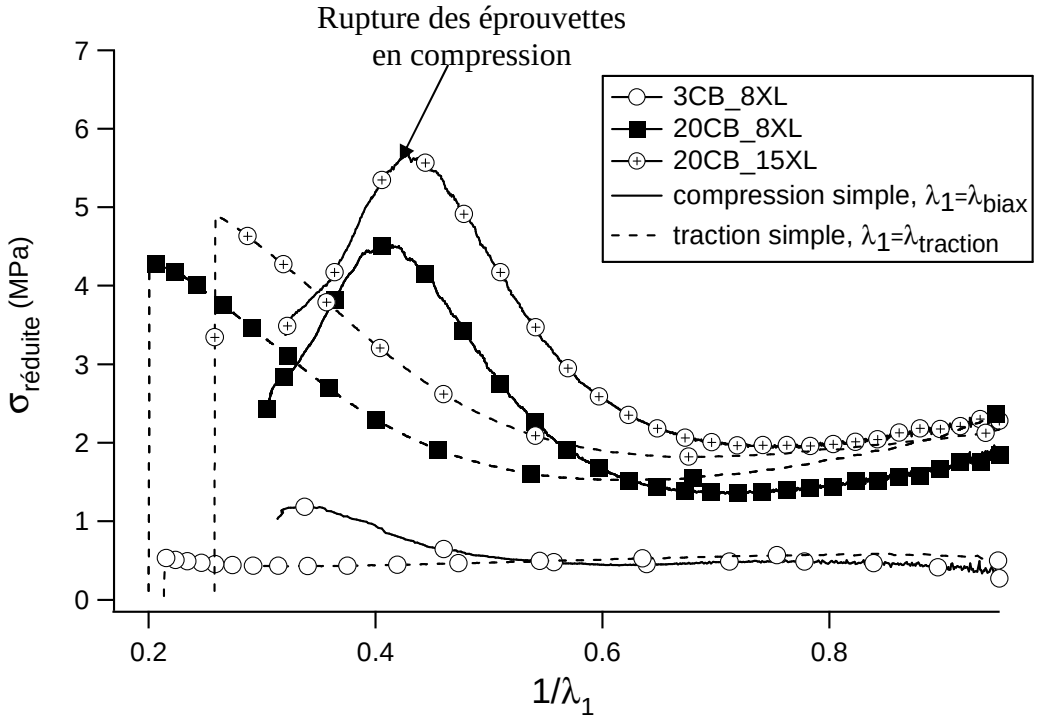


Figure 2-29. Courbes $\sigma_{réduite}$ en fonction de $1/\lambda_1$, pour les mélanges 3CB_8XL, 20CB_8XL et 20CB_15XL, obtenues en traction et compression simple.

2.5.2.3 Essais sur éprouvettes gonflées

L'intérêt d'utiliser le gonflement est de pouvoir minimiser les effets du réseau de charge (voire de le démanteler) et d'être ainsi en principe plus sensible à la structure du réseau réticulé. La démarche est discutable étant donné que le gonflement engendre une dilution des enchevêtrements, donc également une augmentation de M_e. Or, la déformation à la rupture va aussi dépendre de M_e.

Quelques essais cyclés et de traction simple ont été effectués sur des éprouvettes « haltère » gonflées. Le solvant utilisé est un mélange d'huiles industrielles et d'alcanes. Il a une bonne affinité avec les élastomères de l'étude et est suffisamment peu volatil pour éviter des essais dans un environnement saturé en solvant. Le temps nécessaire pour que les éprouvettes soient bien saturées en solvant est de 7 jours (Figure 2-30). L'appareil de traction est une machine ZWICK dont on peut programmer les cycles de sollicitation. La vitesse d'application de la déformation est de 2 mm/s.

Ce type de test est très délicat à réaliser parce que les éprouvettes gonflées sont très fragiles (elles risquent d'être écrasées par les mors de traction), et peuvent facilement glisser des mors. Etant donné que des déformations nominales inférieures à 100 % sont appliquées, il n'est pas nécessaire d'utiliser un extensomètre optique pour relever le déplacement. Les données fournies par la traverse suffisent. La reproductibilité des résultats est moins évidente à cause de la fragilité de ces éprouvettes. Les données sont plus bruitées que celles des essais précédents.

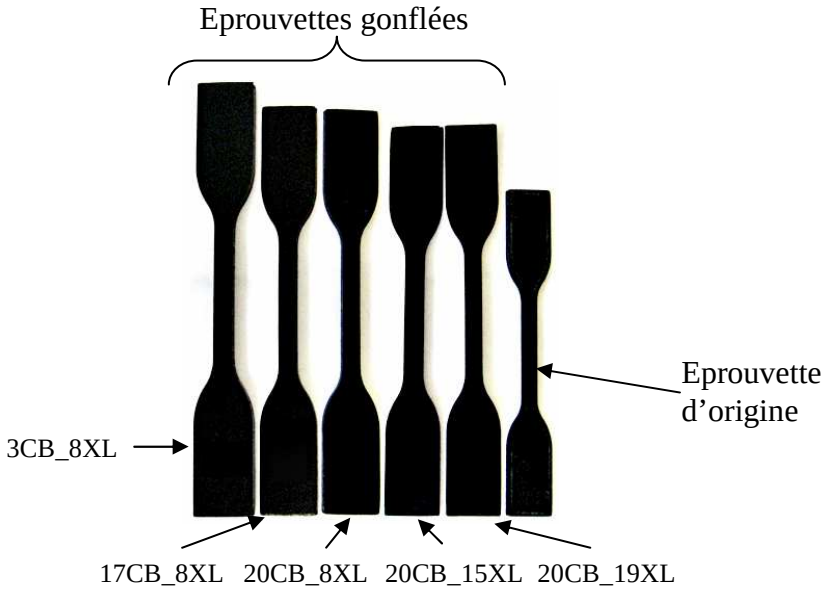


Figure 2-30. Clichés de l'ensemble des éprouvettes totalement gonflées.

La Figure 2-30 met en évidence les 3 classes de mélanges et montre que le renforcement délimite le gonflement. Si les charges n'intervenaient pas, les dimensions de 3CB_8XL, 17CB_8XL et 20CB_8XL, à l'état gonflé, seraient les mêmes étant donné qu'ils ont la même densité pontale. Le réseau de charge n'est donc pas totalement déstructuré.

La Figure 2-31 montre les courbes σ-ε obtenues en traction simple pour tous les mélanges. Cette figure présente le même classement des mélanges suivant leur rigidité. Les mélanges chargés cèdent aux alentours de 100%. L'échantillon 3CB_8XL gonflé, qui est le plus fragile et le plus délicat à tester, présente une faible déformation à la rupture.

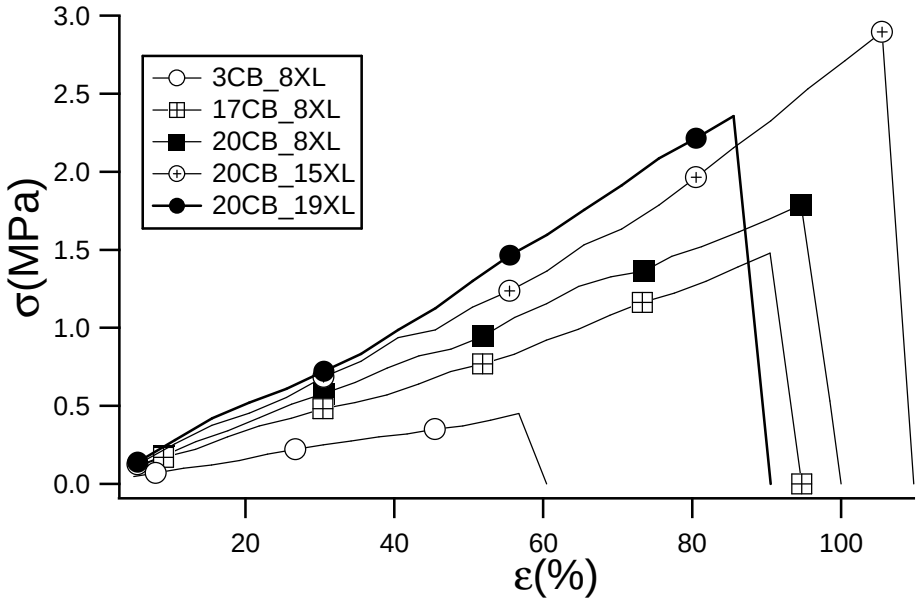


Figure 2-31.C ourbes σ-ε obtenues en traction uniaxiale pour tous les mélanges.

Mais, la question est de savoir si l'hystérèse est toujours présente, après gonflement. Car, s'il y a toujours une hystérèse (Mullins ou stabilisée), le réseau de charge sera toujours actif et

peut encore écranter le comportement du réseau réticulé. Pour le savoir quelques essais cyclés ont été appliqués. La Figure 2-32 donne aussi un exemple de courbes σ-ε des deux premiers cycles pour 20CB_8XL avec $\varepsilon_{amplitude}$ = 50%.

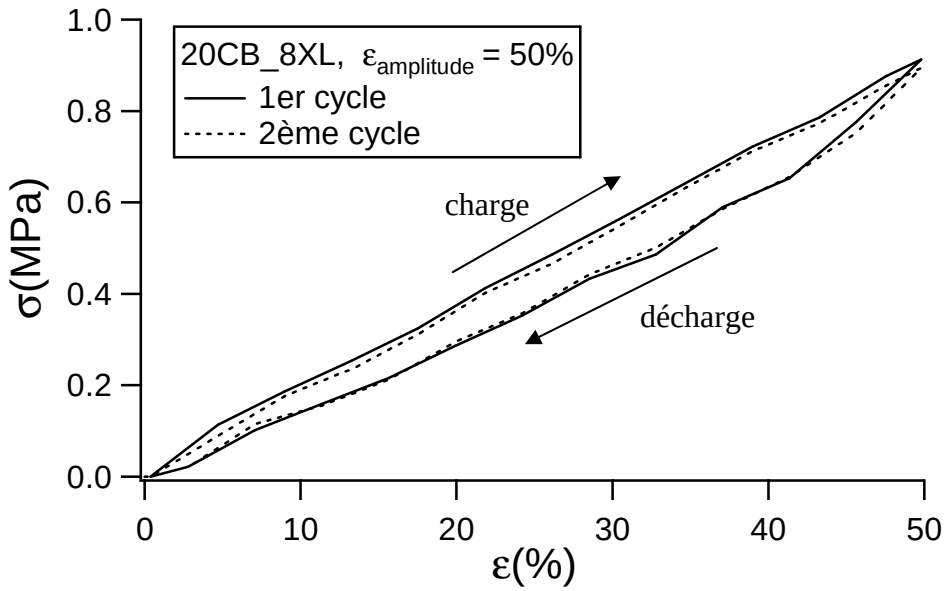


Figure 2-32. Courbes σ-ε des 2 premiers cycles pour le mélange 20CB_8XL, avec $\varepsilon_{amplitude}$ = 50%.

Cette figure, représentative du comportement de tous les mélanges, montre qu'il y a toujours une légère hystérèse, mais qu'il n'y a plus d'effet Mullins pour les mélanges chargés. La présence de l'hystérèse montre que le réseau de charge n'a pas été complètement démantelé lors du gonflement.

Là encore, pour éviter de « fitter » inutilement les courbes de décharge, il nous faut d'abord comparer les courbes $\sigma_{réduite}$ en fonction de $1/\lambda$. La Figure 2-33 est la superposition des courbes de $\sigma_{réduite}$ de tous les modes de sollicitation précédemment décrits, pour 20CB_8XL.

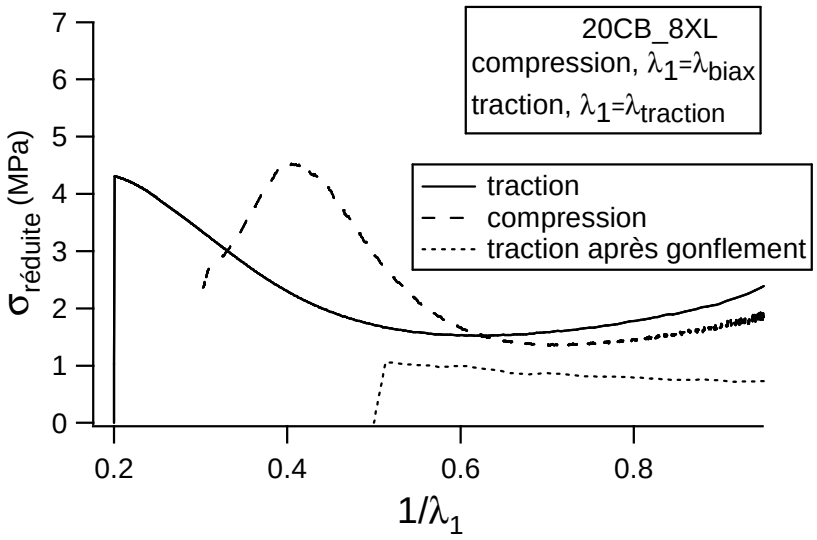


Figure 2-33. Courbes de $\sigma_{réduite}$ en fonction de $1/\lambda$ obtenues en traction, compression, et traction après gonflement, pour le mélange 20CB_8XL.

Nous avons relevé les valeurs de $\sigma_{réduite}$ et λ au point de rupture, ainsi que les valeurs du module G aux déformations intermédiaires pour tous les mélanges. La Figure 2-34 récapitule les valeurs relevées.

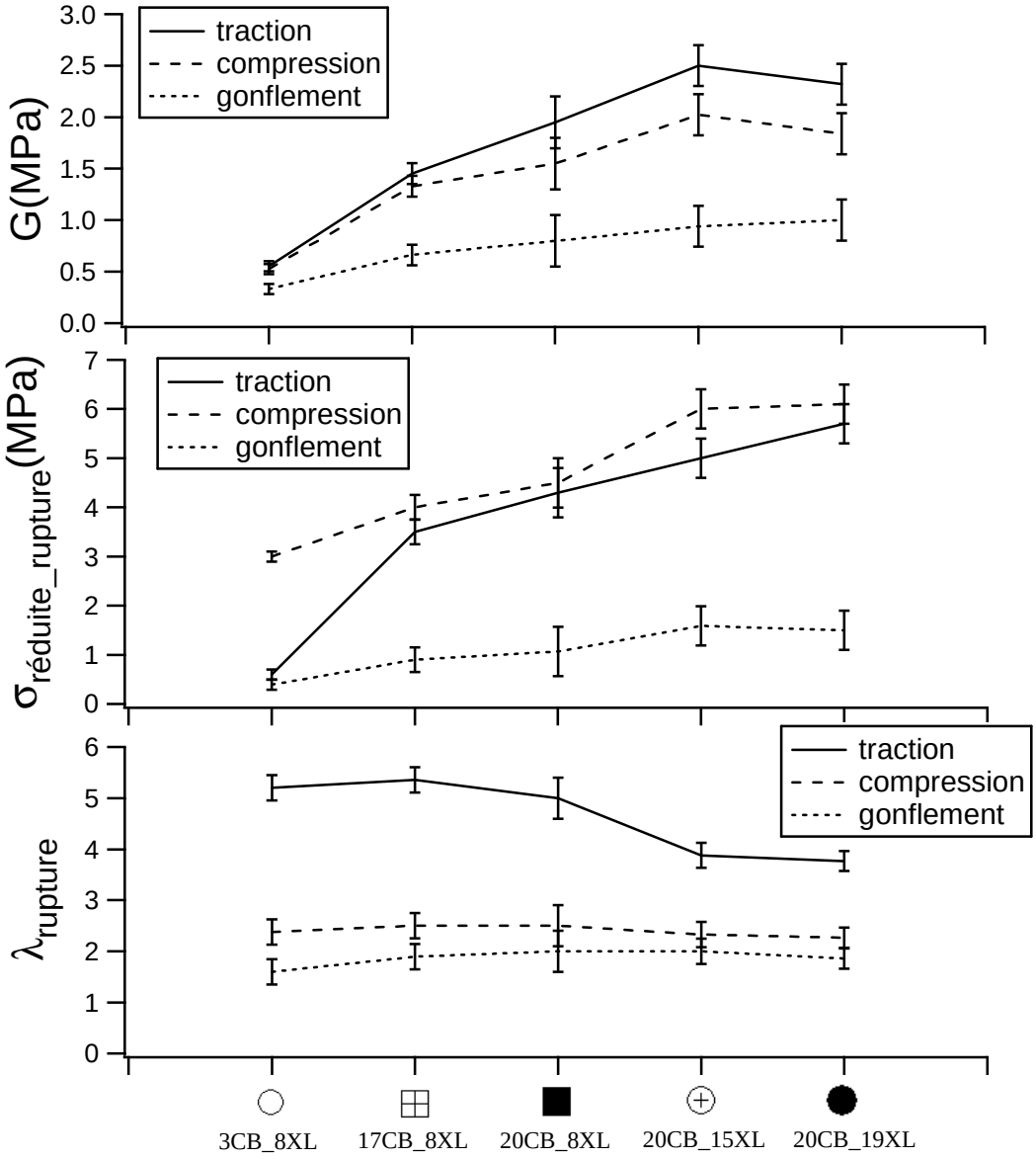


Figure 2-34. Comparaison des valeurs de G, $\sigma_{réduite}$ et λ au point de rupture (en compression, $\lambda = \lambda_{biax}$), pour tous les mélanges et pour les 3 modes de sollicitation considérées : traction, compression et traction après gonflement.

Cette figure montre, tout d'abord, que les mélanges ont un module de cisaillement G et un allongement à la rupture plus importants en traction uniaxiale simple qu'en compression ou qu'en traction après gonflement. Bien que l'allongement à la rupture en compression soit moins important qu'en traction, la contrainte réduite est en revanche plus importante en compression. Il faut signaler la proximité des valeurs de $\lambda_{rupture}$ entre la compression et la traction après gonflement.

Les résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire de faire des fits des courbes de traction après gonflement. Les valeurs d'extensibilité limite seront aussi en dessous de la borne inférieure qui a été définie à partir des essais de traction. Il est donc plus approprié de modéliser les courbes de traction pour estimer l'extensibilité limite. Il faudra donc se contenter des bornes supérieures et inférieures pour définir l'extensibilité limite (Tableau 2-9).

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
ξ_{max} (%)	1100	1100	1100	800	700
ξ_{min} (%)	540	480	460	350	350
ξ_{moyen} (%)	820	790	780	575	525

Tableau 2-9. Ensemble des valeurs maximales, minimales et moyennes de l'extensibilité limite du réseau vulcanisé pour tous les mélanges.

Une dernière possibilité intéressante est de diviser le module initial par la prédiction de Guth et Gold ($G = G_0 (1 + 2.5 \phi + 14.1 \phi^2)$), ce qui devrait en principe nous donner des modules uniquement dépendants de la maille.

2.6 CONCLUSION

Les mélanges présentés ont été sélectionnés pour mettre en évidence l'effet de différences de fraction volumique de charges, ϕ, de densité pontale, ν_X, et de type de ponts par rapport à un matériau de référence bien défini.

Ces 5 mélanges modèles, ayant une Tg(DMA) $\approx$ -30°C, peuvent être regroupés suivant 3 classes :

- Les mélanges chargés très réticulés, 20CB_15XL et 20CB_19XL, qui sont très rigides et ont une hystérèse importante entre le cycle de charge et de décharge à iso-ε_{max}. Ces mélanges ont également une faible extensibilité limite de réseau ($\xi \approx 550\%$), et une faible énergie de rupture en traction. Ils sont de plus très résistants au fluage.

- Les mélanges chargés peu réticulés, 17CB_8XL et 20CB_8XL, qui présentent une rigidité et une hystérèse moins importante à iso-ε_{max}. Mais, ils montrent une grande extensibilité limite de réseau ($\xi \approx 800\%$), et une grande énergie de rupture en traction. Ils révèlent aussi une faible résistance au fluage.

- Le mélange le moins chargé, 3CB_8XL, qui est le moins rigide, ne présente pratiquement pas d'hystérèse et est très résistant au fluage. Comparé aux autres mélanges, il présente un comportement à part.

De plus, le taux de charge a une grande influence sur l'élasticité du réseau vulcanisé, ainsi que sur l'effet Payne, l'effet Mullins, l'hystérèse visco-élastique et le fluage. Lorsqu'un mélange chargé est déformé, le comportement des amas de charge écrante celui du réseau vulcanisé. Cela complique l'estimation de l'extensibilité limite de ce même réseau.

Cette caractérisation des propriétés mécaniques de base des mélanges modèles était indispensable pour une analyse physico-chimique des différences observées dans l'étude de la fracture des élastomères présentée dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques : Chapitre 2

[1] Le Cam, J.B., et al. *Micro-mechanism of fatigue crack growth: Comparison between carbon black filled NR and SBR.* in *Constitutive Models for Rubber IV*. 2005.

[2] Le Gorju Jago, K. *Fatigue life of rubber components: 3D damage evolution from X-ray computed microtomography*. in *Constitutive Models for Rubber V*. 2008. London.

[3] Thomine, M., *Relations viscoélasticité / tribologie des élastomères chargés, application aux joints d'étanchéité dans les roulements à billes*. Thèse de Doctorat, 2004, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 1 vol. (253 p.).

[4] Gent, A.N., *A new constitutive relation for rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1996. **69**(1): p. 59-61.

[5] Webber, R.E., et al., *Large strain hysteresis and mullins effect of tough double-network hydrogels.* Macromolecules, 2007. **40**(8): p. 2919-2927.

[6] Cristiano, A., *Rupture par Cavitation d'Elastomères Polyurethane Modèle*. Thèse de Doctorat, 2009, Université Pierre et Marie Curie: Paris.

Chapitre 3. La fracture en fatigue des élastomères chargés : Etat de l'art

---

Les mélanges de l'étude ont été présentés et caractérisés mécaniquement (Chapitre 2). Nous pouvons maintenant aborder le sujet central de l'étude, à savoir la fracture en fatigue des élastomères. Pour cela, il est important de faire une synthèse des principaux résultats des travaux antérieurs sur le sujet, aussi bien théoriques qu'expérimentaux.

Ce chapitre sera l'occasion, non seulement de rappeler les concepts de la Mécanique de la Rupture, mais aussi de décrire la zone dissipative en pointe de fissure appelée « process zone ». Ceci au moyen de théories mécaniques et physico-chimiques.

La description des approches utilisées dans la fracture de matériaux, tels que les polymères vitreux et les gels, pourra servir de première base de réflexion dans l'établissement d'un modèle physico-chimique.

3.1 RUPTURE DES MATERIAUX FRAGILES ELASTIQUES

3.1.1 Energie de rupture

Le concept original d'« **énergie de rupture** » a été développé, dans les années 20, par Griffith [1], qui travaillait sur la rupture de morceaux de verre. Il avait réalisé que l'affaiblissement d'un matériau par une fissure pouvait être traité par un bilan énergétique : la réduction en énergie de déformation d'un corps contenant une fissure étant égale à l'augmentation de l'énergie de surface lorsque la fissure se propage.

La théorie de Griffith part de l'hypothèse selon laquelle les matériaux fragiles, de module d'Young E, contiennent des microfissures elliptiques, de longueur a, qui génèrent de fortes concentrations de contrainte. Une relation peut alors être obtenue entre la longueur a, l'énergie libre de surface du matériau, 2γ, et la contrainte appliquée en tête de fissure σ_0 :

$$\sigma_0 = \left(\frac{2\gamma E}{\pi a}\right)^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 3-1}$$

Il s'agit du critère de Griffith pour la stabilité d'une fissure. Dans ce cas, l'énergie par unité de surface nécessaire pour faire propager la fissure très lentement est $U_0 = 2\gamma$. Si $\sigma = \sigma_0$, la fissure est stable et stationnaire. Signalons qu'une approche similaire avait été proposée par Inglis [2], qui reliait la contrainte appliquée à l'infini avec le champ de contrainte et déformation en tête de fissure, mais ne prenait pas en compte l'énergie libre de surface, γ.

3.1.2 Taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$

Malgré tout, les valeurs de γ prédites à partir des mesures de σ_0 étaient très grandes par rapport à l'énergie libre de surface des matériaux. Plus tard, Irwin [3] (1957) proposa l'étude d'une entaille pointue présentant deux singularités à ses extrémités. Cela paraissait plus convenable que la fissure elliptique de Griffith pour considérer la friction qui se développe entre les surfaces de rupture. La théorie de Griffith fut alors étendue à une fissure arbitraire et un nouveau paramètre énergétique fut défini, **le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$**, ou énergie dissipée par unité de surface créée par la fissure (en J/m²) :

$$\mathcal{G} = -\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_u \qquad \textbf{Eq. 3-2}$$

où U est l'énergie potentielle totale, A est la surface de la fissure et u indique que la dérivée est prise à déplacement constant. **Le critère de propagation** fut alors reformulé :

$$\mathcal{G} \geq \mathcal{G}_0 \qquad \textbf{Eq. 3-3}$$

avec $\mathcal{G}$ le taux de restitution d'énergie disponible et $\mathcal{G}_0$, la valeur critique à partir de laquelle la fissure se propage ou seuil de fracture. Les ordres de grandeur représentatifs sont : $\mathcal{G}_0$ (verre) ~ 10 J/m², $\mathcal{G}_0$ (résines fragiles) ~ 100-500 J/m², $\mathcal{G}_0$ (acier) ~ 10^5 J/m².

Nous insistons dès à présent sur ce paramètre $\mathcal{G}$ dont nous nous sommes fréquemment servis et dont la détermination fait toujours débat dans l'étude des élastomères.

Par la suite, un autre paramètre, l'**intégrale J**, généralisant le concept de taux de restitution d'énergie, fut introduit par Rice [4,5] (1968) dans le cas des matériaux élastiques non-linéaires (Figure 3-1) et définie par :

$$\mathbf{J} = \int_{\Gamma} \left(W dy - \boldsymbol{T}_{ij} \frac{\partial \boldsymbol{u}_i}{\partial x} ds \right) \qquad \textbf{Eq. 3-4}$$

où Γ est le contour entourant la tête de fissure, W est la densité d'énergie de déformation, **T** est le tenseur des contraintes de Cauchy, **u** est le vecteur déplacement, et y est la direction perpendiculaire à l'axe de la fissure.

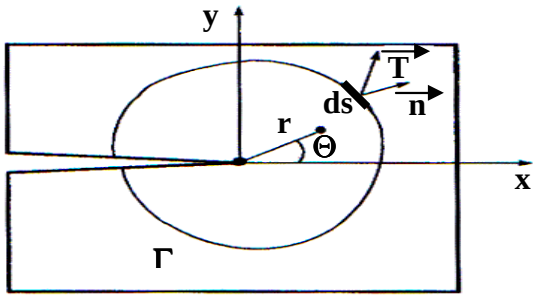


Figure 3-1. Définition de l'intégrale J autour de la pointe de fissure

Ce paramètre est indépendant du chemin d'intégration autour de la pointe de fissure [4]. Il a été montré, par la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire, que l'intégrale J était équivalente à $\mathcal{G}$, surtout si le chemin d'intégration suit le contour de l'échantillon. Nous avons donc, dans le cas des élastomères **J** = $\mathcal{G}$. Des estimations expérimentales de l'intégrale J ont été faites pour des caoutchoucs chargés et non-chargés [6].

Après l'introduction du taux de restitution d'énergie, intéressons-nous à un modèle classique dans la rupture des matériaux fragiles élastiques.

3.1.3 Fracture infiniment fine

Un exemple de situation où les équations de l'élasticité peuvent être résolues analytiquement est le cas de la fracture infiniment fine (Figure 3-2 (a)) : une fissure fine est introduite dans une plaque infinie bidimensionnelle considérée comme étant un milieu homogène isotrope élastique linéaire. Une contrainte σ_∞ est appliquée à l'ensemble suivant l'axe y (mode I). Les champs de contrainte (σ_{ij}) et de déplacement (u_{ij}) en tête de fissure sont obtenus sous la forme générale :

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{(2\pi r)^{1/2}} f_{ij}(\theta) \qquad \textbf{Eq. 3-5}$$

$$u_{ij} = \frac{K}{2E} \left(\frac{r}{2\pi} \right)^{1/2} g_{ij}(\theta) \qquad \textbf{Eq. 3-6}$$

Le champ de déformation (ε_{ij}) est directement obtenu par : $\varepsilon_{ij} = \sigma_{ij}/E$ (élasticité linéaire).

Ces champs résultent de la résolution de l'équation de compatibilité (traduisant le fait que, dans un milieu continu, les déformations doivent être continues). Ils ont été obtenus par trois méthodes analytiques différentes (résolution par la méthode de Westergaard [7], par l'expansion de Williams [8], et par l'analyse de Mushkilisvili [9]).

$f_{ij}(\theta)$ et $g_{ij}(\theta)$ sont les facteurs angulaires qui diffèrent suivant les modes de chargement de la fissure (Figure 3-3). Nous pouvons souligner la présence de la singularité en pointe de fissure à cause du $r^{-1/2}$.

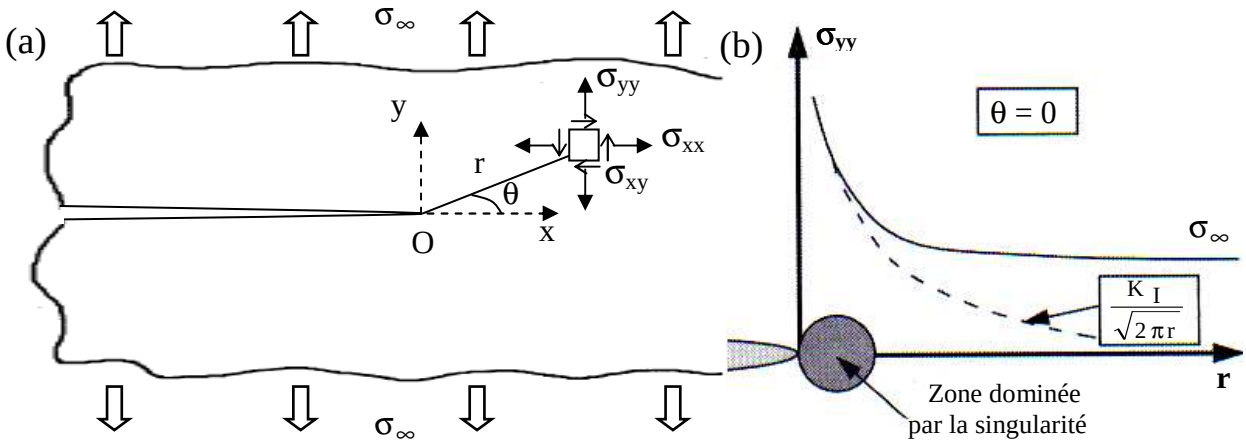


Figure 3-2. (a). Représentation d'une fracture infiniment fine considérée en mode I avec r la distance entre un point quelconque du matériau et la pointe de fissure et θ l'angle créé par rapport à l'axe x, (b). Contrainte normale au plan de la fissure en mode I [10].

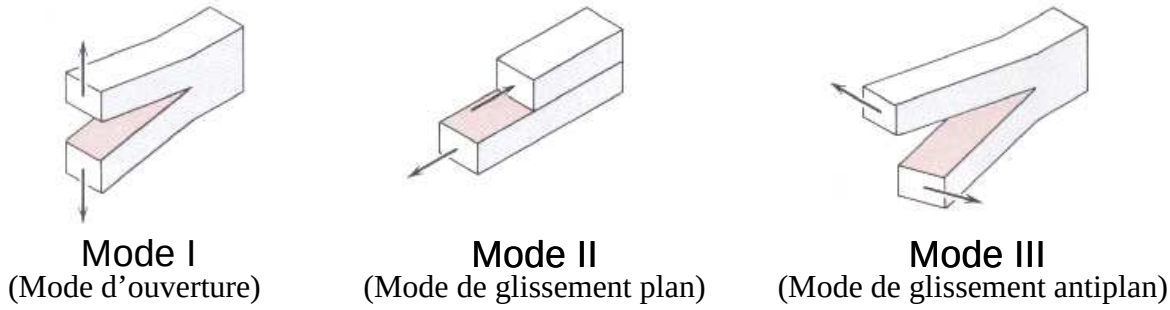


Figure 3-3. Les trois modes principaux de fracture.

Le facteur **K** est le **facteur d'intensité des contraintes** (exprimé en $MPa.m^{1/2}$) qui peut se trouver sous la forme K_I, K_{II}, K_{III} selon le mode de chargement. Il est d'ailleurs montré qu'en mode I, en considérant une fissure de longueur 2a dans une plaque infinie (à partir des raisonnements de Griffith et Irwin) :

$$K_I = \sigma_\infty \sqrt{\pi a} \qquad \textbf{Eq. 3-7}$$

Une relation simple peut être obtenue entre le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ et K. En effet, pour que la fissure se propage, l'énergie élastique stockée dans le solide doit être suffisamment grande pour que la propagation ait lieu. La contrainte autour de la fissure est de la forme $\sigma \sim Kr^{-1/2}$. L'énergie élastique stockée dans le champ de contrainte sera proportionnelle à $\sigma\varepsilon \sim \sigma^2/E \sim K^2/E$. On s'attend donc à avoir $\mathcal{G} \sim K^2/E$. D'un point de vue plus général, on montre que, en mode I, le seuil de fracture prend la forme :

$$\mathcal{G}_0 = \frac{K_{Ic}^{\ 2}}{E^*} \qquad \textbf{Eq. 3-8}$$

où E* = E en contraintes planes et $E/(1-\nu^2)$ en déformations planes (ν : coefficient de Poisson) et K_{Ic} est la ténacité du matériau. Il faut signaler qu'en combinant **Eq. 3-7** et **Eq. 3-8** et en considérant $\mathcal{G}_0 = 2\gamma$, nous retrouvons le critère de Griffith (**Eq. 3-1**).

Nous pouvons enfin donner l'expression des contraintes (Figure 3-2 (b)), déformations et déplacements, **très près de la fissure**, dans le cas particulier où **θ = 0** (l'axe x correspond à l'axe r):

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = K_I.(2\pi r)^{-1/2} \\ \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \left(\dfrac{K_I}{E*}\right)(2\pi r)^{-1/2} \\ u_x = u_y = 0 \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 3-9}$$

Ces relations montrent encore la divergence des contraintes et déformations en r = 0, ce qui traduit l'aspect infiniment fin de la fissure.

Décrire la rupture des matériaux fragiles élastiques nous a permis d'introduire deux idées importantes qui seront discutées par la suite :

A RETENIR

- La définition d'un **taux de restitution d'énergie élastique** $\mathcal{G}$. Il faut insister sur le mot « élastique » pour les matériaux fragiles élastiques. Car la difficulté à venir sera la définition de $\mathcal{G}$ la plus appropriée pour des matériaux visco-élastiques tels que les élastomères chargés.

- La résistance seuil à la propagation de la fissure $\mathcal{G}_0$ est directement liée à la physico-chimie du matériau. De plus, nos élastomères étant viscoélastiques, cette résistance à la propagation de la fissure dépend de la vitesse de propagation. L'estimation de l'énergie dissipée pendant cette propagation est un point clé.

- **Le calcul des champs de contrainte et de déformation**, en $r^{-1/2}$, **rendant compte d'une divergence en pointe de fissure**. On peut se demander quels outils ont été apportés pour rendre le calcul plus proche de la réalité physique.

Il faut maintenant s'intéresser à la fracture des élastomères et aux approches utilisées pour aborder ce sujet.

3.2 FRACTURE DES ELASTOMERES EN FATIGUE

Comme il a été vu au Chapitre 1, le caoutchouc révèle une grande variété de propriétés : une élongation maximale très grande, un comportement non-linéaire, une dépendance de sa réponse mécanique à la température et au taux de réticulation, une hystérèse visco-élastique et une énergie de dissipation associée, … Ces propriétés pourront influer sur les processus de déformation et de rupture du réseau élastomère.

Au sujet de ces matériaux, il faut se demander, comment peuvent être déterminés, théoriquement et expérimentalement, **le seuil de fracture $\mathcal{G}_0$ et le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$**. De plus, la recherche d'un modèle de rupture physico-chimique en fatigue doit passer par l'étude des paramètres expérimentaux caractérisant ces matériaux.

Nous tenterons de relier les 3 paramètres principaux de la propagation de fissure (Figure 3-4). C'est-à-dire :

- L'énergie dissipée, lors de la propagation de la fracture à une vitesse v, autrement dit, dans un état stationnaire, **le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$(v)**.

- **La vitesse de propagation de fissure v**.

- **Les éléments caractérisant la microstructure du matériau** (cela peut être la densité pontale, ν_X, la fraction volumique de charge, ϕ, le nombre de monomères entre points de réticulation, N_c, …)

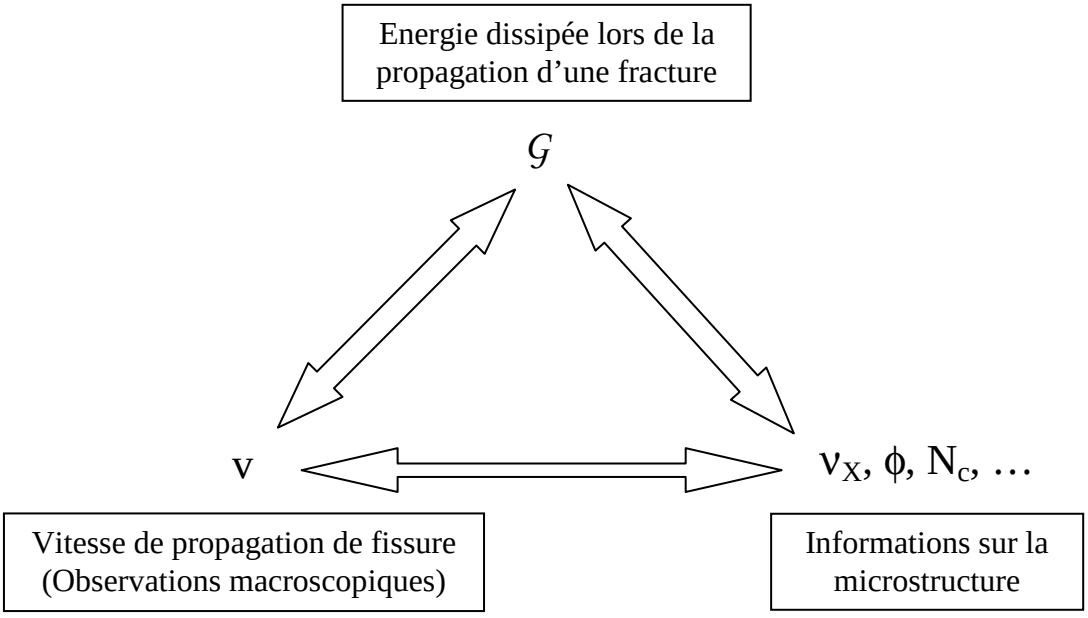


Figure 3-4. Schéma regroupant les principaux paramètres à considérer et montrant la relation « tripolaire » nécessaire pour expliquer la rupture des élastomères

3.2.1 Seuil de propagation de fissure pour des élastomères $\mathcal{G}_0$

Comme nous l'avons énoncé précédemment le taux de restitution d'énergie minimal causant la propagation d'une fissure dans un matériau est directement relié à sa structure chimique et à sa microstructure.

Pour les élastomères, $\mathcal{G}_0$, clairement identifié pour la première fois par Lake et Thomas [11] en 1967, **est de l'ordre de 50-100J/m² pour le caoutchouc naturel (NR) et le SBR vulcanisé**. Comment en est-on arrivé à cet ordre de grandeur ?

A l'origine, une valeur seuil de l'énergie de fracture des élastomères avait été proposée par Lake et Lindley, basée sur des études de propagation de fissure en fatigue [12]. Par extrapolation, ils avaient obtenu qu'une valeur minimum d'énergie mécanique de 50 J/m², pour une surface déchirée, était nécessaire pour faire propager la fissure. Par des mesures de très faibles énergies de rupture (à de faibles vitesses de déformation et de hautes températures), Mueller et Knauss [13] ont également obtenu une valeur minimum de 50 J/m². Plus récemment, des mesures ont été faites sur une grande variété d'élastomères vulcanisés [14]. Là encore, les valeurs obtenues étaient de 20-100 J/m².

Toutes ces estimations sont nettement plus faibles que les énergies de rupture obtenues dans des expériences de déchirure standard à température ambiante et vitesse de propagation de l'ordre du mm/s qui vont de 10^3 à 10^5 J/m².

Elles ont amené rapidement les chercheurs à proposer une forme empirique de l'énergie de rupture des élastomères du type :

$$\mathcal{G}_c(v) = \mathcal{G}_0 (1 + \phi(T, v))$$

avec T la température et v la vitesse de propagation de la fissure. $\phi(T, v)$ étant un paramètre empirique représentant la dissipation de nature viscoélastique. Alors que la relation entre $\phi(T, v)$ et les propriétés viscoélastiques des élastomères reste mal comprise, la relation entre la structure de l'élastomère et $\mathcal{G}_0$ a été proposée dès 1967 par Lake et Thomas et reste d'actualité.

Nous rappelons ici brièvement leur raisonnement. Si nous ne considérions que la rupture de chaînes, avec l'énergie de liaison C-C, $U_{liaison} \sim 10^{-19}$ J, et 2.10^{18} liaisons covalentes se trouvant dans le plan de fracture, l'énergie de rupture serait de 1 J/m².

Dans le calcul de $\mathcal{G}_0$, proposé par Lake et Thomas, on considère que les monomères d'un même segment entre points de réticulation doivent être étirés de manière égale pour que l'un d'eux rompe. En effet, plus la longueur moléculaire entre points de réticulation sera grande, plus l'énergie nécessaire pour casser une chaîne sera grande.

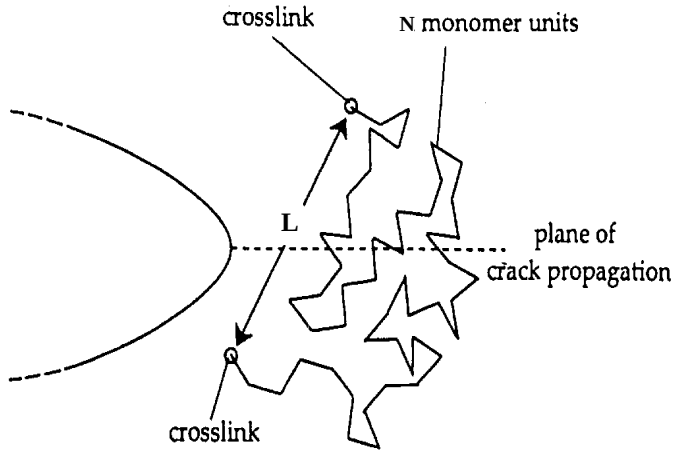


Figure 3-5. (a). Schéma montrant une chaîne croisant le plan de fracture en tête de fissure, à l'état non déformé. La chaîne, entre points de réticulation, est supposée contenir N_c monomères de longueur b librement joints [15].

On considère un réseau parfaitement uniforme pour lequel les chaînes entre points de réticulation contiennent toutes le même nombre d'unités monomère N_c (une longueur de monomère b), et ont la même distance moyenne bout à bout $L = \langle R^2 \rangle^{1/2} \sim bN_c^{1/2}$ (Figure 3-5), $\mathcal{G}_0$ **est obtenu en multipliant l'énergie stockée par une chaîne lors de sa rupture par la densité de chaînes croisant le plan de fracture Σ** :

- L'énergie stockée par la chaîne s'écrit donc sous la forme :

$$U_{chaîne} \sim N_c.U_{liaison} + U_{ent} \sim N_c.\ U_{liaison} + (3N_c/2)kT \qquad \textbf{Eq. 3-10}$$

Où U_{ent} correspond à l'énergie élastique de la chaîne, d'origine entropique, due à la réduction des conformations permises pour la chaîne (Chapitre 1). Or, à température ambiante, kT ~ 1/40 eV, ce qui est très faible comparé à $U_{liaison}$ (de l'ordre de l'eV). L'expression précédente peut donc s'écrire :

$$U_{chaîne} \sim N_c.U_{liaison} \qquad \textbf{Eq. 3-11}$$

- La densité de chaînes se trouvant dans le plan de fracture est $\Sigma = L\nu/2$, où ν est le nombre de chaînes par unité de volume.

Le seuil de fracture s'écrit donc :

$$\mathcal{G}_0 = \Sigma N_c U_{cov} = \frac{1}{2} L\nu N_c U_{liaison} \approx \frac{1}{2}\nu N_c^{3/2} b U_{liaison} \qquad \textbf{Eq. 3-12}$$

De plus, $\nu = 1/N_c b^3$, ce qui permet de réécrire **Eq. 3-12** :

$$\mathcal{G}_0 \approx \frac{N_c^{1/2} U_{liaison}}{2b^2} \qquad \textbf{Eq. 3-13}$$

Avec $U_{liaison}$ de l'ordre de 2 eV, et b de l'ordre de l'Å, $\mathcal{G}_0 \approx 10.N_c^{1/2}\ J/m^2$.

Il en ressort aussi que $\mathcal{G}_0$ dépend de la masse moléculaire moyenne de chaînes entre points de réticulation M_C sous la forme (A est un facteur multiplicatif) :

$$\mathcal{G}_0 = A.M_c^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 3-14}$$

Cette valeur approximative de $\mathcal{G}_0$ se retrouve pour un certain nombre d'élastomères vulcanisés. Bien que la présence de charges dans le réseau n'ait pas été prise en compte dans l'approche de Lake et Thomas, leur prédiction s'applique encore remarquablement bien pour décrire le seuil de propagation de fissure en fatigue des élastomères chargés. Par contre, les valeurs expérimentales obtenues, pour $\mathcal{G}$, à température ambiante pour la propagation d'une fissure dans un élastomère chargé vulcanisé, sont d'un ordre de grandeur 10 à 1000 fois plus élevées. On peut se demander d'où peut venir cette énergie supplémentaire.

Il faut signaler d'autre part que **l'approche de Lake et Thomas ne prend pas en compte l'existence d'une pointe de fissure ou d'une concentration de contrainte. C'est une approche rudimentaire et clairement physico-chimique**. Le rôle joué par une zone dissipative localisée en fond d'entaille, comme le soulignent certains auteurs comme Gent [16] ou Knauss et al. [17], pourrait expliquer les différences de $\mathcal{G}_0$ entre la théorie et l'expérience.

D'un point de vue plus général, considérer une dissipation diffuse ou une zone dissipative localisée en fond de fissure influera beaucoup sur le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$. Il est donc important, pour la suite, de discuter la définition générale de $\mathcal{G}$ utilisée dans le cas des élastomères, de mentionner ses liens avec les conditions de contraintes locales en fond de fissure et de voir quel rôle les pertes dissipatives peuvent jouer.

3.2.2 Taux de restitution d'énergie et géométries utilisées

Dans la littérature du caoutchouc, le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$, précédemment défini, est souvent appelé de façon interchangeable par le terme anglo-saxon « **tearing energy** » **T,** ou énergie de déchirure. Cette confusion découle du fait que, les matériaux élastomères étant viscoélastiques, une définition non ambigüe de $\mathcal{G}$, le taux de restitution d'énergie **élastique**, était impossible. Par contre T décrit de façon claire le travail fourni pour « déchirer » l'élastomère, en d'autres termes propager une fissure.

$\mathcal{G}$ fut pour la première fois utilisé dans l'étude des échantillons en caoutchouc sous chargement statique [18]. On s'est ensuite vite rendu compte que **le concept était surtout idéal pour l'étude de la croissance de fissures sous chargement cyclique (conditions de fatigue)**. Il a alors été trouvé que le taux de restitution d'énergie maximum, $\mathcal{G}_{max}$, imposé durant un cycle est déterminé à partir de la courbe de charge accommodée de son effet Mullins, déterminait la vitesse de propagation de la fissure à cycle stabilisé [19].

On peut se demander pourquoi $\mathcal{G}$, critère global d'énergie, est la variable de référence pour étudier la fracture dans le caoutchouc en statique ou en fatigue depuis les années 60. Pour cela, il faut considérer les géométries standard généralement utilisées pour étudier la propagation de fracture (Figure 3-6).

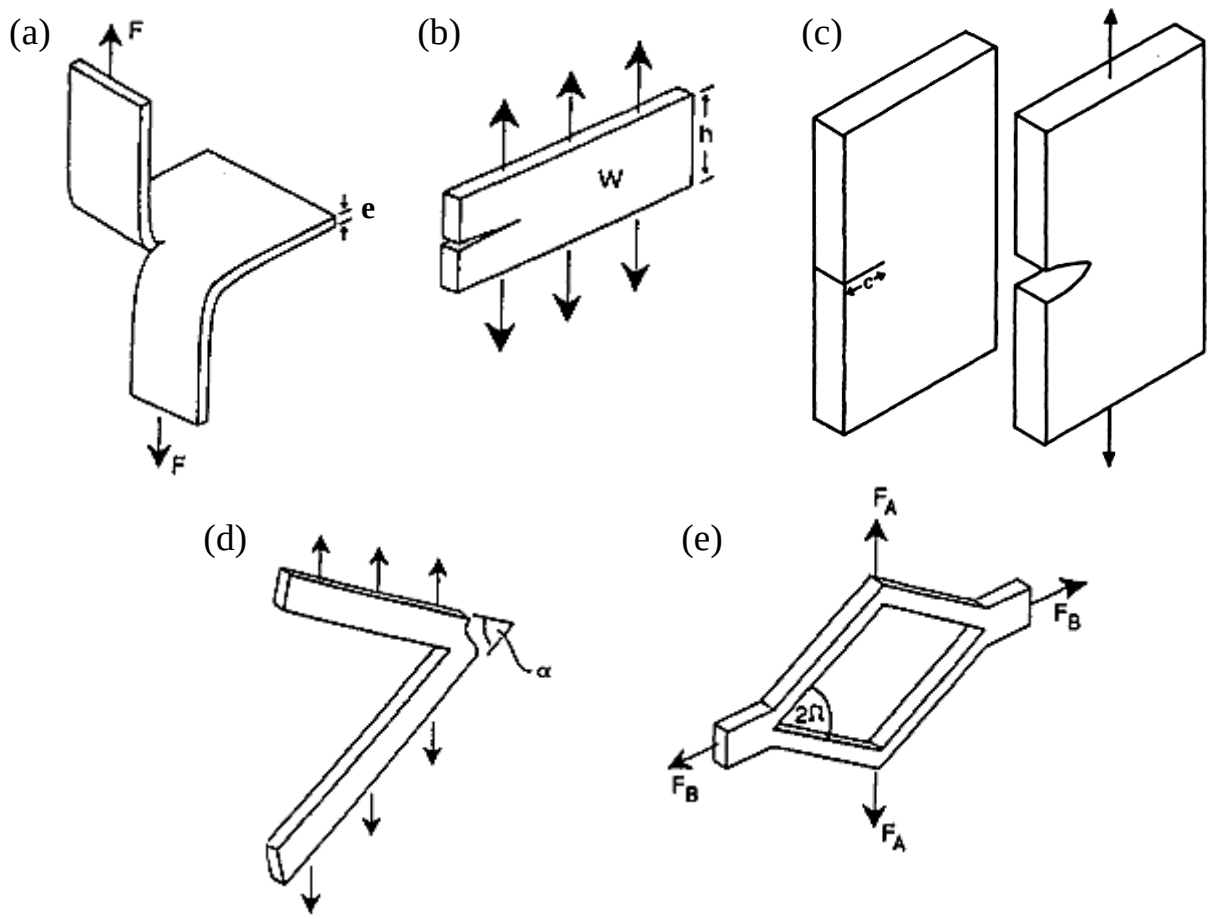


Figure 3-6. Eprouvettes utilisées pour les essais de fracture et pour lesquelles $\mathcal{G}$ peut être calculé sans trop de difficulté : (a). Eprouvette « pantalon », $\mathcal{G}$ = 2F/e, où F est la force et e est l'épaisseur, (b). Eprouvette Pure Shear, $\mathcal{G}$ = W.h_0 où W est la densité d'énergie de déformation et h_0 est la hauteur de l'échantillon à l'état non déformé, (c). Eprouvette lanière, $\mathcal{G}$ = 2kWc avec k, un paramètre dépendant de la déformation, c, la longueur de la fissure, (d) Eprouvette « angled », $\mathcal{G}$ = 2F(sinα/2)/e,où l'angle α est maintenu constant, (e). Eprouvette « split », $\mathcal{G}=[F_A\lambda_A \sin\Omega+F_B(\lambda_A \sin\Omega-\lambda_B)]/e-w(W_A-W_B)$ où F_A, F_B, λ_A, λ_B, W_A, W_B, Ω et w sont respectivement les forces, les allongements, les densités d'énergie de déformation, l'angle d'ouverture des pieds et leur largeur. Ces essais s'effectuent tous en mode I, sauf pour l'éprouvette pantalon (mode III).

Rivlin et Thomas [18] ont montré que la propagation de fissure en statique se produisait au-delà d'une valeur critique du taux de restitution d'énergie, indépendante de la géométrie d'éprouvette considérée, suggérant ainsi que cette valeur critique pouvait être une vraie propriété du matériau. Un certain nombre d'essais ont été faits sur plusieurs géométries [19-21], y compris celles de la Figure 3-6, et ont confirmé l'indépendance du seuil de fracture en énergie par rapport à la géométrie d'étude. Ces expériences ont montré que la vitesse de propagation de la fissure en fatigue était aussi uniquement déterminée par le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ appliqué. Dans l'esprit de la mécanique de la rupture élastique linéaire, un $\mathcal{G}$ identique correspond à des conditions de contrainte identiques en tête de fissure (même K). Est-ce toujours vrai en déformations finies pour les élastomères ?

Peu d'expériences ont fait l'analyse de l'effet d'épaisseur d'éprouvette sur la valeur critique de $\mathcal{G}$. Kadir et Thomas [22] et Mazich et al. [23] ont, par exemple, observé que l'épaisseur

pouvait influer sur la rugosité des surfaces de rupture. Mazich et al. ont également étudié la dépendance du seuil de fracture par rapport à l'épaisseur de l'échantillon (ils trouvent qu'en passant d'une épaisseur de 1mm à 3mm, le seuil double).

Ce qu'il est important de retenir, c'est que **peu importe la géométrie qui sera utilisée dans le cas de nos mélanges testés en fatigue, la relation obtenue entre la vitesse de propagation et le taux de restitution d'énergie appliqué pour une géométrie devrait être la même avec les autres**. Lors des cycles appliqués sur les mélanges, le taux de restitution d'énergie utilisé pour caractériser la sévérité de la sollicitation appliquée, sera le $\mathcal{G}_{max}$ obtenu durant un cycle.

Il est à noter que depuis le début des années 60, ce critère de propagation de fissure, dit de Rivlin et Thomas n'a pas été affiné. Cela prouve surtout une impuissance qui provient, comme le soulignent Stacer et al. [24], de la difficulté (voire de l'impossibilité) d'avoir des outils de mesure locale à cause de la nature complexe du comportement en tête de fissure et de l'effet conjugué des grandes déformations.

Quoi qu'il en soit, la méthode pour estimer le taux de restitution d'énergie est discutable. $\mathcal{G}$ est, à l'origine, un taux de restitution d'énergie élastique. Or, la prise en compte du cycle de charge inclut la contribution visqueuse. Dans sa thèse, Borret [25] rappelle quelles définitions alternatives pourraient être considérées au sujet du taux de restitution d'énergie. Le raisonnement se base sur les courbes d'hystérèse (Figure 3-7) présentées au Chapitre 1 :

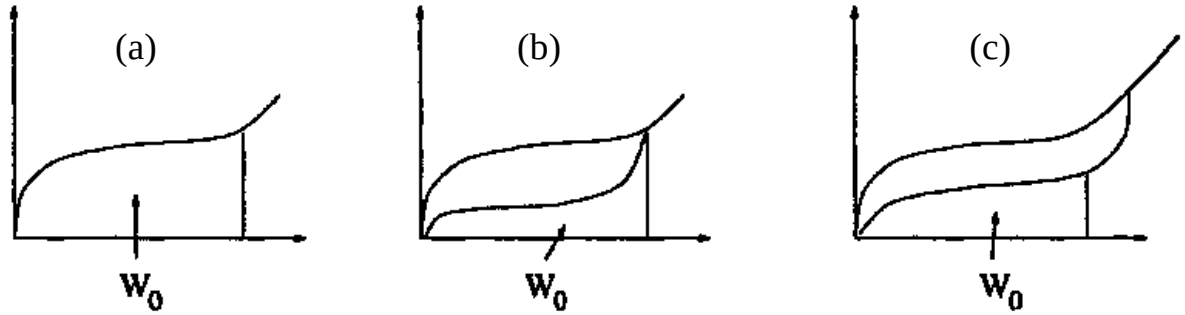


Figure 3-7. Différentes estimations de la densité d'énergie élastique stockée W_0 servant à la détermination de $\mathcal{G}$ [25].

(a). La première définition est celle de Rivlin et Thomas [18] qui consiste à dire que W_0 est l'aire totale en dessous de la courbe de charge stabilisée (on suppose, pour des essais cyclés, que nous sommes en cycle stabilisé),

(b). La seconde, décrite par Kadir et Thomas [22], associe cette fois-ci W_0 à l'aire sous la courbe de décharge. Il est admis dans ce cas qu'il y a une dissipation,

(c). La troisième se base sur un bilan énergétique, proposé dans la thèse de Borret [25], séparant les contributions des différentes énergies à l'intégrale J de Rice obtenue aux grandes déformations qui peut être déterminée par un calcul de structure.

Comme nous venons de le voir, bien que sa détermination soit discutée, la variable généralement utilisée en fatigue est $\mathcal{G}_{max}$ qui sera assimilé à $\mathcal{G}$. La connaissance des différents régimes de propagation de fissure existant en fonction de $\mathcal{G}$ est importante.

3.2.3 Régimes de propagation de fissure en fatigue

Un grand nombre d'essais de fatigue ont été effectués sur toutes les géométries possibles et imaginables pour analyser le comportement de différents élastomères, ou autres mélanges.

Le protocole d'étude en fatigue consiste à répertorier la vitesse de propagation de fissure v = dc/dN (avec c, la longueur de la fissure et N, le nombre de cycles) en fonction du $\mathcal{G}$ appliqué. Lake et Lindley [12] ont identifié 4 régimes distincts de propagation de fissure, basés sur le maximum de taux de restitution d'énergie par cycle (donc $\mathcal{G}_{max}$) pour une polarisation de chargement $R = \varepsilon_{min} / \varepsilon_{max} = 0$ (rapport des déformations minimale, ε_{min}, et maximale, ε_{max}, appliquées durant des essais cyclés). La Figure 3-8 est la représentation caractéristique de v($\mathcal{G}$) pour le SBR et le NR non chargés :

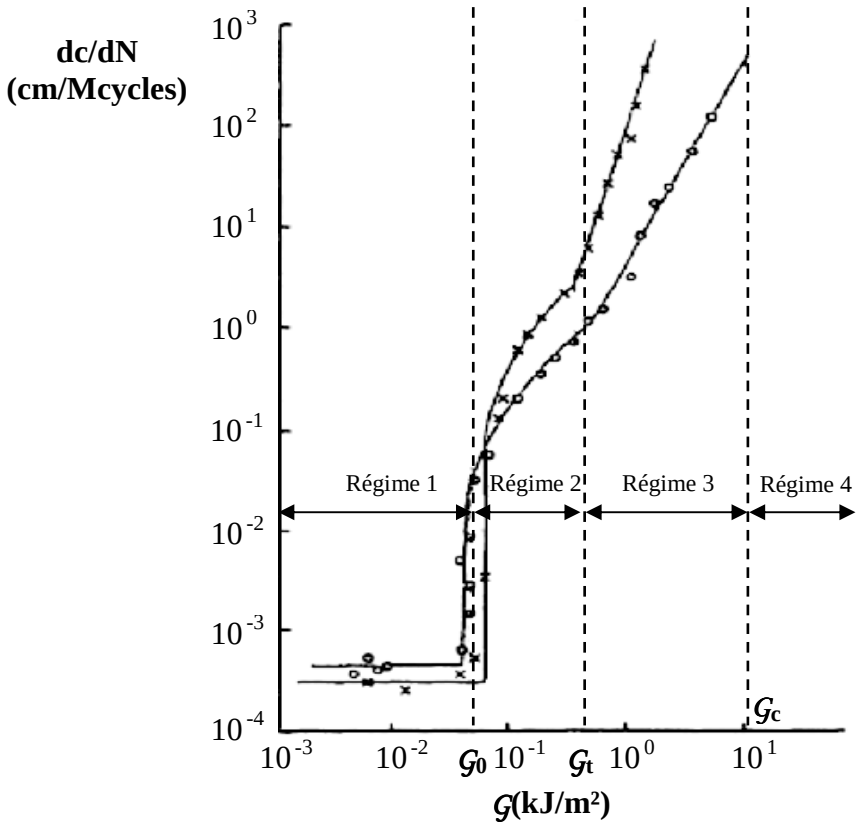


Figure 3-8. Les régimes de propagation de fissure en fatigue dans des caoutchoucs non chargés sous chargement R=0 (x, SBR ; o, NR) [12].

- Régime 1. Tant que $\mathcal{G} \leq \mathcal{G}_0$, la fissure se propage à vitesse constante v_0, ce qui est généralement lié à une attaque environnementale. dc/dN est alors indépendant du chargement mécanique :

$$\frac{dc}{dN} = v_0 \quad \text{pour} \quad \mathcal{G} \leq \mathcal{G}_0 \qquad \textbf{Eq. 3-15}$$

- Régime 2. Dans ce régime, où $\mathcal{G}$ est compris entre $\mathcal{G}_0$ et une valeur de transition, $\mathcal{G}_t$, dc/dN prend la forme linéaire :

$$\frac{dc}{dN} = A(\mathcal{G} - \mathcal{G}_0) + v_0 \quad \text{pour} \quad \mathcal{G}_0 \leq \mathcal{G} \leq \mathcal{G}_t \qquad \textbf{Eq. 3-16}$$

Le facteur A est une propriété du matériau.

- Régime 3. Entre $\mathcal{G}_t$ et le taux de restitution d'énergie critique $\mathcal{G}_c$, la relation entre dc/dN et $\mathcal{G}$ devient une loi de puissance (loi de Paris) :

$$\frac{dc}{dN} = B\mathcal{G}^{\alpha} \quad \text{pour} \quad \mathcal{G}_t \leq \mathcal{G} \leq \mathcal{G}_c \qquad \textbf{Eq. 3-17}$$

avec B et α qui sont associés aux propriétés du matériau. Pour le SBR, ce régime est dans une gamme comprise entre 500 et 10^5J/m². L'exposant α vaut 2 pour un NR non chargé et 4 pour un SBR non chargé.

- Régime 4. Au-dessus de $\mathcal{G}_c$, la propagation de la fissure devient catastrophique et, dans ce cas dc/dN atteint une valeur critique v_c proche de la vitesse des ondes élastiques du caoutchouc (de l'ordre de 50m/s) :

$$\frac{dc}{dN} = v_c \leq v_{elastic} \quad \text{pour } \mathcal{G} = \mathcal{G}_c \qquad \textbf{Eq. 3-18}$$

Ces régimes sont aussi observés dans le cas des élastomères chargés.

Différentes théories ont été proposées pour tenter de prédire l'évolution de dc/dN en fonction de $\mathcal{G}$. Par exemple, Aglan et Moet [26] ont appliqué, dans le cas du caoutchouc, la théorie dite « Crack-layer », considérant la présence d'une zone d'endommagement en fond d'entaille. Ils ont ainsi développé une relation simple qui prédit les régimes 2, 3 et 4 précédemment décrit. Leur modèle suppose que l'énergie de dissipation associée à la croissance de la fissure est proportionnelle au carré de $\mathcal{G}$. Ils aboutissent à une relation de la forme :

$$\frac{dc}{dN} = \frac{\beta\mathcal{G}^2}{\mu\mathcal{G}_c - \mathcal{G}} \qquad \textbf{Eq. 3-19}$$

où μ et β sont des paramètres du matériau.

Chow et Lu [27] ont aussi développé un modèle qui a la même allure, à partir d'un modèle multi-régime. De même pour Forman [28] et Weerteman [29], qui se sont servis du facteur d'intensité des contraintes K, plutôt que de $\mathcal{G}$.

Les relations existant entre la vitesse de propagation de fissure en fatigue v et $\mathcal{G}$ ont été décrites. Nous allons à présent décrire les approches expérimentales qui ont été développées pour tenter de relier $\mathcal{G}$ aux champs de déformation (ou de contrainte) en pointe de fissure.

3.2.4 Relation entre $\mathcal{G}$ et les conditions locales en tête de fissure

Le succès du taux de restitution d'énergie en tant que paramètre de prédiction de la propagation de fissure en statique ou en fatigue a été attribué à **sa relation unique avec les conditions locales en tête de fissure**. Thomas [30] fut le premier à montrer cette relation expérimentalement. La technique qu'il a utilisé, pour mesurer les élongations, consiste à prendre la photo de marques imprimées sur la surface du matériau lorsque celui-ci est déformé. L'appareil photo est relié à une imprimante thermique qui dépose les marques spontanément, avant chaque cliché, pour chaque palier de déformation appliqué.

Thomas a étudié la distribution des déformations autour de la tête d'une fracture modèle dans un morceau de caoutchouc, pour plusieurs géométries. Il en a déduit que la densité d'énergie de déformation moyenne du matériau entourant le fond d'entaille idéal était uniquement reliée au taux de restitution d'énergie, qui, nous le rappelons, ne dépend pas de la géométrie.

D'un point de vue théorique, Thomas considère une fissure semi-circulaire de diamètre d (Figure 3-9).

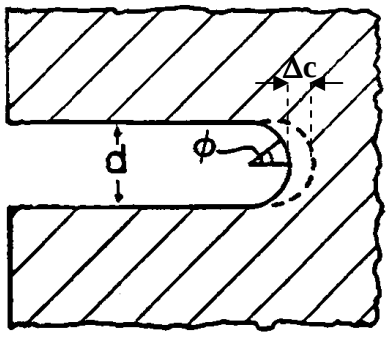


Figure 3-9. Modèle de fond de fissure idéal de forme semi-circulaire de diamètre d, considéré par Thomas [31].

En augmentant la longueur de la fissure de Δc, l'énergie dissipée est principalement due à l'énergie de déformation élastique dans la région traversée par la fissure (de longueur Δc), $\left(d \int_0^{\pi/2} W_\phi \cos\phi . d\phi \right) . \Delta c$, où W_ϕ est la densité d'énergie en fond de fissure à un angle ϕ du pôle.

Le taux de restitution d'énergie prend alors la forme :

$$\mathcal{G} = d \int_0^{\pi/2} W_\phi \cos\phi . d\phi \qquad \textbf{Eq. 3-20}$$

Cette expression peut être simplifiée par :

$$\mathcal{G} \cong W_t . d \qquad \textbf{Eq. 3-21}$$

où W_t (t pour « tip ») est la densité d'énergie moyenne en fond de fissure.

La relation entre $\mathcal{G}$ et les conditions locales en tête de fissure a aussi été confirmée par des études indépendantes faites par Andrews [32], Knauss [33], Morman et al. [34], … Andrews avait utilisé une technique microscopique photoélastique pour quantifier le champ de contrainte autour de la tête de fissure. Cette technique est basée sur les isoclines qui correspondent à un niveau de contrainte donné (Figure 3-10 (a)). Andrews a montré qu'une

combinaison d'hystérèse et de grands déplacements résultaient en une forme semi-elliptique du fond de fissure pour des matériaux hautement déformables. Knauss a utilisé une technique d'impression de grille, comme Busse [35] (Figure 3-10 (b)). Morman et al. [34] ont, quant à eux, développé une expression analytique reliant le taux de restitution d'énergie au rayon de fond de fissure. Les études de Knauss et Andrews ont permis d'avoir une carte plus détaillée de la distribution des déformations en tête de fissure que celle de Thomas, et pourtant, ils en sont arrivés aux mêmes conclusions.

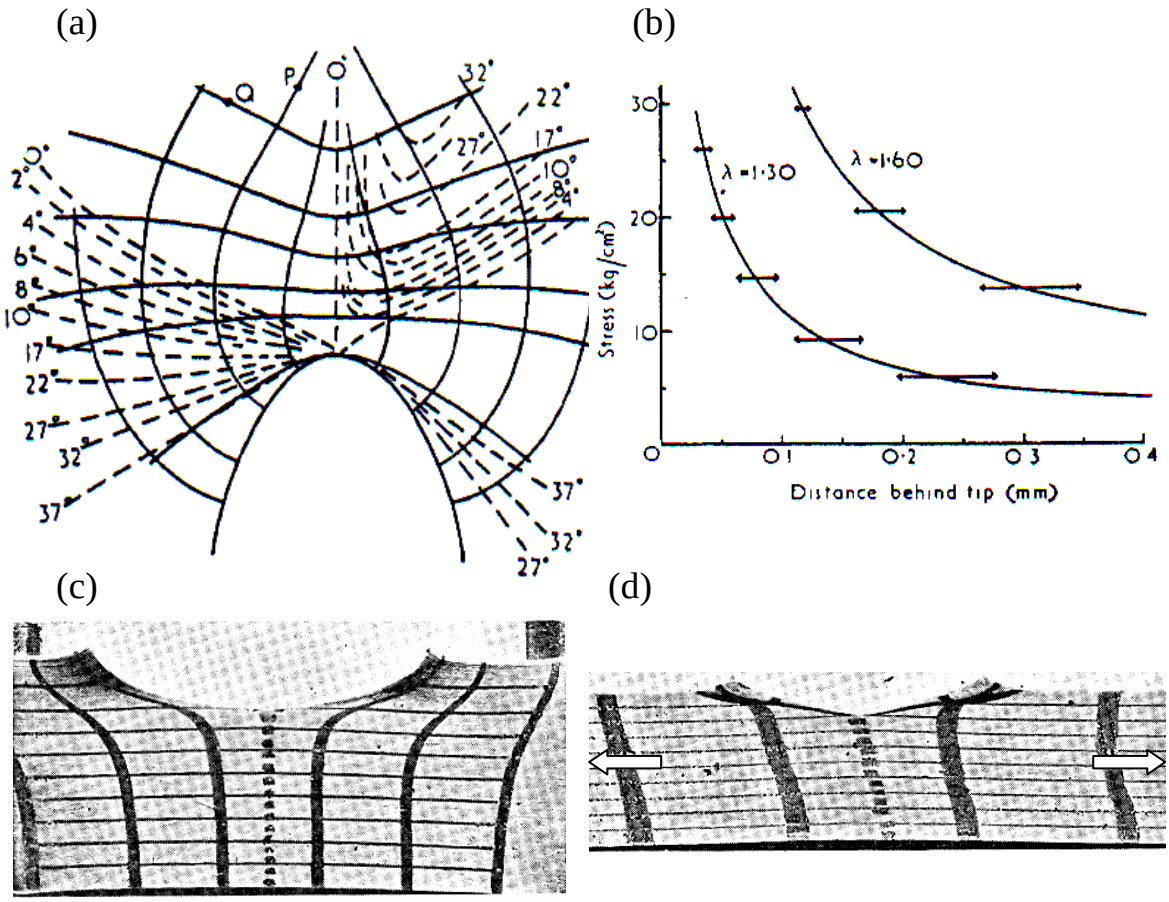


Figure 3-10. Schémas des travaux d'Andrews [32] : (a). Isoclines (tracées en tiret) et les lignes de contrainte principales à λ = 1,3, (b). Courbes de concentration de contrainte à différentes extensions de l'échantillon ; Clichés des expériences de Busse [35] : (c). Distribution de la déformation en tête de fissure avant étirement jusqu'à propagation, (d). Distribution de la déformation après étirement du matériau (les flèches indiquent le sens de traction).

Concernant la Figure 3-10, les mesures d'Andrews et de Busse mettent en évidence la localisation de grandes contraintes et de grandes déformations en fond de fissure. La Figure 3-10 (b) montre aussi une distance d'influence de la fissure qui augmente avec la déformation globale appliquée.

Le développement de l'intégrale J de Rice [4] avait d'ailleurs fourni un argument mathématique pour expliquer la relation entre $\mathcal{G}$ et les conditions locales en tête de fissure. La formulation obtenue s'est avérée valide pour des matériaux élastiques non-linéaires et à des déformations infinitésimales. Chang [36] a généralisé l'intégrale J pour des matériaux élastiques non-linéaires à des déformations finies. La conséquence de l'intégrale J est que les détails des processus, tels que la non-linéarité, les frictions charge-chaîne, l'effet Mullins, se

produisant en pointe de fissure, n'ont souvent pas besoin d'être quantifiés. Au lieu de cela, les détails sont considérés comme intrinsèques au système matériau/tête de fissure. De cette manière, les processus se trouvent englobés dans les propriétés de fracture du matériau. Mais, ce raisonnement suppose que la fissure se propage à travers un milieu homogène isotrope.

Il n'en reste pas moins que les processus en tête de fissure restent importants à caractériser. La détermination des comportements locaux du matériau en tête de fissure reste un challenge technologique, mais est indispensable pour pouvoir faire le lien entre la microstructure et la structure moléculaire du matériau, la vitesse de propagation de la fissure, et la dissipation viscoélastique, en statique ou en fatigue.

Cela n'a, malgré tout, pas empêché certains auteurs de faire une analyse théorique des champs de contrainte et de déformation en tête de fissure au moyen de la modélisation par éléments finis (MEF). Nous pouvons citer par exemple les travaux de Hui et al. [37] et de Krishnan et al. [38]. Ces derniers ont utilisé la MEF (système : ABAQUS) pour étudier le champ de déformation en pointe de fissure dans l'éprouvette Pure Shear d'un matériau mou incompressible sollicitée en mode I (Figure 3-11).

Ils ont traité le cas d'un solide néo-Hookéen (soit un caoutchouc idéal) et d'un solide

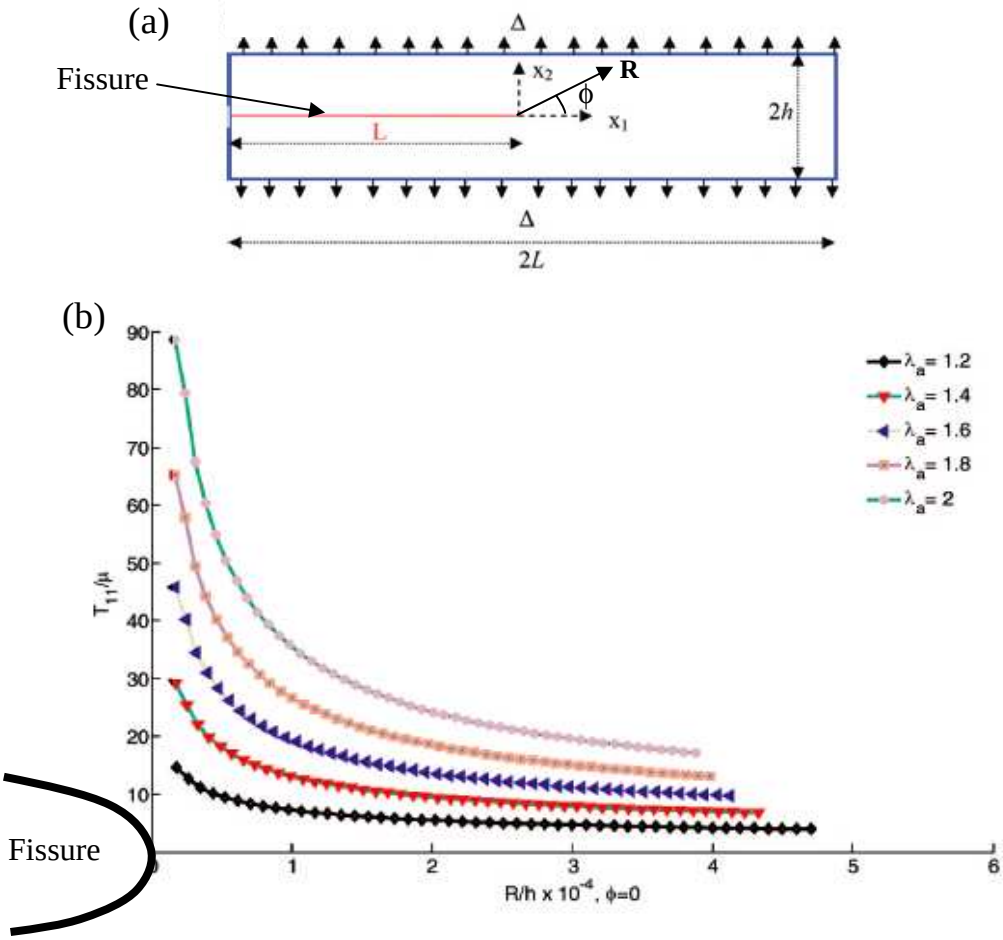


Figure 3-11. (a) Représentation schématique de l'éprouvette Pure Shear dont on considère la longueur 2L >>e, l'épaisseur, et L > 2h, la hauteur [38], (b). Représentation du profil de contrainte T_{11}/μ (T_{11} est la contrainte normale de Cauchy et μ est le module de cisaillement) en fonction de la distance à la pointe de fissure, R/h. La représentation a été faite suivant l'axe de la fissure ($\phi = 0$). Cas d'un solide hyperélastique ayant un durcissement exponentiel [38].

hyperélastique avec une phase de durcissement évoluant de manière exponentielle. Krishnan et al. ont ainsi utilisé des modèles élastiques non-linéaires des champs de déformation et de contrainte en pointe de fissure qui appliquent une loi de comportement non-linéaire en grandes déformations au problème de la tête de fissure.

Le champ de contrainte près de la fissure montre une singularité en 1/R (R : distance à la pointe de fissure) pour le solide néo-Hookéen et en -1/(R .lnR) pour le solide hyperélastique durcissant. Malgré leur différence de durcissement en déformation, ces deux matériaux modèles montrent un comportement qualitatif similaire du point de vue des champs de contrainte en pointe de fissure. Le résultat des travaux de Krishnan et al. montre que la contrainte près d'une pointe de fissure est contrôlée par le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ de toute l'éprouvette.

Comme il a été mentionné précédemment, $\mathcal{G}$ (ou plus précisément $\mathcal{G}_{max}$) est typiquement utilisé dans la fracture en fatigue des élastomères. Il a été accepté à partir d'observations expérimentales mais ce choix reste discutable en particulier à cause de la contribution dissipative dont le rôle n'est pas totalement compris.

Certains auteurs (Gent et Schultz [39], Knauss et al. [40]) ont proposé une expression de $\mathcal{G}$ suivant des composantes élastique et dissipative. Ces différentes approches sont importantes à mentionner car elles peuvent amener à se poser des questions sur l'existence d'une zone dissipative en fond de fissure.

3.2.5 Composante dissipative dans l'expression de $\mathcal{G}$

L'origine des mécanismes dissipatifs actifs lors de la propagation d'une fissure a concerné des auteurs travaillant aussi bien sur la fracture que sur l'adhésion des polymères. En effet, la description du décollement entre des couches viscoélastiques impose l'utilisation des mêmes outils que ceux mentionnés pour la fracture.

3.2.5.1 Expression générale de $\mathcal{G}$

En étudiant le pelage d'un système élastomère/mylar dans différents liquides, Gent et Schultz (1972) [39] sont arrivés à la relation suivante :

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 \left[1 + \phi(a_T.v)\right] \qquad \textbf{Eq. 3-22}$$

où $\phi(a_T.v)$ est une fonction de perte viscoélastique dépendant de la vitesse de propagation de fissure v et de la température T qui est représentée par le facteur de glissement a_T (facteur classique de la relation Wiliams Landel Ferry, WLF).

Cette relation peut s'écrire sous la forme générale :

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 \left[1 + \phi(v, T)\right] \qquad \textbf{Eq. 3-23}$$

L'expérience [16, 41] et la théorie [42-46] aboutissent à la même relation.

Persson et al. (2005)[47] ont obtenu la même expression générale par une discussion qualitative concernant la fracture des élastomères. Ils ont en effet montré que la combinaison de l'énergie de dissipation viscoélastique en fond de fissure avec les processus de rupture de chaîne permettait d'aboutir à la même expression.

3.2.5.2 Existence possible d'une zone dissipative en fond de fissure

Le lien entre les propriétés rhéologiques du matériau et la contribution viscoélastique ϕ peut être difficile à prédire théoriquement. Des expressions empiriques de ϕ ont été développées, mais aucune relation universelle n'a pu ressortir de ces travaux. Une dépendance sous la forme d'une loi de puissance a été souvent proposée [48] :

$$\phi(v) = k.v^n \qquad \textbf{Eq. 3-24}$$

où k et n sont des constantes du système. Pour un système polyuréthane/verre, Maugis et Barquins [41] montrent que n ne dépend pas du test d'adhérence choisi, et vaut environ 0,6. D'autres, comme Marciano [49], aboutissent à des valeurs de n comprises entre 0,15 et 0,3 pour un élastomère silicone déposé sur un substrat de silice recouvert d'une couche de PDMS.

Knauss et al. [17, 40] ont remarqué que l'évolution de $\mathcal{G}$ avec v était semblable à celle du module de conservation G' avec la fréquence de sollicitation ω. Knauss admet que **la dissipation viscoélastique est confinée dans une petite région de taille δ autour de la pointe de fissure** : si δ est supposée constante lors de l'ouverture, la force de l'interface doit être proportionnelle au module élastique. Gent [16] a tenté d'estimer, par ce principe la taille δ de cette zone de dissipation, dans le cas d'une interface symétrique modèle dans un élastomère styrène-butadiène. En comparant la vitesse de fracture v_0, à laquelle l'énergie d'adhérence augmente d'un facteur A, avec la fréquence ω_0, à laquelle le module élastique G' augmente d'un même facteur A, il a pu estimer $\delta = v_0/\omega_0$. Mais, les ordres de grandeur obtenus (de l'ordre de l'Å) sont trop faibles pour correspondre aux vraies dimensions d'une zone dissipative. Gent explique cette différence par la succession de phases d'avancée et d'arrêt de la fissure (effet stick-slip).

D'autres études expérimentales comme celles de Kamyab et Andrews [50], sur des systèmes gélatine-polyuréthane, ou celles de Mayer et al. [51], pour l'énergie de pelage de latex acryliques, montrent plutôt une relation entre $\mathcal{G}$ et le module de perte du matériau G''.

L'approche consistant à relier une fréquence caractéristique de sollicitation à la distance à la pointe de fissure est reprise par Christensen et al. [52]. Ces derniers supposent que la dissipation dominante se produit sur une région de petite dimension ℓ (indépendante de v) à la fréquence caractéristique $\omega = v/\ell$.

3.2.6 Modèles de fracture des matériaux viscoélastiques

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire la fracture de matériaux viscoélastiques [35-40]. Les temps caractéristiques des polymères peuvent atteindre le même ordre de grandeur que la gamme temporelle des expériences. On peut alors observer différents régimes dynamiques d'ouverture de fissure au cours d'un même essai.

Il existe deux groupes de théories qui ont été proposées pour étudier la fracture des solides viscoélastiques :

- Le premier dérive d'un **critère local**, utilisant le concept de zone cohésive. Ce critère local est postulé au voisinage de la tête de fracture en introduisant un seuil au-delà duquel une ouverture se crée dans le matériau.

- Le second groupe de théories se base uniquement sur le principe de conservation de l'énergie, tout comme l'approche initiale de Griffith, sans postuler de critère local de rupture en tête de fissure. Ce groupe est en général applicable pour tous les processus thermomécaniques.

Concernant le critère local, Les premières approches utilisées pour décrire la zone cohésive en tête de fissure furent des modèles mécaniques proposés par **Barenblatt** [53] (1959) et **Dugdale** [54] (1960). Barenblatt supposait que la rupture en tête de fissure se produisait par l'étirement des liaisons perpendiculaires au plan de fissure, ceci jusqu'à atteindre un niveau de contrainte caractéristique σ_c. Quant au modèle de Dugdale, il suppose que les forces à l'intérieure de la zone cohésive sont constantes.

Schapery [43, 44] a appliqué le modèle de Barenblatt dans la propagation de fissure pour des solides viscoélastiques. Il a ainsi développé un modèle de fracture pour les milieux isotropes à viscoélasticité linéaire. D'autres auteurs tels que Greenwood et Johnson [45], Barber et al. [46], et Hui et al. [37] ont aussi utilisé le modèle de Barenblatt pour décrire la fracture des matériaux viscoélastiques.

Certains de ces auteurs (Greenwood et Johnson [45], Persson et al. [55, 56]) ont montré que la zone dissipative ne dépendait pas de la manière avec laquelle la fissure était introduite, mais uniquement du paramètre $\mathcal{G}_0$.

En résumé, depuis Lake et Thomas, le raisonnement a été de considérer $\mathcal{G}_0$ comme un paramètre de rupture moléculaire faisant abstraction de la présence d'une fissure et $\phi(a_T v)$ comme dépendant de la dissipation diffuse dans le matériau. **Quelques auteurs, tels que Knauss et Gent, ont émis l'hypothèse de l'existence d'une zone localisée en fond de fissure dissipant plus que le reste du matériau pour générer la rupture.** Dans la littérature du caoutchouc, peu d'auteurs ont proposé cette approche de par la difficulté à définir ce qui se passe dans cette zone.

Il y a une autre théorie qui se trouve presque à « mi-chemin » entre les deux approches, qui est **la « trompette viscoélastique » de de Gennes** [57]. Ce modèle, appliqué à la fracture d'élastomères faiblement réticulés ayant un seul temps de relaxation, suppose en effet, comme Gent [16], Knauss [17], Christensen [52], …, l'existence d'une zone dissipative en tête de fissure. Mais, il considère que cette zone a des dimensions très petites par rapport à celles de la fracture. En d'autres termes, de Gennes considère que la dissipation visqueuse en volume est beaucoup plus importante que celle de la zone cohésive en pointe de fissure. Une description plus détaillée de cette théorie s'impose.

3.2.7 « Trompette viscoélastique » de de Gennes

Ce modèle [57] a été développé par de Gennes en 1988, et raffiné par Saulnier et al. [58, 59]. Il traite de la fracture d'un élastomère faiblement réticulé de temps de relaxation τ. Par une approche purement qualitative, de Gennes propose une répartition spatiale de la dissipation dans la fracture de ce matériau. Avant d'expliquer cette approche, il faut brièvement rappeler les caractéristiques rhéologiques du matériau.

3.2.7.1 Propriétés d'un matériau viscoélastique modèle de temps de relaxation τ

Comme il a été vu au Chapitre 1, le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ s'exprime par $G'(\omega) + iG''(\omega)$. La relation entre les formes complexes de la contrainte et de la déformation s'écrit alors :

$$\sigma^* = G^* \varepsilon^* \qquad \textbf{Eq. 3-25}$$

Il s'agira d'étudier le module dynamique d'un polymère de temps de relaxation τ. Le comportement mécanique de tout matériau peut être modélisé soit de manière structurale, soit de manière analogique.

La méthode structurale permet de comprendre les mécanismes de déformation par rapport à la nature moléculaire du matériau, tel que le modèle de Rouse [60] où les chaînes gaussiennes sont représentées par des « billes » reliées entre elles par des « ressorts ».

La méthode analogique simule le comportement macroscopique global à partir de modèles rhéologiques combinant des éléments tels que des ressorts, des amortisseurs, des patins [61].

On considère un modèle linéaire mécanique connu sous le nom de modèle de Zéner. Il est constitué de deux éléments mis en parallèle (Figure 3-12) : un « liquide de Maxwell », qui est la mise en série d'un ressort (de rigidité E_1) et d'un amortisseur (de viscosité η_0), et un ressort de rigidité E_2.

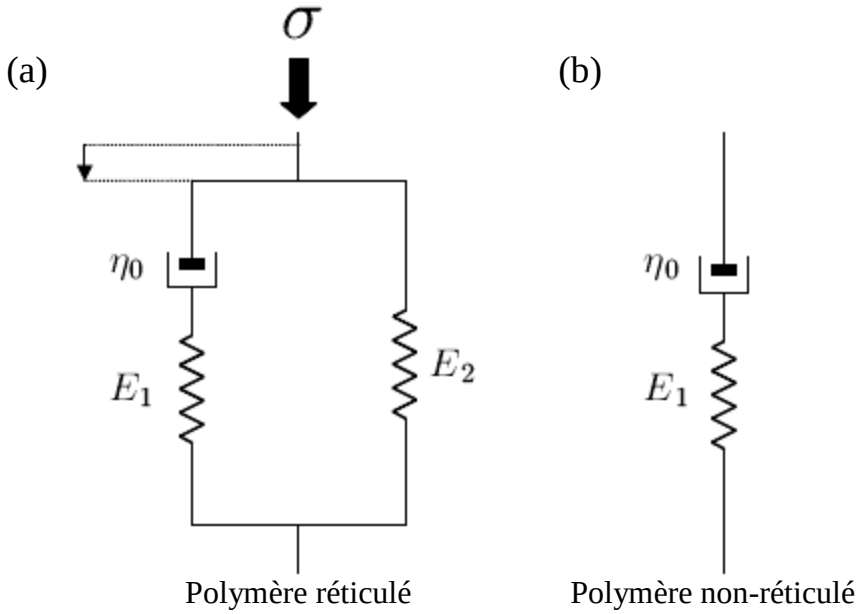


Figure 3-12. (a). Modèle de Zéner : Mise en parallèle d'un ressort de rigidité E_2 et d'un «liquide de Maxwell», (b). Modèle de Maxwell : Mise en série d'un ressort de rigidité E_1 et d'un amortisseur de viscosité η_0.

Les lois mécaniques classiques relatives aux ressorts et aux amortisseurs sont respectivement $\sigma = E\varepsilon$ et $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$.

La transmission des contraintes et des déformations permet d'aboutir à une équation différentielle du 1er ordre liant σ à ε :

$$\sigma + \frac{\eta_0}{E_1}\dot{\sigma} = E_2\varepsilon + \eta_0 \frac{E_1 + E_2}{E_1}\dot{\varepsilon} \qquad \textbf{Eq. 3-26}$$

En définissant η_0 / E_1 comme étant le temps de relaxation τ, et en considérant la forme complexe de la contrainte et de la déformation σ* et ε*, dont les dérivées temporelles sont $i\omega\sigma^*$ et $i\omega\varepsilon^*$, l'équation précédente peut se réécrire :

$$\sigma^* = \left(E_2 + E_1 \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \right)\varepsilon^* \qquad \textbf{Eq. 3-27}$$

Si on identifie cette équation par rapport à **Eq. 3-25**, le module complexe G*(ω) associé au solide de Zéner s'écrit alors :

$$G^*(\omega) = G'(0) + (G'(\infty) - G'(0))\frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \qquad \textbf{Eq. 3-28}$$

où on a posé, par définition : $E_1 = G'(\infty) - G'(0)$ et $E_2 = G'(0)$, avec $G'(\infty)$ et $G'(0)$, les modules élastiques aux hautes et basses fréquences. Le rapport λ entre ces deux modules est aussi introduit :

$$\lambda = \frac{G'(\infty)}{G'(0)} \qquad \textbf{Eq. 3-29}$$

Il est supposé que le module élastique aux hautes fréquences est grand devant celui aux basses fréquences. Autrement dit, $\lambda >> 1$.

Suivant la fréquence des sollicitations ω, trois régimes peuvent être distingués (Figure 3-13):

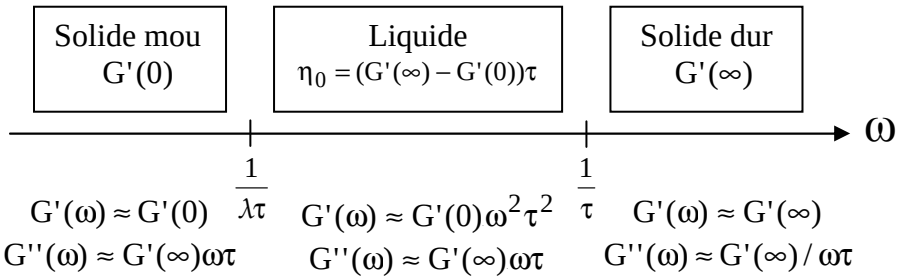


Figure 3-13. Propriétés viscoélastiques relatives au modèle de Zéner qui correspond à un caoutchouc réticulé enchevêtré par exemple.

- Aux basses fréquences ($\omega < 1/\lambda\tau$),

$$G^* \approx G'(0) \qquad \textbf{Eq. 3-30}$$

Le module complexe a une partie imaginaire négligeable devant la partie réelle. Le matériau peut être considéré comme un solide mou.

- A des fréquences intermédiaires ($1/\lambda\tau < \omega < 1/\tau$),

$$G^*(\omega) \approx (G'(\infty) - G'(0))i\omega\tau = i\omega\eta_0 \qquad \textbf{Eq. 3-31}$$

Le module complexe est, dans ce cas, un imaginaire pur. Le matériau peut être considéré comme un liquide de viscosité $\eta_0 = (G'(\infty) - G'(0))\tau$.

- Aux hautes fréquences ($\omega > 1/\tau$),

$$G^* \approx G'(\infty) \qquad \textbf{Eq. 3-32}$$

On retrouve un comportement élastique. Le matériau est alors considéré comme un solide dur. Physiquement, ce comportement rhéologique est celui d'un caoutchouc réticulé et enchevêtré.

A partir de l'équation **Eq. 3-28**, et des précédentes considérations, de Gennes a proposé une répartition de la dissipation dans la fracture d'un élastomère faiblement réticulé de ce type.

3.2.7.2 Répartition spatiale de la dissipation dans la fracture [57]

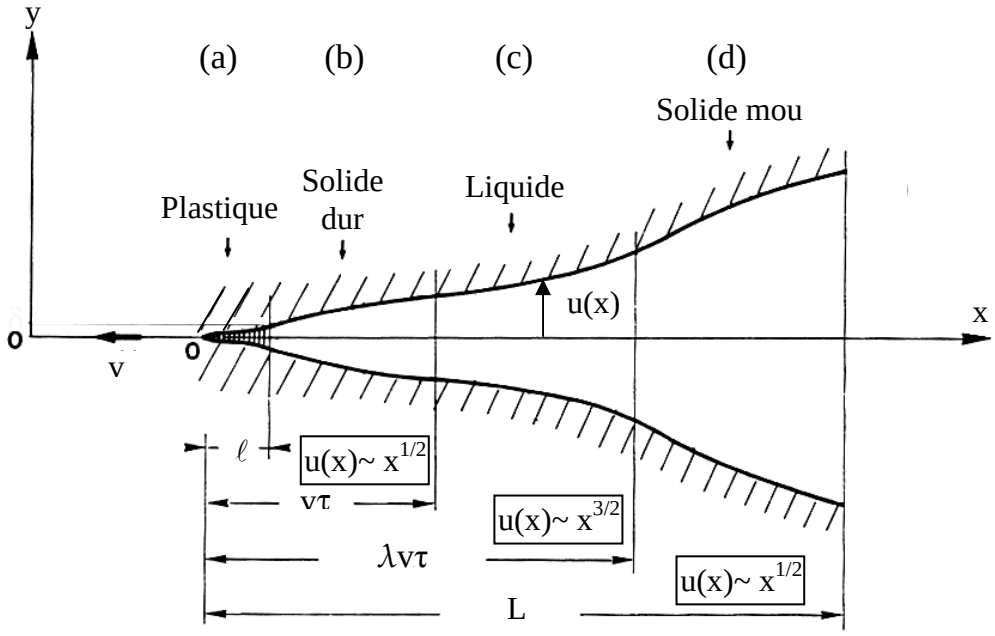


Figure 3-14. La « trompette » : fracture dans le régime v > ℓ/τ. *Les régions dissipatives sont (a) et (c).*

Durant la propagation d'une fissure, la vitesse de déformation imposée est très grande à une petite distance x de la pointe de fissure, et plus petite lorsque x augmente (le matériau a plus de temps pour relaxer les contraintes). On peut ainsi relier la distance x, par rapport au fond d'entaille, à la fréquence ω et la vitesse de propagation de fissure, v, par une simple loi d'échelle de la forme :

$$\omega \cong \frac{v}{x} \qquad \textbf{Eq. 3-33}$$

En conséquence, trois régions spatiales peuvent être distinguées dans le volume du caoutchouc, correspondant à trois domaines de fréquences précédemment définies. La Figure 3-14 représente une vue simple du profil de fracture se propageant dans un polymère

réticulé à une vitesse v. La vitesse v est choisie dans la gamme : $\ell / \tau < v < L / \lambda\tau$ où ℓ est la taille de la zone cohésive et L est la longueur de la fracture. Dans la Figure 3-14 :

- Région (a). La zone en pointe de fissure est une très petite zone plastique où des processus dissipatifs ont lieu. Dans ce qui suit, toutes les dimensions du problème seront supposées être largement plus grandes que celles de la zone cohésive. Pour des raisons de simplicité, la longueur ℓ est supposée constante et indépendante de v.

- Région (b). La petite région derrière la pointe de fissure ($x < v\tau$) correspond à un solide élastique de module $G'(\infty)$.

- Région (c). A une distance intermédiaire ($v\tau < x < \lambda v\tau$), le polymère peut être vu comme un liquide de viscosité η.

- Région (d). Loin derrière la pointe de fissure ($x > \lambda v\tau$), le matériau est un solide mou de module $G'(0)$.

Quant au profil de fissure dans chaque région, u(x), il peut être déduit à partir des expressions générales **Eq. 3-5** et **Eq. 3-25**. A partir de **Eq. 3-5**, on peut écrire

$$\sigma(x) \sim \frac{K_I}{\sqrt{x}} \qquad \textbf{Eq. 3-34}$$

La déformation d'un fluide de longueur dx est $\gamma = du / dx$.La relation précédente peut alors s'écrire en substituant $\sigma(x)$ avec **Eq. 3-25** :

$$\left|G^*(\omega)\right| \frac{du}{dx} = \sqrt{(G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2)}\,\frac{du}{dx} \sim \frac{K_I}{\sqrt{x}} \qquad \textbf{Eq. 3-35}$$

Le profil u peut alors être déduit pour chacune des régions précédemment citées.

Dans la région du « solide dur » (b), $\left|G^*\right| \sim G'(\infty)$, ce qui implique que :

$$u_{\text{solide dur}} \sim x^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 3-36}$$

Dans la région du « liquide » (c), $\left|G^*\right| \approx G'(\infty)\omega\tau$, donc :

$$u_{\text{liquide}} \sim x^{3/2} \qquad \textbf{Eq. 3-37}$$

Dans la région du « solide mou » (d) ($\left|G^*\right| \sim G'(0)$), même constat que pour la région (b) :

$$u_{\text{solide mou}} \sim x^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 3-38}$$

3.2.7.3 Expression du taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ en fonction de v

A partir de considérations portant sur l'expression de $\sigma\dot{\varepsilon}$, l'énergie dissipée par unité de volume et de temps, de Gennes aboutit à une relation entre $\mathcal{G}$, $\mathcal{G}_0$ et les composantes du module dynamique complexe G* [42, 59] :

$$\frac{\mathcal{G}(v)}{\mathcal{G}_0} \cong \mu_\infty \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} \frac{d\omega}{\omega} \qquad \textbf{Eq. 3-39}$$

où $\omega_{min} = v / L$ et $\omega_{max} = v / \ell$ sont les fréquences limites de sollicitation du matériau.

En remplaçant $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ par leurs expressions approximatives (voir Figure 3-13), différents régimes sont observés suivant la vitesse de propagation de fissure v. La Figure 3-15 est une représentation simplifiée de ces régimes.

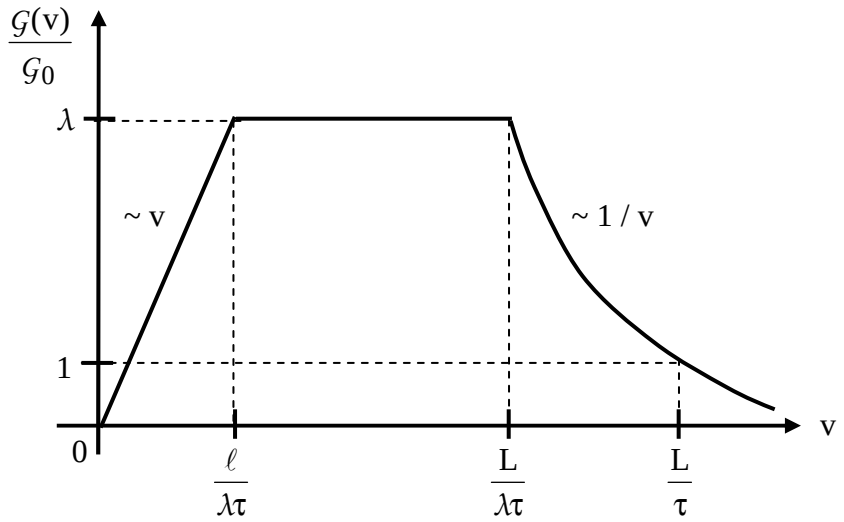


Figure 3-15.Energie de fracture $\mathcal{G}$ en fonction de la vitesse de propagation de la fracture v.

3 régimes peuvent être distingués :

- Aux basses vitesses ($v < \ell / \lambda\tau$), le matériau polymère se comporte comme un solide mou et :

$$\frac{\mathcal{G}(v)}{\mathcal{G}_0} \sim \frac{\lambda^2 v\tau}{\ell} \qquad \text{pour} \qquad v < \frac{\ell}{\lambda\tau} \qquad \textbf{Eq. 3-40}$$

Le module de perte dans la région élastique est, dans ce cas, suffisant pour augmenter l'énergie de fracture. Pour $v = \ell/\lambda\tau$, l'énergie de fracture atteint $\mathcal{G} \sim \lambda\mathcal{G}_0$, même si la zone « liquide » n'a pas encore émergé.

- Aux vitesses intermédiaires ($\ell / \lambda\tau < v < L / \lambda\tau$), la dissipation fournie par le « solide mou » est du même ordre de grandeur que celle de la zone liquide :

$$\frac{\mathcal{G}(v)}{\mathcal{G}_0} \sim \lambda \qquad \text{pour} \qquad \frac{\ell}{\lambda\tau} < v < \frac{L}{\lambda\tau} \qquad \textbf{Eq. 3-41}$$

- Aux grandes vitesses ($L / \lambda\tau < v$), $\mathcal{G}(v)$ devient une fonction décroissante :

$$\frac{\mathcal{G}(v)}{\mathcal{G}_0} \sim \frac{L}{v\tau} \qquad \text{pour} \qquad v > \frac{L}{\lambda\tau} \qquad \textbf{Eq. 3-42}$$

Avec une approche de loi d'échelle, de Gennes a proposé une répartition de la dissipation et un profil de fissure pour un élastomère faiblement réticulé ayant un seul temps de relaxation τ. Par ce biais, il a pu relier $\mathcal{G}$ et v.

Bien que ce modèle soit, comme l'indique son auteur [57], « basé uniquement sur des lois d'échelles » et « souffre de simplifications extrêmes », certaines relations ont été vérifiées expérimentalement [59] par des essais d'adhésion (l'adhésif utilisé est du PDMS non-réticulé ayant une grande masse moléculaire). L'autre point important est qu'il aboutit à une relation entre $\mathcal{G}$ et v. Il y a peu de modèles, dans le cas des matériaux viscoélastiques, qui proposent ce type de relation.

Bien entendu, il paraît peu probable que cette approche puisse être utilisée telle quelle pour les élastomères chargés parce que ces derniers ont bien plus qu'un temps de relaxation, ils disposent d'un spectre complexe de temps de relaxation et ont des propriétés viscoélastiques fortement non linéaires. Mais, ce modèle, basé sur une évaluation de la dissipation et non sur le taux de restitution d'énergie peut servir de base de réflexion pour l'analyse d'une fissure qui se propage.

A RETENIR

En résumé, nous avons rappelé la méthode de Lake et Thomas, ainsi que le lien entre le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ et la vitesse de propagation de fissure en fatigue dc/dN. La détermination de $\mathcal{G}$ est un sujet toujours débattu dans le cas des élastomères car il faut prendre en compte la dissipation viscoélastique dont le rôle est difficile à définir. Sa distribution spatiale dans un matériau fissuré aura un impact important sur la détermination de $\mathcal{G}$.

Deux groupes de modèles peuvent être considérés :

- **Les modèles considérant une dissipation diffuse en volume** tels que celui de Lake et Thomas ou celui de de Gennes (il suppose qu'il y a une zone dissipative locale (plastique) mais il la considère petite par rapport à la fissure)

- **Les modèles basés sur un critère local, considérant une dissipation localisée dans une petite zone en fond de fissure.** Dans le cas des matériaux viscoélastiques, Knauss, Gent et de Gennes sont parmi les premiers à avoir supposé l'existence de cette zone dissipative. D'un point de vue général, les premières théories de la fracture à dissipation localisée, telles que celle de Greenwood et Johnson, se sont fondées sur les travaux de Barenblatt et Dugdale, décrivant la zone cohésive.

Le critère local a été peu proposé pour les élastomères étant donné la difficulté à caractériser expérimentalement la zone locale en question. Il est important, pour la suite, de présenter les démarches classiques utilisées pour décrire la zone cohésive. Il sera aussi intéressant de voir comment est utilisée cette description pour des matériaux tels que les polymères vitreux ou les gels qui ont un comportement « extrême » par rapport à celui des élastomères.

3.3 DESCRIPTION DE LA ZONE COHESIVE

Comme nous l'avons vu (**Eq. 3-5**, **Eq. 3-9**), la Mécanique de la Rupture Classique prédit une singularité des contraintes, $\sigma \sim r^{-1/2}$. Mais cette divergence n'a pas de signification physique. Au voisinage de la tête de fissure, les contraintes seront au minimum nivelées par l'apparition de déformations plastiques. Il existe donc en tête de fissure un domaine, de rayon r_0 caractéristique du matériau, dans lequel la dégradation est telle que toute description par une loi de comportement type milieu continu est illusoire. La région spatiale autour du fond de fissure où la relation $\sigma \sim r^{-1/2}$ n'est plus valide s'appelle la « **process zone** » ou **zone cohésive**. Le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ dépendra en général de la nature exacte des processus ayant lieu dans cette zone : la cavitation, la fibrillation, la rupture de liaisons, …

Il va s'agir de présenter les modèles mécaniques ainsi que les modèles physico-chimiques utilisés pour décrire cette zone.

3.3.1 Modèles mécaniques

3.3.1.1 Modèle de Barenblatt

Barenblatt [53] a proposé l'hypothèse de forces de cohésions confinées dans le plan d'entaille tout près de la tête de fissure (Figure 3-16). La densité d'énergie de surface Φ correspond à l'aire sous la courbe $\sigma_{PZ}(\delta)$.

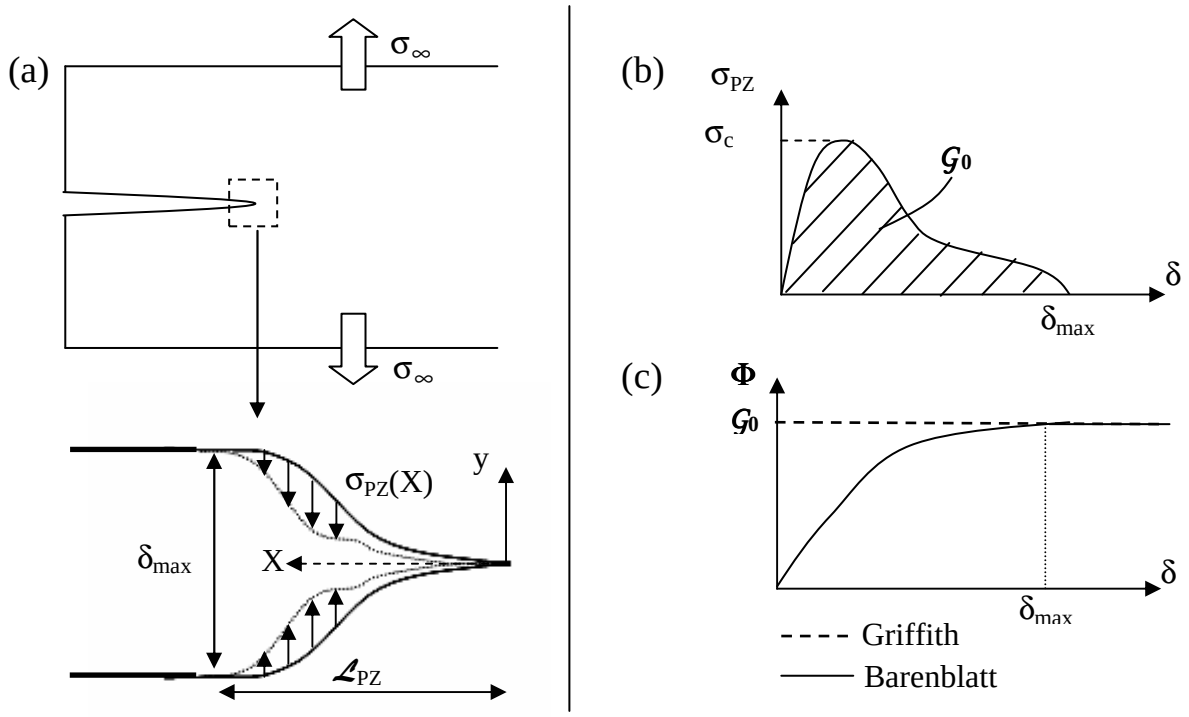


Figure 3-16. (a). Représentation schématique du modèle de Barenblatt et de la « process zone », (b). Evolution de la contrainte dans la process zone σ_{PZ} en fonction de l'ouverture δ, (c). Evolution de la densité d'énergie de surface Φ en fonction de δ.

Les modèles mécaniques de zone cohésive utilisent une astuce mathématique permettant de traiter la singularité de contrainte.

D'un point de vue physique, près de la tête de fissure certaines liaisons se rompent et le matériau typiquement se déstructure. Barenblatt décrit cette déstructuration en introduisant

des forces cohésives actives tant que l'ouverture $\delta(x)$ de la fissure est inférieure à δ_{max}. Aux faibles ouvertures, la réponse est quasi-élastique. Mais, pour des ouvertures importantes dépassant une certaine valeur δ_{max}, se produisant à une distance $\mathcal{L}_{PZ}$ de la pointe de fissure ($\mathcal{L}_{PZ}$ est la longueur caractéristique de la process zone et $\mathcal{L}_{PZ} << c$, la taille de la fissure), ces forces s'annulent. La contrainte d'attraction entre les surfaces de rupture, σ_{PZ}, est une fonction non linéaire de l'ouverture $\delta(x)$ (Figure 3-16 (b)).

Le seuil de fracture $\mathcal{G}_0$ va correspondre à l'aire sous la courbe $\sigma_{PZ}(\delta)$:

$$\mathcal{G}_0 = \int_0^{\delta_{max}} \sigma_{PZ}(\delta)d\delta \qquad \textbf{Eq. 3-43}$$

Dans le cas particulier d'une évolution **linéaire** décroissante des forces cohésives par rapport à δ, nous aurions :

$$\mathcal{G}_0 = \sigma_c \,.\, \delta_{max}/2 \qquad \textbf{Eq. 3-44}$$

Le résultat important de Barenblatt a été le calcul du facteur d'intensité des contraintes de la « process zone » :

$$K_{PZ} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} . \int_0^{\mathcal{L}_{PZ}} \frac{\sigma_{PZ}(X)}{X^{1/2}} dX \qquad \textbf{Eq. 3-45}$$

Si nous considérons l'entaille dans une plaque infinie soumise à un effort extérieur, l'énergie élastique transmise du matériau vers la zone cohésive, caractérisée par K_I, est dissipée dans cette même zone. Cette dissipation est caractérisée par K_{PZ}. On montre qu'au seuil de fracture, K_{Ic} et K_{PZ} sont égaux et opposés :

$$K_{Ic} + K_{PZ} = 0 \qquad \textbf{Eq. 3-46}$$

D'autre part, connaissant K_{Ic} (**Eq. 3-8**), nous obtenons :

$$|K_I| = |K_{Ic}| = |K_{PZ}| = (\mathcal{G}_0 E^*)^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 3-47}$$

Le déplacement $u_y^{PZ}(X)$ (ou $\delta(X)/2$) dans la zone de cohésion, obtenu par Barenblatt, s'écrit :

$$u_y^{PZ}(X) = \left(\frac{2}{\pi E^*}\right) \int_0^{\mathcal{L}_{PZ}} \sigma_{PZ}(X').\ln\left|\frac{\sqrt{X'}+\sqrt{X}}{\sqrt{X'}-\sqrt{X}}\right| dX' \qquad \textbf{Eq. 3-48}$$

Concernant le déplacement dans le cas d'une fissure fine dans une plaque infinie, $u_y(X)$, elle correspond à la somme des déformations à l'intérieur ($u_y^{PZ}(X)$) et à l'extérieur de la process zone ($u_y^{ext}(X)$). Le résultat général est mis sous la forme :

$$u_y(X) = \left(\frac{4}{\pi E^*}\right) \int_0^{\mathcal{L}_{PZ}} \sigma_{PZ}(X')\left[\left(\frac{X}{X'}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}\ln\left|\frac{X'^{1/2}+X^{1/2}}{X'^{1/2}-X^{1/2}}\right|\right] dX' \qquad \textbf{Eq. 3-49}$$

La solution du problème de la fissure chargée par des contraintes de cohésion qui tendent à la fermer conduit Barenblatt vers deux résultats importants :

- L'expression de K_{PZ},

- Le profil d'ouverture de la fissure $\delta(x)$ varie comme $x^{3/2}$ (si nous prenons X<<1) au lieu de $x^{1/2}$ (que l'on retrouve pour X >>1) dans le modèle élastique (**Eq. 3-5**), qui s'apparente au profil parabolique (Figure 3-17). La fissure est alors pointue, ce qui correspond physiquement à ce qui est observé pour les polymères vitreux.

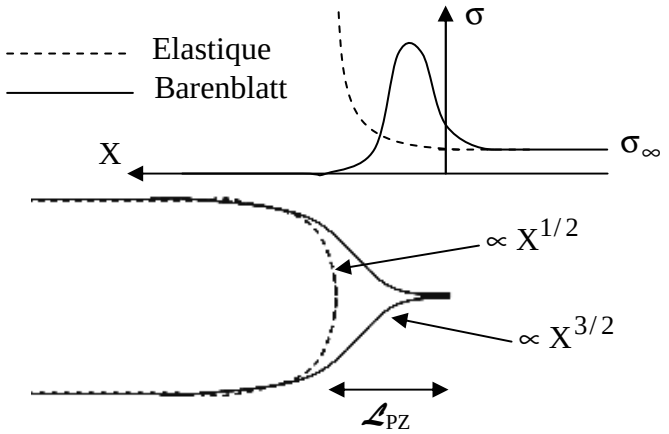


Figure 3-17. Profil d'ouverture pour le modèle de Barenblatt.

Mais, en général, l'équation **Eq. 3-49** est très difficile (voire impossible) à résoudre, de par l'incapacité à définir précisément la distribution des forces de cohésion. Malgré tout, une approximation de cette distribution peut être faite comme celle proposée dans le modèle de Dugdale qui suppose les forces de cohésion constantes.

3.3.1.2 Modèle de Dugdale

Généralement utilisé pour déterminer des tailles de zones plastiques en tête de fissure, le modèle de Dugdale [54] (ou plutôt Dugdale-Barenblatt) reprend les grandes lignes du modèle de Barenblatt, excepté que la contrainte dans la process zone σ_{PZ} est supposée constante (Figure 3-18) et vaut σ_c (ou σ_p, qui correspond au seuil de plasticité pour un matériau ductile).

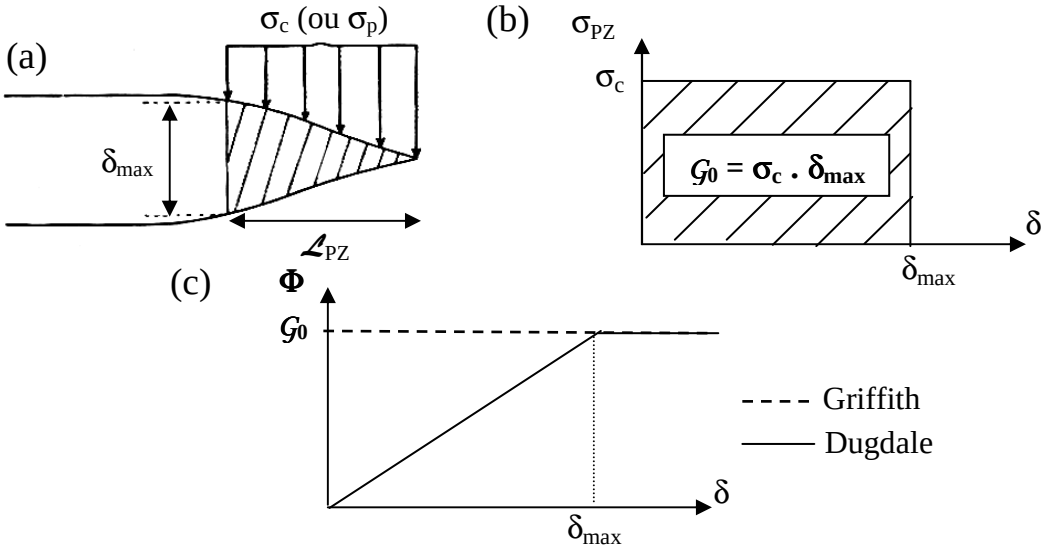


Figure 3-18. (a). Représentation schématique du modèle de Dugdale et de la « process zone », (b). Evolution de la contrainte dans la process zone σ_{PZ} en fonction de l'ouverture δ, (c). Evolution de la densité d'énergie de surface Φ en fonction de δ.

Les expressions de Barenblatt (**Eq. 3-45** et **Eq. 3-49**) deviennent alors, en développant les intégrales :

$$K_I = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/2} \sigma_c \, \mathcal{L}_{PZ}^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 3-50}$$

$$u_y(X) = \left(\frac{4}{\pi E^*}\right)\sigma_c \mathcal{L}_{PZ}\left[\left(\frac{X}{\mathcal{L}_{PZ}}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}\left(1-\frac{X}{\mathcal{L}_{PZ}}\right)\ln\left|\frac{\mathcal{L}_{PZ}^{1/2}+X^{1/2}}{\mathcal{L}_{PZ}^{1/2}-X^{1/2}}\right|\right] \qquad \textbf{Eq. 3-51}$$

Ces deux relations permettent de faire une estimation des deux dimensions caractéristiques de la zone cohésive, δ_{max} et $\mathcal{L}_{PZ}$. En effet, avec **Eq. 3-51** et sachant que $\delta_{max} = 2u_y(X = \mathcal{L}_{PZ})$:

$$\delta\max = \frac{8\sigma_c \mathcal{L}_{PZ}}{\pi E^*} \qquad \textbf{Eq. 3-52}$$

En utilisant **Eq. 3-47** et **Eq. 3-50** :

$$\mathcal{L}_{PZ} = \left(\frac{\pi}{8}\right)\left(\frac{K_I}{\sigma_c}\right)^2 = \frac{\pi \mathcal{G}_0 E^*}{8\sigma_c^{\,2}} \qquad \textbf{Eq. 3-53}$$

En substituant l'expression de $\mathcal{L}_{PZ}$ dans **Eq. 3-52**, nous obtenons :

$$\mathcal{G}_0 = \sigma_c \, \delta_{max} \qquad \textbf{Eq. 3-54}$$

Cette relation est cohérente avec celle déduite graphiquement avec l'aire de la courbe $\sigma_{PZ}(\delta)$ (Figure 3-18 (b)).

A RETENIR

Nous avons insisté sur les modèles de Barenblatt et de Dugdale car ils sont à la base de la plupart des modèles théoriques physico-chimiques développés pour la fracture des polymères solides. En particulier, celui de Dugdale qui apporte une approximation pertinente et rend l'analyse plus pratique. Ce modèle peut être facilement relié à un paramètre physique : le seuil de plasticité. C'est précisément l'absence de seuil de plasticité bien défini pour les élastomères en traction uniaxiale qui a découragé cette approche de zone cohésive pour cette classe de matériaux. Il n'est pas à exclure que nous soyons amenés à utiliser l'un de ces modèles comme première approche dans le cas des élastomères chargés.

Comme il a été mentionné précédemment, certaines théories de la fracture des matériaux viscoélastiques sont basées sur les approches de Barenblatt et Dugdale. Nous allons maintenant décrire une de ces théories : celle de Greenwood et Johnson.

3.3.1.3 Application aux matériaux viscoélastiques : Greenwood-Johnson

Tout d'abord, signalons que l'équation **Eq. 3-49** de l'ouverture de la fissure a également été obtenue par Rice [62], Hui et Raphaël [63] à partir de la fonction source proposée par de Gennes [64, 65]. Comme nous l'avons vu, une petite zone en tête de fissure est caractérisée par une dépendance en $x^{3/2}$ (la dépendance en $x^{1/2}$ domine loin de la fissure). Pour un matériau viscoélastique, le profil d'ouverture peut être complètement différent.

Greenwood et Johnson [45] ont proposé, dans le cas des matériaux viscoélastiques, une expression de l'ouverture de la fissure similaire à **Eq. 3-49** en remplaçant 1/E* par la fonction de **complaisance J(t)**, définie par $\varepsilon(t)/\sigma_0$ (Chapitre 2). L'historique des déformations subies par le matériau est alors pris en compte dans l'expression du profil de fissure :

$$u(x,t) = \sigma_0 \int_0^t J(t-t')\frac{\partial}{\partial t'}(F(x))dt' \qquad \textbf{Eq. 3-55}$$

où :

$$F(x) = \left(\frac{4}{\pi}\right)\int_0^\infty \frac{\sigma_{PZ}(x)}{\sigma_0}\left[\left(\frac{x}{x'}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}\ln\left|\frac{x'^{1/2}+x^{1/2}}{x'^{1/2}-x^{1/2}}\right|\right]dx' \qquad \textbf{Eq. 3-56}$$

Si une fracture s'ouvre à une vitesse v constante, les éléments se trouvant sur les surfaces de rupture opposées vont s'éloigner de la tête de fracture à vitesse v. Ceci permet de réécrire **Eq. 3-55** sous la forme :

$$u(x,t) = \sigma_0 \int_0^x J\left(\frac{x-x'}{v}\right)\frac{\partial}{\partial x'}(F(x'))dx' \qquad \textbf{Eq. 3-57}$$

Nous remarquerons que dans le cas des grandes vitesses ($v \to \infty$), la complaisance devient égale à $J(t = 0) = 1/G'(\infty)$. Aux petites vitesses ($v \to 0$), $J(\infty) = 1/G'(0)$. En d'autres termes, pour les deux cas extrêmes de vitesse, nous retrouvons **Eq. 3-49** où E* a été remplacé par $G'(\infty)$ ou $G'(0)$.

L'introduction des aspects temporels rend l'approche de Greenwood et Johnson intéressante. Ils ont donc été en mesure de **relier la vitesse de propagation de la fracture à son ouverture** dans le cas d'un matériau viscoélastique. Mais, il manque le lien avec l'énergie fournie au matériau : Quelle est la contribution énergétique récupérée par la process zone ? Quelle est la relation entre les propriétés viscoélastiques et le seuil de fracture ?

Pour l'instant, les modèles que nous avons présentés ont fait le lien entre la géométrie de la zone cohésive et $\mathcal{G}$ ou v. L'intérêt est de comprendre comment ces paramètres peuvent être reliés à la microstructure. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier les modèles physico-chimiques proposés dans le cadre des polymères.

3.3.2 Modèles physico-chimiques

3.3.2.1 Fracture des polymères vitreux

La fracture des polymères vitreux, tels que le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou le polycarbonate (PC), a fait l'objet d'un grand nombre d'études depuis les années 70. Ces polymères **rigides** ont un module élastique de l'ordre du **GPa**, ils ont un seuil de plasticité compris **entre 50 et 100 MPa**, et **leur seuil de fracture $\mathcal{G}_0$ est de 500-1000 J/m²**. De plus, étant donné que leur comportement rhéologique se rapproche de celui des solides élastiques, il n'y a pas (ou peu) de dissipation visqueuse (ce qui est une situation opposée à celle de la « trompette viscoélastique »). Lors de la propagation d'une fissure, il se forme, en fond d'entaille, une zone plastique localisée, où le polymère est fortement orienté dans la direction de traction, appelée « **craze** » ou **craquelure** qui a une longueur de quelques centaines de µm et une épaisseur de quelques µm (Figure 3-19). Par rapport à ce que nous avons précédemment décrit, nous pouvons déjà deviner que les modèles qui seront proposés auront un lien étroit avec celui de Dugdale-Barenblatt.

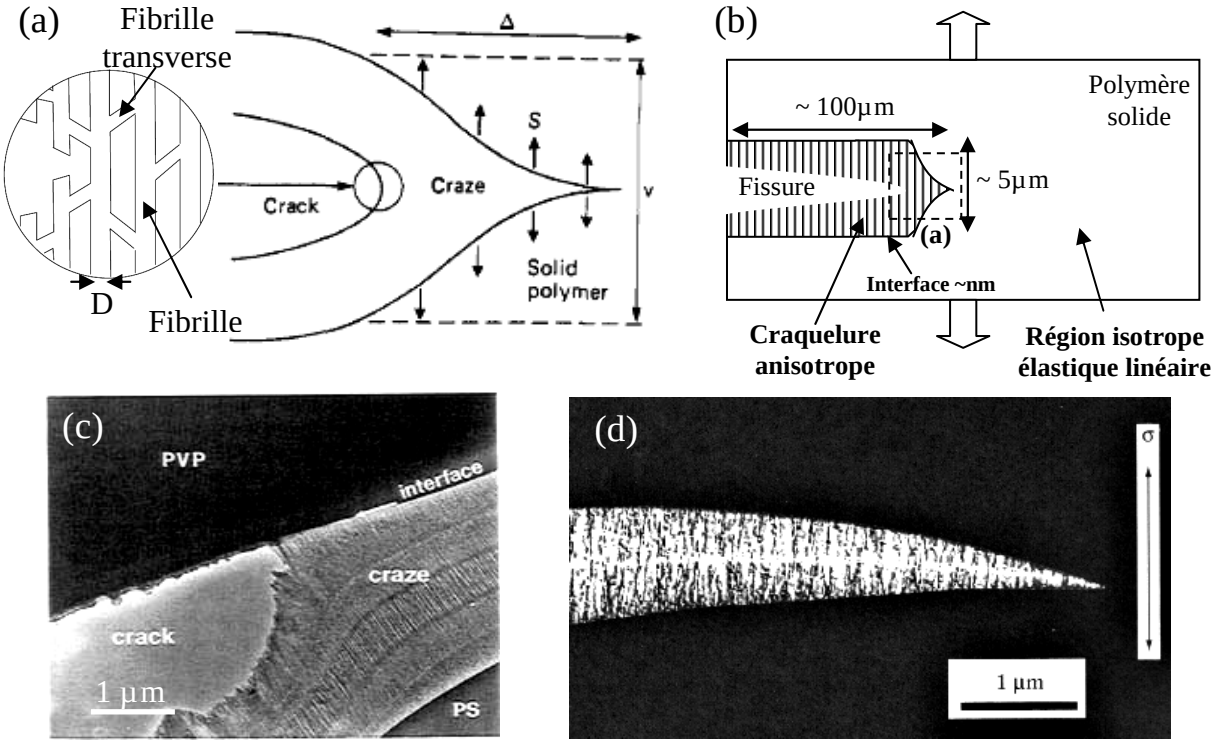


Figure 3-19. (a). Représentation de la fissure, des fibrilles de diamètre D et de la tête de craquelure [66], (b). Représentation de la craquelure dans les polymères vitreux, (c). Cliché MET d'une craquelure se développant à l'interface PVP/PS [67], (d). Cliché MET d'une craquelure dans du PMMA [68].

- <u>Le « crazing »</u>

Concernant les études portant sur les mécanismes de formation des craquelures dans les polymères vitreux, nous pouvons citer les travaux de Kramer et al. [69, 70], Hui et al. [71], et Döll et al. [72, 73]. Dans le matériau fissuré, nous distinguons 2 zones (Figure 3-19) : une zone isotrope élastique linéaire entourant une autre **zone anisotrope, localisée, très orientée, qui est la craquelure**. La forme de la craquelure est bien décrite par le modèle de Dugdale et

Barenblatt (on retrouve les expressions de la longueur $\mathcal{L}_{PZ}$, de l'ouverture δ, et de $\mathcal{G}_0$). Elle se déforme sous une contrainte de traction constante σ_y (« y » pour « yielding ») qui est responsable de la formation de fibrilles. Cette même contrainte est nécessaire pour faire passer les chaînes polymères de la zone isotrope à la zone orientée. Le processus d'orientation s'effectue à l'interface entre les deux zones qui a une épaisseur de quelques nm.

Brown [66] a été le premier à proposer le mécanisme d'interconnexion des fibrilles qui génère la concentration de contraintes en tête de craquelure permettant de définir un critère de rupture déterministe. Les premières descriptions microscopiques de la craquelure faisaient état d'une structure de fibrilles parallèles contenant une majorité de vide. Il s'avère que les fibrilles sont formées par l'étirement du polymère à partir de cavités nucléées par la dépression hydrostatique. L'originalité du modèle de Brown réside aussi dans l'emploi d'un **taux de restitution d'énergie local, g_{local}, qui se démarque du taux de restitution d'énergie macroscopique $\mathcal{G}$.** Intéressons-nous plus en détail au principe de ce modèle.

- Le modèle de Brown

L'approche de Brown consiste à modéliser la craquelure comme un milieu anisotrope élastique linéaire (Figure 3-20 (a)), de module C_{22} dans le sens des fibrilles principales, C_{11} dans le sens perpendiculaire et de module de cisaillement $C_{12} \neq 0$. La Figure 3-20 (b) est un résumé de la description qui va suivre.

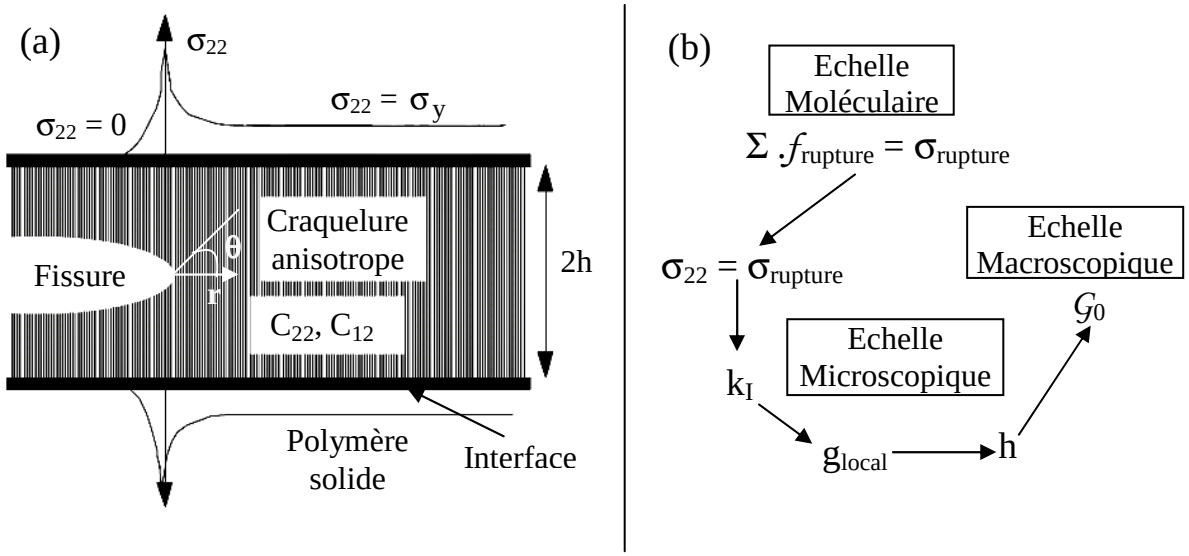


Figure 3-20. (a). Géométrie et conditions aux limites du problème micromécanique dans lequel la craquelure près de la pointe de fissure est modélisée par un milieu anisotrope élastique linéaire, avec les modules caractéristiques C_{22} et C_{12}. r est la distance par rapport à la tête de fissure. L'axe 2 est suivant le sens des fibrilles principales. La concentration de contrainte près du fond d'entaille est indiquée par le pic de σ_{22}, (b).Chaîne des paramètres, pris en compte dans le modèle, qui permettent d'obtenir la relation entre Σ et $f_{rupture}$, caractérisant la microstructure, et $\mathcal{G}_0$ le seuil de fracture à l'échelle macroscopique.

La première chose à définir est le **critère de rupture** qui, dans le cas de la craquelure, considère la rupture de chaînes polymères dans le plan de la fissure. Il suffit donc de prendre en compte le nombre de chaînes polymères par unité de surface Σ, ainsi que la force nécessaire pour casser une chaîne $f_{rupture}$. Ceci donne la relation suivante :

$$\sigma_{rupture} = \Sigma f_{rupture} \qquad \textbf{Eq. 3-58}$$

Dans cette zone plastique qu'est la craquelure, il y a une concentration de contrainte locale due au transfert de contrainte latérale d'une fibrille à l'autre. Nous pouvons introduire un facteur d'intensité des contraintes local k_I ainsi qu'un taux de restitution d'énergie local g_{local} vérifiant (Des similitudes peuvent être faites avec **Eq. 3-8** et **Eq. 3-9**) :

$$\sigma_{rupture} = \frac{k_I}{\sqrt{2\pi.r}} \qquad \textbf{Eq. 3-59}$$

$$g_{local} = \frac{k_I^2}{\sqrt{C_{22}C_{12}}} \qquad \textbf{Eq. 3-60}$$

où r est la distance par rapport à la tête de craquelure (avec $\theta = 0$).

Dans **Eq. 3-59**, au voisinage de la tête de craquelure, pour r = D (le diamètre des fibrilles), la rupture se produit quand :

$$k_I = k_{Ic} = \sigma_{rupture}\sqrt{2\pi D} \qquad \textbf{Eq. 3-61}$$

où k_{Ic} est le facteur d'intensité de contrainte critique.

Brown considère la craquelure comme une plaque infinie déformée suivant l'axe 2, ce qui est caractéristique d'une géométrie de type « pure shear » ou cisaillement pur (géométrie analogue dans la Figure 3-6 (b)). Le taux de restitution d'énergie pour ce type de géométrie, s'exprime sous la forme classique utilisée pour nos élastomères :

$$g_{local} = 2h.W \qquad \textbf{Eq. 3-62}$$

où W est la densité d'énergie élastique stockée dans la zone plastique, de forme linéaire ($\sigma\varepsilon/2$) :

$$W = \frac{\sigma_y^2}{2C_{22}} \qquad \textbf{Eq. 3-63}$$

Or, d'après la relation de Dugdale (**Eq. 3-54**), $\mathcal{G}_0 = \sigma_y.\delta$ avec $\delta = 2h(1-1/\lambda)$, l'ouverture de la fissure (λ est le degré d'étirement des chaînes polymères dans la craquelure). Donc :

$$\mathcal{G}_0 = \sigma_y.2h\left(1-\frac{1}{\lambda}\right) \qquad \textbf{Eq. 3-64}$$

Enfin, en combinant les équations **Eq. 3-58** et **Eq. 3-60** à **Eq. 3-64**, nous obtenons **la relation générale entre les paramètres caractéristiques de la microstructure, Σ et $f_{rupture}$, et le taux de restitution d'énergie critique, ou seuil de fracture, $\mathcal{G}_0$** :

$$\mathcal{G}_0 = (\Sigma.f_{rupture})^2.\frac{2\pi D}{\sigma_y}\left(1-\frac{1}{\lambda}\right)\left(\frac{C_{22}}{C_{12}}\right)^{1/2} \qquad \textbf{Eq. 3-65}$$

Signalons que, par des lois d'échelle, de Gennes [63, 64] est également arrivé à la conclusion générale disant que $\mathcal{G}_0 \sim (\Sigma.f_{rupture})^2$. De plus, Brown montre l'application de cette équation pour certains polymères vitreux. Par exemple, dans le cas du PMMA, $\mathcal{G}_0$ = 600 J/m², D = 9nm, $\Sigma = 2{,}8.10^{17}m^{-2}$, $\lambda = 3$, σ_y = 100 MPa, $C_{22}/C_{12} \sim 100$, ce qui donne une valeur pour la force de rupture d'une liaison C-C de 1,5 nN, ce qui est l'ordre de grandeur auquel nous pourrions nous attendre pour ce type de liaison.

Voyons à présent ce qui a été proposé pour des polymères qui ont un comportement totalement différent de celui des polymères vitreux : les gels.

3.3.2.2 Fracture des gels physiques

Il existe plusieurs définitions des gels de polymères. Il en est une qui est généralement acceptée et qui dit qu'un gel est un matériau constitué au minimum de deux éléments : un réseau réticulé de chaînes polymères et un solvant (la phase liquide qui représente la majorité du volume). On peut distinguer les gels chimiques (dont les points de réticulation sont créés par réaction chimique) et les gels physiques ou réversibles (dont les jonctions entre chaînes sont générées par des liaisons faibles). Ces matériaux, **élastiques et hautement complaisants**, ont un module élastique de quelques **kPa** et un **seuil de fracture de 1-100 J/m²**. La longueur moyenne des chaînes entre points de réticulation est estimée à 10nm ($\xi_{él} = (kT/G)^{1/3}$, avec G le module de cisaillement). Contrairement au cas des polymères vitreux, la fracture des gels a été peu étudiée et reste encore mal comprise de nos jours. Nous pouvons toutefois nous appuyer sur les travaux de Seitz et al. [74] et Baumberger et al. [75].

- <u>Les mécanismes de rupture supposés et le modèle proposé</u>

Contrairement aux matériaux fragiles tels que les céramiques (auxquels ont été appliquées les théories de la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire), ces matériaux élastiques, complaisants, peuvent supporter de très grandes déformations avant de rompre. De façon analogue aux élastomères de notre étude, le matériau devient très **anisotrope** tout près de la tête de fissure car les chaînes sont très **étirées, orientées parallèlement à l'axe d'ouverture de la fissure**. Les grandes déformations dans cette zone imposent une prise en compte de la réponse du matériau aux grandes déformations.

Cette capacité des chaînes à supporter de très grandes déformations mène à une tête de fissure **semi-elliptique très ouverte** et les processus se produisant autour du fond de fissure sont très mal compris.

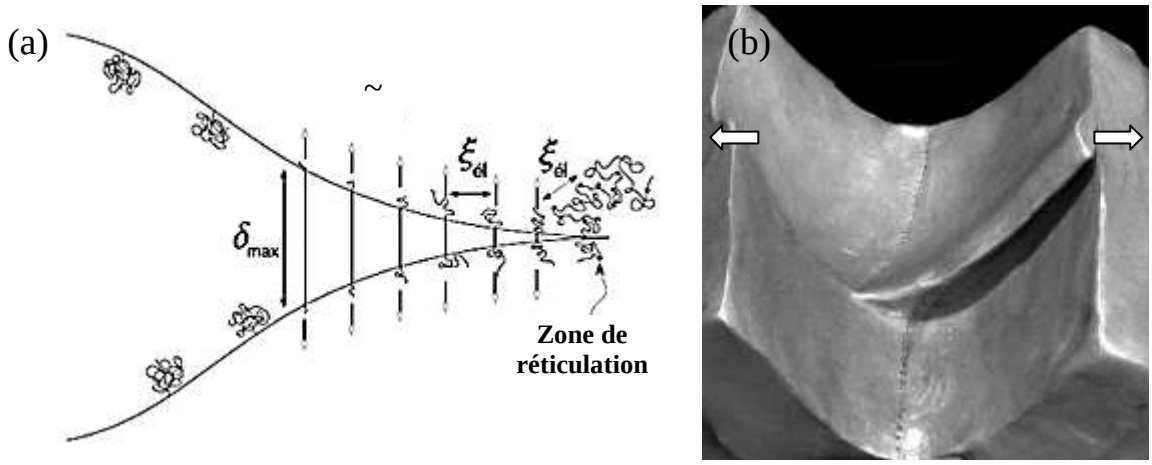


Figure 3-21. (a). Vision schématique proposée par Baumberger et al. [75] de la tête de fissure dans un gel de gélatine. Les chaînes sont extraites tendues du réseau sous une contrainte constante, $\tilde{\sigma}$. δ_{max} est l'ouverture maximale de la zone cohésive, et $\xi_{él}$, la longueur moyenne de chaîne entre points de réticulation, (b). Cliché du front de fissure en propagation dans une longue plaque de gélatine (gel physique), les flèches montrent le sens de traction [76].

Mais, certaines hypothèses ont pu être formulées à partir des études expérimentales, sur la propagation de fissure dans des hydrogels physiques, effectuées par Baumberger et Martina [76] (Figure 3-21) :

- on considère des forces cohésives constantes en tête de fissure (**Dugdale**),

- **la fracture s'effectue sans rupture de chaînes**,

- **les chaînes sont extraites tendues**,

- il n'existe qu'une seule longueur caractéristique : $\xi_{él} = 1/\sqrt{\Sigma}$ ~ 10 nm (Σ est la densité de chaînes polymères croisant le plan de fracture dans le gel). Σ est bien entendu relié directement à la densité pontale.

- Au seuil de fracture, la contrainte constante, $\tilde{\sigma}$, qui s'exerce dans la zone cohésive s'écrit ($\tilde{f}$ est la force nécessaire pour extraire une chaîne) :

$$\tilde{\sigma} \sim \tilde{f}.\Sigma \sim \frac{\tilde{f}}{\xi_{él}^2} \sim \frac{U_{liaison}}{b\xi_{él}^2} \qquad \textbf{Eq. 3-66}$$

(Avec l'énergie de liaison $U_{liaison}$ ~ 0,1eV, la taille d'un monomère b ~ 3Å, σ^* ~ 500kPa),

- le **critère de rupture** considéré est : δ_{max} = L avec L la longueur de la chaîne complètement étirée (ce qui donnerait pour une chaîne idéale à N monomères : Nb)

A partir de ces différentes considérations, Baumberger et Martina proposent l'application du modèle de Dugdale (qui semble vérifier les résultats expérimentaux) pour expliquer la fracture des gels :

$$\mathcal{G}_0^{wet} = \tilde{\sigma}.\delta\max \approx \tilde{\sigma}.L \qquad \textbf{Eq. 3-67}$$

et :

$$\mathcal{G}_0^{dry} = \Delta\mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0^{wet} \approx \Delta\mathcal{G}_0 + \tilde{\sigma}.L \qquad \textbf{Eq. 3-68}$$

où $\mathcal{G}_0^{wet}$ est le seuil de fracture dans le cas où le gel et l'environnement à l'extérieur de la fissure baignent dans le même solvant, $\mathcal{G}_0^{dry}$ celui où l'extérieur de la fissure est dans l'air. $\Delta\mathcal{G}_0$ correspond au coût énergétique nécessaire pour extraire les chaînes dans l'air. Il est d'ailleurs intéressant d'indiquer que lorsque l'on met une goutte de solvant en tête de fissure, la fissure va se propager de manière catastrophique, signe que le seuil de fracture a diminué. Mais, **il faut retenir que la démarche proposée est une adaptation du modèle de Dugdale**. Ils ont ainsi proposé un **lien entre $\tilde{f}$ et Σ (caractéristiques de la microstructure), et $\mathcal{G}_0$**.

Mais, ils proposent également une **relation entre $\mathcal{G}$ et la vitesse de propagation v de la fissure en quasi-statique** : Ils considèrent que toutes les chaînes sont extraites à la même vitesse d'ouverture $\dot{\delta}$:

$$\dot{\delta} = \alpha v \qquad \textbf{Eq. 3-69}$$

A partir d'autres considérations, ils en arrivent à la relation suivante :

$$\mathcal{G}(v) = \Delta\mathcal{G}_0 + \sigma(v)L = \Delta\mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_0^{wet} + \alpha\left(\frac{L}{\xi_{él}}\right)^2 \eta v \qquad \textbf{Eq. 3-70}$$

(η est la viscosité du solvant).

De plus, ils remarquent qu'expérimentalement $\mathcal{G}(v)$ dépend linéairement de v :

$$\frac{d\mathcal{G}(v)}{\eta dv} = \alpha\left(\frac{L}{\xi_{él}}\right)^2 \qquad \textbf{Eq. 3-71}$$

ce qui est vérifié expérimentalement pour la gélatine.

Pour résumer les différents modèles qui ont été décrits, nous pouvons les regrouper dans le Tableau 3-1. Ce tableau mentionne leur hypothèse sur la dissipation et les relations qu'ils proposent entre les éléments caractéristiques de la fissure ou du matériau :

Hypothèse sur la dissipation	Modèle	Matériaux	Relation entre les paramètres caractérisant la fracture du matériau
Dissipation diffuse en volume	de Gennes	Elastomères faiblement réticulés	$\mathcal{G} \leftrightarrow v \leftrightarrow G'(0), G'(\infty) \leftrightarrow u(x)$
	Greenwood-Johnson	Matériaux viscoélastiques	$v \leftrightarrow G'(0), G'(\infty) \leftrightarrow u(x)$
Dissipation localisée	Lake-Thomas	Elastomères réticulés	$\mathcal{G}_0 \leftrightarrow$ microstructure
	Brown	Polymères vitreux	$\mathcal{G}_0 \leftrightarrow$ microstructure
	Baumberger et al.	Hydrogels physiques	$\mathcal{G}_0 \leftrightarrow$ microstructure $\mathcal{G} \leftrightarrow v$

Tableau 3-1. Récapitulatif des modèles présentés dans ce chapitre.

3.4 CONCLUSION

La fracture des élastomères fait intervenir différents paramètres tels que le seuil de fracture $\mathcal{G}_0$, estimé à 50-100 J/m^2 par Lake et Thomas, ainsi qu'un taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$. Depuis les travaux de Rivlin et Thomas, l'utilisation du paramètre global énergétique $\mathcal{G}_{max}$ est resté incontournable pour caractériser la fissuration de ces matériaux en statique et en fatigue. La clé de la méthodologie est de mesurer une vitesse de propagation de fissure v stationnaire en fonction d'un taux de restitution d'énergie et de poser implicitement l'équation valide à l'état stationnaire: $\mathcal{G} = \mathcal{G}_c(v)$.

Pourtant, la détermination précise de $\mathcal{G}$ et l'interprétation de $\mathcal{G}_c(v)$ en termes de mécanismes dissipatifs est toujours discutée car elle fait intervenir la dissipation viscoélastique dont le rôle n'est pas totalement compris. Les avis restent partagés quant à la localisation possible de la dissipation près de la fissure. Etant donné les difficultés à caractériser expérimentalement la zone en fond d'entaille, le débat reste ouvert.

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire la fracture des matériaux viscoélastiques. Elles peuvent être regroupées suivant le rôle joué par la dissipation :

- Le modèle de Lake-Thomas, et ses variantes, considèrent l'existence d'une dissipation moléculaire très localisée à l'interface. Il n'est vraiment utile que pour évaluer un seuil de fracture mais est directement lié à la structure moléculaire.

- Les modèles de propagation de fissure dans un milieu viscoélastique linéaire tels que la trompette de de Gennes, mais aussi les modèles de Hui, Greenwood et Johnson, qui prennent en compte le comportement viscoélastique mais pas les déformations finies.

- Les modèles élastiques non-linéaires des champs de déformation et de contrainte en pointe de fissure qui appliquent une loi de comportement non-linéaire en grandes déformations au problème de la tête de fissure.

- Quelques auteurs, comme Gent, ou Greenwood et Johnson, postulent qu'une dissipation importante est localisée en pointe de fissure. Ils ont pu relier, à partir des approches de Dugdale-Barenblatt, certains des éléments intervenant dans la fracture, à différentes échelles : $\mathcal{G}$, v, la microstructure, les propriétés viscoélastiques $(G'(0), G'(\infty))$, δ, ...

Il manque toutefois une modèle même qualitatif reliant la structure moléculaire, certainement importante pour le critère de rupture, la dissipation viscoélastique à proximité de la fissure, la géométrie de la fissure et le $\mathcal{G}$ macroscopique. En d'autres termes, il manque un modèle physique intégrant les grandes déformations, la viscoélasticité et un critère d'endommagement physico-chimique.

Un critère de rupture local a été utilisé et validé expérimentalement pour des polymères vitreux et des hydrogels physiques. Il est intéressant de noter que les propriétés mécaniques des élastomères chargés se placent dans une catégorie intermédiaire par rapport à ces polymères.

Dans les prochains chapitres, nous allons présenter les approches expérimentales utilisées pour l'étude. Celles-ci vont permettre de décrire la fissuration en fatigue de nos mélanges, de discuter la présence ou non d'une zone cohésive, et de définir les mécanismes de rupture.

Références bibliographiques : Chapitre 3

[1] Griffith, A.A., *Phenomena of Rupture and Flow in Solids.* Asm Transactions Quarterly, 1968. **61**(4): p. 871-&.

[2] Inglis, C.E., *Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners.* Transactions of the Institute of Naval Architects, 1913. **55**: p. 219-241.

[3] Irwin, G.R., *Fracture dynamics,* in *Fracturing of metals. American Society for Metals*. 1913. p. 147-166.

[4] Rice, J.R., *A Path Independent Integral and Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks.* Journal of Applied Mechanics, 1968. **35**(2): p. 379-&.

[5] Rice, J.R., in *Fracture : An Advanced Treatise, vol. 2, Mathematical Fundamentals,* H. Liebowitz, Editor. 1968, Academic Press: New York,. p. v.

[6] Grellmann, W. and S. Seidler, *Deformation and fracture behavior of polymers*. Engineering materials. 2001, Berlin ; New York: Springer. xxvi, 597.

[7] Westergaard, H.M., Journal of Applied Mechanics, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, 1939: p. A49-A53.

[8] Williams, M.L., *On the stress distribution at the base of a stationary crack.* Journal of Applied Mechanics, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, 1957. **24**: p. 109-144.

[9] Lemaitre, J. and J.-L. Chaboche, *Mécanique des matériaux solides*. 1985, Paris: Dunod. xx, 532.

[10] Anderson, T.L., *Fracture mechanics : fundamentals and applications*. 3rd ed. 2005, Boca Raton, FL: Taylor & Francis. 621.

[11] Lake, G.J. and A.G. Thomas, *Strength of Highly Elastic Materials.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1967. **300**(1460): p. 108-&.

[12] Lake, G.J. and P.B. Lindley, *Mechanical Fatigue Limit for Rubber.* Journal of Applied Polymer Science, 1965. **9**(4): p. 1233-&.

[13] Mueller, H.K. and W.G. Knauss, Trans. Soc. Rheol., 1971. **15**: p. 217.

[14] Gent, A.N. and R.H. Tobias, *Threshold Tear Strength of Elastomers.* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1982. **20**(11): p. 2051-2058.

[15] Lake, G.J., *Fatigue and Fracture of Elastomers.* Rubber Chemistry and Technology, 1995. **68**(3): p. 435-460.

[16] Gent, A.N., *Adhesion and strength of viscoelastic solids. Is there a relationship between adhesion and bulk properties?* Langmuir, 1996. **12**(19): p. 4492-4496.

[17] Knauss, W. G., *Deformation and fracture of high polymers* (p.501) in: *Deformation and fracture of high polymers*. Kausch, H.H., J.A. Hassell, and R.I. Jaffee (Eds). 1973, New York : Plenum Press. xxvii, 644 p.

[18] Rivlin, R.S. and A.G. Thomas, *Rupture of Rubber .I. Characteristic Energy for Tearing.* Journal of Polymer Science, 1953. **10**(3): p. 291-318.

[19] Thomas, A.G., *Rupture of Rubber .5. Cut Growth in Natural Rubber Vulcanizates.* Journal of Polymer Science, 1958. **31**(123): p. 467-480.

[20] Thomas, A.G., *Rupture of Rubber. VI. Further experiments on the tear criterion.* Journal of Polymer Science, 1960. **3**(8): p. 168-174.

[21] Gent, A.N., P.B. Lindley, and A.G. Thomas, *Cut growth and fatigue of rubbers. I. The relationship between cut growth and fatigue.* Rubber Chemistry and Technology, 1965. **38**: p. 292-300.

[22] Kadir, A. and A.G. Thomas, *Tear Behavior of Rubbers over a Wide-Range of Rates.* Rubber Chemistry and Technology, 1981. **54**(1): p. 15-23.

[23] Mazich, K.A., et al., *The Effect of Specimen Thickness on the Tearing Energy of a Gum Vulcanizate.* Rubber Chemistry and Technology, 1989. **62**(5): p. 850-862.

[24] Stacer, R.G., L.C. Yanyo, and F.N. Kelley, *Observations on the Tearing of Elastomers.* Rubber Chemistry and Technology, 1985. **58**(2): p. 421-435.

[25] Borret, G.-M., *Sur la propagation de fissure dans les Caoutchoucs Synthetiques*. Thèse de Doctorat, 1998, Ecole Polytechnique. p. 263 p.

[26] Aglan, H. and A. Moet, *The Resistance of Rubber Compounds to Brittle Crack-Propagation.* Rubber Chemistry and Technology, 1989. **62**(1): p. 98-106.

[27] Chow, C.L. and T.J. Lu, *On the cyclic J-integral applied to fatigue cracking.* International Journal of Fracture, 1989. **40**(3): p. R53-R59.

[28] Forman, R.G., V.E. Kearney, and R.M. Engle, *Numerical analysis of crack propagation in cyclic-loaded structures.* Journal of Basic Engineering, 1967. **89**(3): p. 459-&.

[29] Weertman, J., *Rate of growth of fatigue cracks calculated from Theory of Infinitesimal Dislocations distributed on a plane.* International Journal of Fracture Mechanics, 1966. **2**(2): p. 460-&.

[30] Thomas, A.G., *Rupture of Rubber .2. The Strain Concentration at an Incision.* Journal of Polymer Science, 1955. **18**(88): p. 177-188.

[31] Thomas, A.G., *The Development of Fracture-Mechanics for Elastomers.* Rubber Chemistry and Technology, 1994. **67**(3): p. G50-G60.

[32] Andrews, E.H., *Stresses at a Crack in an Elastomer.* Proceedings of the Physical Society of London, 1961. **77**(494): p. 483-&.

[33] Knauss, W.G., *Stresses near a crack in a rubber sheet.* Experimental Mechanics, 1968. **8**(4): p. 177-&.

[34] Morman, K.N., et al., *Critical tearing in a circumferentially-cracked circular-cylinder of rubber under finite deformation.* International Journal of Fracture, 1992. **53**(2): p. 129-157.

[35] Busse, W.F., *Tear resistance and structure of rubber.* Industrial and Engineering Chemistry, 1934. **26**: p. 1194-1199.

[36] Chang, S.J., *Path-independent integral for rupture of perfectly elastic-materials.* Zeitschrift Fur Angewandte Mathematik Und Physik, 1972. **23**(1): p. 149-&.

[37] Hui, C.Y., et al., *Crack blunting and the strength of soft elastic solids.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2003. **459**(2034): p. 1489-1516.

[38] Krishnan, V.R., C.Y. Hui, and R. Long, *Finite Strain Crack Tip Fields in Soft Incompressible Elastic Solids.* Langmuir, 2008. **24**(24): p. 14245-14253.

[39] Gent, A.N. and J. Schultz, *Effect of Wetting Liquids on Strength of Adhesion of Viscoelastic Materials.* Journal of Adhesion, 1972. **3**(4): p. 281-&.

[40] Bowen, J.M. and W.G. Knauss, *The Characterization of the energy of fracture at or near interfaces between viscoelastic solids.* Journal of Adhesion, 1992. **39**(1): p. 43-59.

[41] Maugis, D. and M. Barquins, *Fracture Mechanics and Adherence of Viscoelastic Bodies.* Journal of Physics D-Applied Physics, 1978. **11**(14): p. 1989-&.

[42] de Gennes, P.G., *Soft adhesives.* Langmuir, 1996. **12**(19): p. 4497-4500.

[43] Schapery, R.A., *Theory of Crack Initiation and Growth in Viscoelastic Media .1. Theoretical Development.* International Journal of Fracture, 1975. **11**(1): p. 141-159.

[44] Schapery, R.A., *Theory of Crack Initiation and Growth in Viscoelastic Media .2. Approximate Methods of Analysis.* International Journal of Fracture, 1975. **11**(3): p. 369-388.

[45] Greenwood, J.A. and K.L. Johnson, *The Mechanics of Adhesion of Viscoelastic Solids.* Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1981. **43**(3): p. 697-711.

[46] Barber, M., J. Donley, and J.S. Langer, *Steady-State Propagation of a Crack in a Viscoelastic Strip.* Physical Review A, 1989. **40**(1): p. 366-376.

[47] Persson, B.N.J., et al., *Crack propagation in rubber-like materials.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2005. **17**(44): p. R1071-R1142.

[48] Portigliatti, M., *Adhérence des latex : Du film à la particule*. Thèse de Doctorat, 2000, Université Paris VI.

[49] Marciano, Y., *Adhésion entre un élastomère et une couche adsorbée de Polydiméthylsiloxane*. 1994, Université Paris XI: Paris.

[50] Kamyab, I. and E.H. Andrews, *Interfacial and bulk contributions to peeling energy*. Journal of Adhesion, 1996. **56**(1-4): p. 121-134.

[51] Mayer, A., et al., *Effect of the structure of latex-particles on adhesion. 1. Synthesis and Characterization of structured latex-particles of acrylic copolymers and their peel adhesion behavior*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1995. **33**(12): p. 1781-1791.

[52] Christensen, R.M. and E.M. Wu, *A theory of crack-growth in viscoelastic materials.* Engineering Fracture Mechanics, 1981. **14**(1): p. 215-&.

[53] Barenblatt, G.I., Adv. Appl. Mech., 1962. **7**: p. 55.

[54] Dugdale, D.S., *Yielding of Steel Sheets Containing Slits.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1960. **8**(2): p. 100-104.

[55] Persson, B.N.J. and E.A. Brener, *Crack propagation in viscoelastic solids.* Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys, 2005. **71**(3 Pt 2A): p. 036123.

[56] Carbone, G. and B.N.J. Persson, *Crack motion in viscoelastic solids: The role of the flash temperature.* European Physical Journal E, 2005. **17**(3): p. 261-281.

[57] de Gennes, P.G., *Fracture d'un adhésif faiblement réticulé.* Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 1988. **307**(ii): p. 1949-1953.

[58] Saulnier, F., *Quelques processus dynamiques aux interfaces polymères*. Thèse de Doctorat, 2003, [s.n.]: Paris. p. 244 p.

[59] Saulnier, F., et al., *Adhesion between a viscoelastic material and a solid surface.* Macromolecules, 2004. **37**(3): p. 1067-1075.

[60] Doi, M., *Introduction to polymer physics.* Oxford ed. 1996: Clarendon Press.

[61] Persoz, B., *Introduction à l'étude de la rhéologie*. 1960, Paris,: Dunod. 251 p.

[62] Rice, J.R., *Some remarks on elastic crack-tip stress fields.* Int. J. Solids and Structures, 1972. **8**: p. 751.

[63] Hui, C.Y. and E. Raphael, *The Cohesive Zone Problem - a Comparison between de Gennes Approach and the Weight Function Derivation.* International Journal of Fracture, 1993. **61**(3): p. R51-R54.

[64] de Gennes, P.G., *Weak Adhesive Junctions.* Journal De Physique, 1989. **50**(18): p. 2551-2562.

[65] de Gennes, P.G., *Simple views on adhesion and fracture.* Canadian J. Phys., 1990. **68**: p. 1049.

[66] Brown, H.R., *A Molecular Interpretation of the Toughness of Glassy-Polymers.* Macromolecules, 1991. **24**(10): p. 2752-2756.

[67] Washiyama, J., C. Creton, and E.J. Kramer, *TEM fracture studies of polymer interfaces.* Macromolecules, 1992. **25**(18): p. 4751-4758.

[68] Halary, J.L., F. Lauprêtre, and L. Monnerie, *Mécanique des matériaux polymères*. 2008: Belin, Collection Echelles. 432.

[69] Kramer, E.J., *Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing.* Advances in Polymer Science, 1983. **52-3**: p. 1-56.

[70] Kramer, E.J. and L.L. Berger, *Fundamental processes of craze growth and fracture.* Advances in Polymer Science, 1990. **91/92**: p. 1-68.

[71] Hui, C.Y., et al., *Micromechanics of Crack-Growth into a Craze in a Polymer Glass.* Macromolecules, 1992. **25**(15): p. 3948-3955.

[72] Döll, W., *Optical Interference Measurements and Fracture-Mechanics Analysis of Crack Tip Craze Zones.* Advances in Polymer Science, 1983. **52-3**: p. 105-168.

[73] Döll, W. and L. Könczöl, *Micromechanics of fracture under static and fatigue loading: optical interferometry of crack tip craze zones.* Advances in Polymer Science, 1990. **91/92**: p. 137-214.

[74] Seitz, M.E., et al., *Fracture and large strain behavior of self-assembled triblock copolymer gels.* Soft Matter, 2009. **5**(2): p. 447-456.

[75] Baumberger, T., C. Caroli, and D. Martina, *Solvent control of crack dynamics in a reversible hydrogel*. Nature Materials, 2006. **5** (7): p. 552-555.

[76] Martina, D., *Dynamique de fracture d'un hydrogel thermoréversible de biopolymères*. Thèse de Doctorat, 2008, Université Paris VI: Paris. p. 1 vol. [117p.].

Chapitre 4. Observations Macroscopiques : Etude de la propagation de fissures en fatigue

---

Les mélanges de l'étude ont été présentés (Chapitre 2), ainsi que la synthèse des travaux antérieurs généralement référencés pour aborder la fracture des élastomères (Chapitre 3). L'étude expérimentale de la résistance de nos mélanges à la fissuration en fatigue peut maintenant être décrite.

Cette étude comporte l'utilisation de techniques d'observation à l'échelle macroscopique. Celles-ci vont aider à analyser l'évolution de fissures en fatigue suivant la quantité d'énergie extérieure apportée.

Les réponses variées du matériau, face à la propagation d'une fissure, vont permettre de montrer les différences supplémentaires existant entre ces mélanges.

En présence d'une préfissure, le matériau peut réagir de diverses façons au chargement appliqué en modifiant, par exemple la vitesse de propagation de la fissure, ou la forme générale de la fracture en 3D, ou encore la production de chaleur, …

4.1 ORIENTATION DE L'ETUDE

Avant de décrire les démarches expérimentales utilisées, il faut insister sur les conditions choisies pour cette étude :

- Seule **la propagation de fissure** est analysée. C'est-à-dire que nous considérons une entaille qui est déjà présente dans le matériau (les raisons qui ont conduit à sa création importent peu). Il s'agira d'analyser l'évolution de cette entaille durant la sollicitation.

- Notre centre d'intérêt est l'étude de la propagation de fissures dans **des conditions de fatigue.** Des comparaisons pourront être faites avec des essais dits **« statiques » ou de relaxation** (dans ce cas, la fissure se propage à partir d'une déformation maintenue fixe).

- Nous avons choisi de ne travailler qu'en **mode I**, c'est-à-dire en **mode d'ouverture**. Le choix de ce mode n'a pas qu'un aspect simplificateur. Dans un pneu, quelle que soit la manière d'introduire une entaille, la fissure sera sujette à un mode mixte (couplage de modes I, II et III). Or, il arrive souvent que, pour un matériau soumis à des modes couplés, le mode I soit prédominant.

- L'échantillon principalement utilisé est l'éprouvette **Pure-Shear**.

- Les expériences ont été faites à **température ambiante et les échantillons ont été testés à l'état non-gonflé.**

- Les conditions de fatigue dépendent non seulement de la géométrie, mais aussi des caractéristiques de chargement, à savoir **l'amplitude des déformations (ou des contraintes)**, **la fréquence** et **la polarisation**. Cette dernière est reliée au taux de chargement en déformation R :

$$R = \frac{\varepsilon_{min}}{\varepsilon_{max}} \qquad \textbf{Eq. 4-1}$$

Il a été choisi de faire l'étude uniquement en **traction** ($\varepsilon_{max}>0$), et à un taux **R appartenant à la gamme]0 ; 0,2]**, c'est-à-dire en **traction non-relaxante**.

A présent, nous pouvons décrire les différentes expériences utilisées pour aborder la fissuration en fatigue de nos mélanges.

4.2 ESSAIS DE FATIGUE

Une observation simple, qui justifie entre autre la motivation de cette étude, est que l'application répétée de faibles déformations sur un échantillon fissuré aboutit à la propagation de la fissure. Comme nous l'avons vu au Chapitre 3, cela ne peut se faire que si le taux de restitution d'énergie appliqué, $\mathcal{G}$, est supérieur au seuil de propagation, $\mathcal{G}_0$ (défini par Lake et Thomas et qui est de l'ordre de 50-100 J/m² pour des élastomères réticulés). Mais, comment évolue la fissure durant cette sollicitation répétée ?

4.2.1 Appareil de fatigue et échantillons

L'étude en fatigue a été effectuée au moyen d'une machine hydraulique MTS831 (Figure 4-1), utilisée au laboratoire PPMD à l'ESPCI, dont nous avons adapté le système de fixation (Figure 4-2) à nos échantillons.

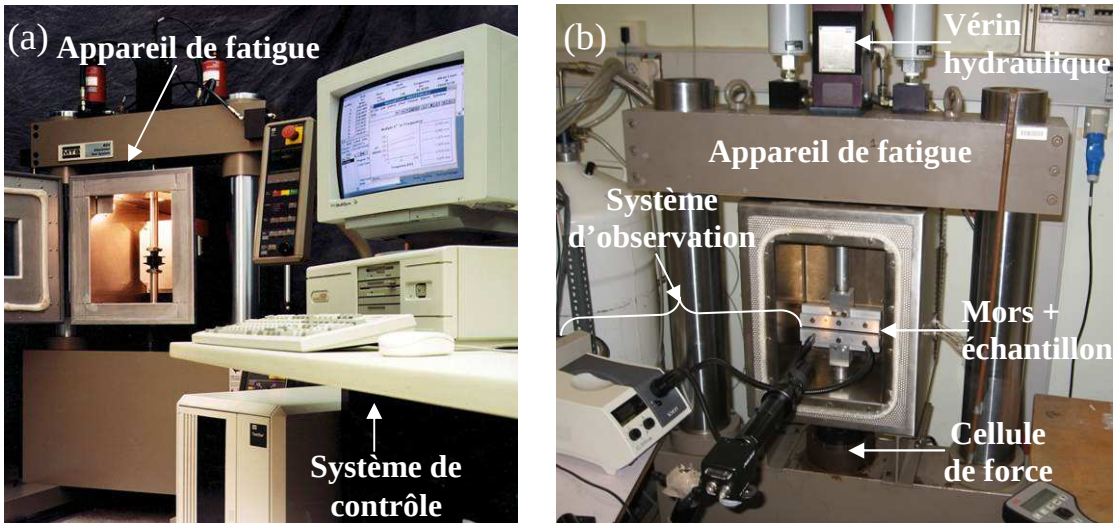


Figure 4-1. (a) L'appareil de fatigue MTS831, (b) Adaptation de l'appareil avec des mors appropriés pour nos échantillons.

Cette machine hydraulique comporte une cellule de force de 5kN (l'erreur de mesure est de ±1N), ce qui est largement suffisant pour tester des échantillons en caoutchouc (la force maximale qui a été mesurée est de 500N). De plus, la fréquence maximale supportée par la machine est de l'ordre de 400Hz pour de très petits déplacements, ce qui est là aussi très au-dessus de la gamme de fréquence utilisée.

L'appareil est composé d'une partie supérieure mobile comprenant un mors et une tige reliée au vérin qui va appliquer les déplacements souhaités. Ce vérin est lui-même asservi par les accumulateurs et par le système de contrôle de l'appareil. La partie inférieure, qui est fixe, se compose d'un mors relié à une tige, le tout vissé à la cellule de force. Plusieurs modes de contrôle de la LVDT sont possibles (force, déplacement ou déformation avec l'aide d'un extensomètre externe). Nous avons choisi de travailler en mode déplacement pour des questions de stabilité à grand nombre de cycles.

Mais, le matériau est viscoélastique et va évoluer dans le temps au fil des cycles appliqués. C'est pourquoi il est parfois nécessaire de corriger la déformation rémanente en réglant l'offset de déplacement. Cette correction est effectuée au moyen d'un oscilloscope externe.

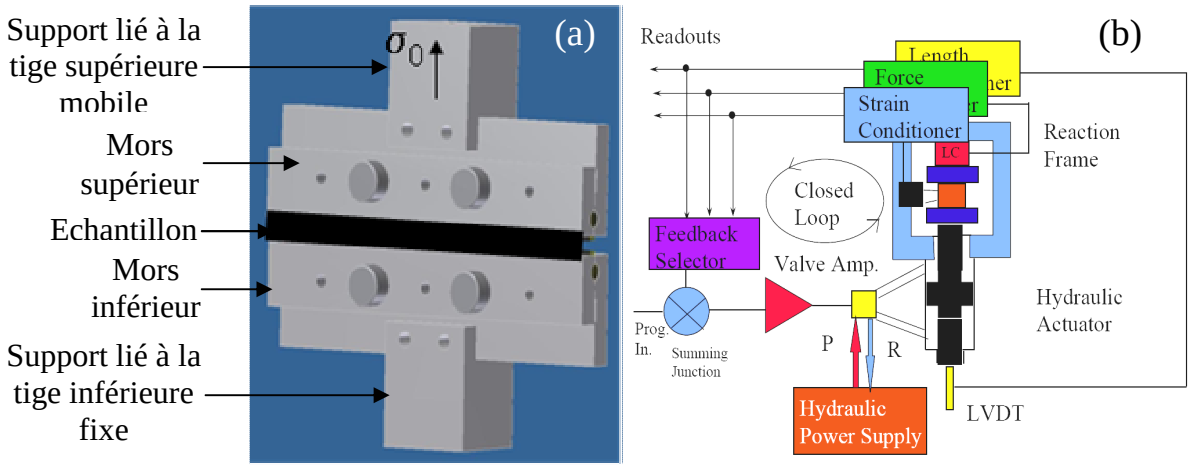


Figure 4-2. (a) Détail du système mors + échantillon, (b) Détail du fonctionnement du système hydraulique.

L'avantage de cet appareil est qu'il est possible d'appliquer plusieurs millions de cycles, avec un temps d'essai pouvant atteindre 1 semaine, sans que l'appareil ne voie sa consigne dériver. L'appareil demande un PID (réponse dynamique) adapté au matériau testé qui est très important à cause du faible module de nos mélanges.

Pour ce qui est de la géométrie des échantillons, comme il a été précisé, il s'agit des éprouvettes Pure Shear (PS) (Figures 4-3 et 4-4), c'est-à-dire de longues bandes de caoutchouc dont la longueur L est très grande devant l'épaisseur e et devant la hauteur h_0.

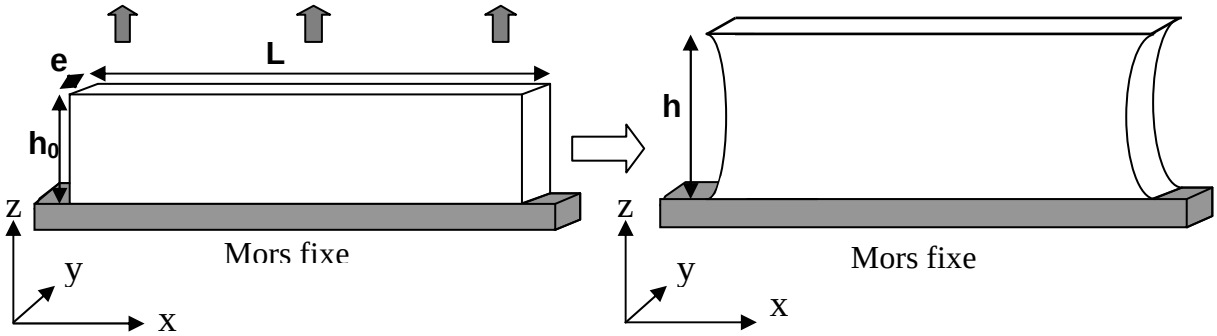


Figure 4-3. Etirement d'une éprouvette Pure Shear.

Il est démontré [1,2] que si $L >> h_0$, $L >> e$ et que le matériau est incompressible, alors il y a un état de cisaillement pur dans l'éprouvette lorsqu'elle est étirée suivant la hauteur (il y a une exception tout près des bords où le comportement du matériau est complexe). Nous introduisons ensuite une fissure (de taille suffisante pour éviter les effets de bord), dont nous étudions la propagation en fatigue. Ce type de géométrie a été maintes fois utilisé durant des essais de fatigue [3-8]. En particulier pour montrer l'universalité de $\mathcal{G}$ quelle que soit la géométrie (comparaison avec des géométries pantalon, lanière, ou angulaire, … [9,10]), pour comparer différents types de polymères [11,12] : NR, SBR, IR, …, ou pour proposer de nouvelles méthodes d'observation.

Le choix de cette géométrie s'explique entre autre par le fait que la sollicitation peut rester homogène loin de la fissure (dans le cas d'une éprouvette lanière par exemple, la déformation est en revanche beaucoup plus complexe). Son choix s'explique aussi par une estimation facile de $\mathcal{G}$ qui s'exprime simplement [13,14] par :

$$\mathcal{G} = W.\, h_0 \qquad \textbf{Eq. 4-2}$$

où W est la densité d'énergie élastique. L'expression de $\mathcal{G}$ ne dépend donc pas de la taille de la fissure, c, comparée à d'autres géométries mentionnées au Chapitre 3. Comme nous l'avons précédemment vu, il peut y avoir différentes définitions de $\mathcal{G}$. Par la suite, nous expliquerons la méthode que nous avons utilisée pour déterminer expérimentalement $\mathcal{G}$, et nous discuterons la pertinence de cette méthode.

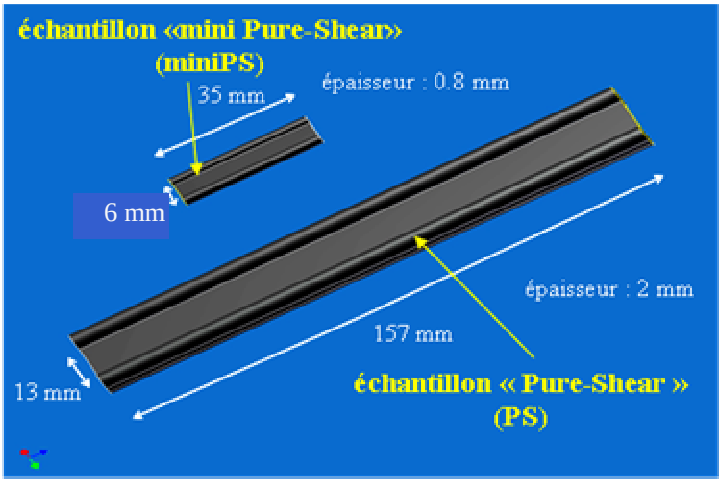


Figure 4-4. Dimensions des éprouvettes Pure-Shear et « mini Pure-Shear ».

Etant donné que nous voulons faire des observations à différentes échelles, il nous a fallu utiliser des éprouvettes « mini Pure Shear » (miniPS) (Figure 4-4). Ces dernières ont des dimensions beaucoup plus petites que les éprouvettes PS et leur hauteur est deux fois moins importante. Ce type d'éprouvette sera principalement utilisé pour des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Mais, il est très important de s'assurer que, même si les dimensions de ces deux types d'éprouvettes, correspondant à nos mélanges, ne sont pas les mêmes, l'effet d'échelle n'affecte en rien les mécanismes de rupture observés. D'autre part, étant donné que nous testons des échantillons Pure Shear ayant une différence de hauteur d'un facteur 2, nous sommes censés obtenir des valeurs de $\mathcal{G}$ qui diffèrent aussi d'un facteur 2 à même déformation appliquée ε.

4.2.2 Type de signal appliqué et amplitude de déformation

La commande imposée à l'appareil de fatigue est un signal de type haversine tangent, qui peut s'apparenter à un pulse sinusoïdal suivi d'un court temps d'arrêt (Figure 4-5). Ce type de signal peut être observé lors de la sollicitation du pneu. La fréquence choisie est de 10Hz pour éviter une propagation de fissure trop lente. Les amplitudes de déplacement imposées sont résumées dans le Tableau 4-1.

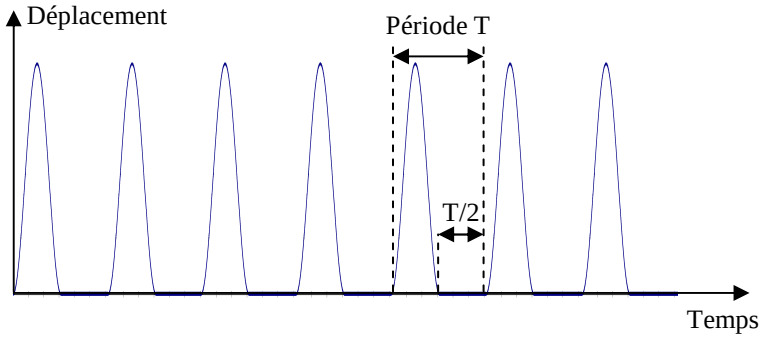


Figure 4-5. Signal appliqué en fatigue (fréquence : 10Hz).

	Eprouvette Pure-Shear		Eprouvette « mini Pure-Shear »	
	Déplacement imposé (mm)	Déformation correspondante (%)	Déplacement imposé (mm)	Déformation correspondante (%)
	0,5	4	0,3	5
	1	8	0,5	8
	1,5	12	0,7	12
	2	15	0,9	15
	3	23	1,4	23
Accommodation	3,5	27	1,6	27

Tableau 4-1. Ensemble des déplacements et des déformations correspondantes appliqués aux éprouvettes Pure Shear et « mini Pure Shear ».

L'amplitude de déplacement utilisée est telle que la déformation globale appliquée, $\varepsilon_{globale}$, ne dépasse pas les 35%. Le choix de ces différentes valeurs d'amplitude est d'une part lié à la détermination de $\mathcal{G}$ qui dépend de $\varepsilon_{globale}$, et d'autre part, lié au fait que, si nous travaillons à une trop grande amplitude de déformation, l'effet de fatigue ne sera plus prédominant. Les valeurs correspondant à l'accommodation sont les amplitudes de déplacement appliquées sur les éprouvettes homogènes (sans fissure). Cette accommodation va servir à « supprimer » l'effet Mullins (Chapitre 1) qui risquerait de « parasiter » la propagation de la fissure.

Lors de l'essai, nous avons parfois été amenés à corriger la ligne de base du déplacement (ou offset) à cause du fluage de l'échantillon. Celle-ci se traduit par une légère diminution de la force durant la sollicitation, puis par une compression significative de l'échantillon. Il s'agissait de ramener la force à 0N en augmentant la ligne de base des déplacements (Figure 4-6) :

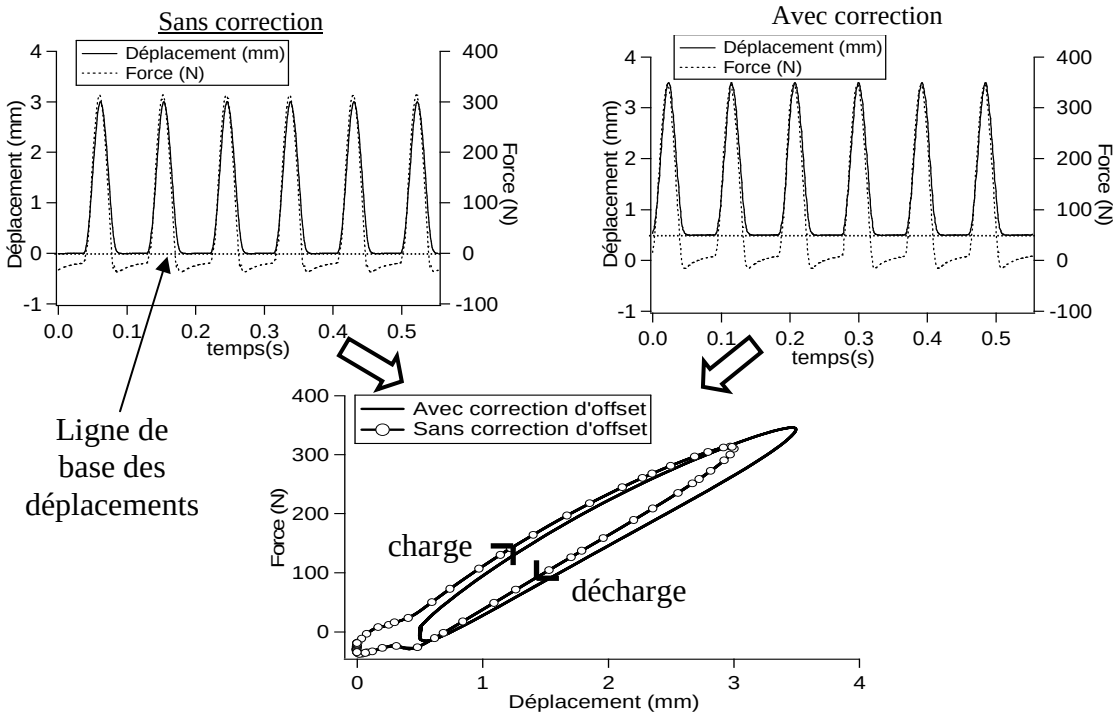


Figure 4-6. Effet de la correction de l'offset sur la courbe force-déplacement pour une amplitude de déplacement imposée de 3mm (amplitude en force mesurée : 300N).

La correction dépend du mélange étudié car chacun a son propre comportement de fluage. L'effet du taux de charge est très important sur la relaxation de l'échantillon. Il faudra donc appliquer une plus grande correction pour les matériaux chargés que pour le matériau le moins chargé.

Nous avons décrit les outils utilisés pour caractériser les mélanges en fatigue. Il s'agit maintenant de décrire la procédure employée pour étudier la propagation de la fissure, ainsi que la méthode d'estimation de $\mathcal{G}$.

4.2.3 Protocole expérimental

Avant tout, le matériau homogène doit être conditionné par le signal qui lui sera ensuite appliqué en présence de la fissure. C'est suite à cette phase d'accommodation que nous pourrons aussi déterminer l'évolution de $\mathcal{G}$ en fonction de ε_{global}.

4.2.3.1 Phase d'accommodation

L'intérêt de cette phase est de supprimer l'effet Mullins. Comme nous l'avons vu aux Chapitres 1 et 2, cet adoucissement de contrainte dépend de l'amplitude maximale des déformations appliquée et réapparaît lorsque l'on augmente cette même amplitude. Le principe est d'appliquer une sollicitation cyclique avec une amplitude de déplacement supérieure à celle choisie pour l'étude. L'amplitude de déformation maximale, dans le cadre de l'étude, est de 23 %. Il a été choisi d'accommoder le matériau à 27 %. En général, l'adoucissement de contrainte prend effet au niveau du 2ème ou du 3ème cycle. Pour être sûr d'avoir un matériau complètement conditionné, nous avons appliqué plusieurs milliers de cycles. Suite à cette phase d'accommodation, il est possible d'appliquer des cycles d'amplitude plus faible afin de déterminer le taux de restitution d'énergie.

4.2.3.2 Détermination du taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$

A partir de l'**Eq. 4-1**, et connaissant la hauteur initiale h_0 de chaque éprouvette, il nous suffit de déterminer la densité d'énergie W (J/m^3) fournie à l'échantillon. Elle correspond, de façon conventionnelle, à l'aire en dessous de la courbe de charge (Figure 4-7). L'application de cycles à différentes amplitudes de déformation permet d'obtenir l'évolution de $\mathcal{G}$ (ou $\mathcal{G}_{max}$) en fonction de la déformation globale appliquée (Figure 4-8).

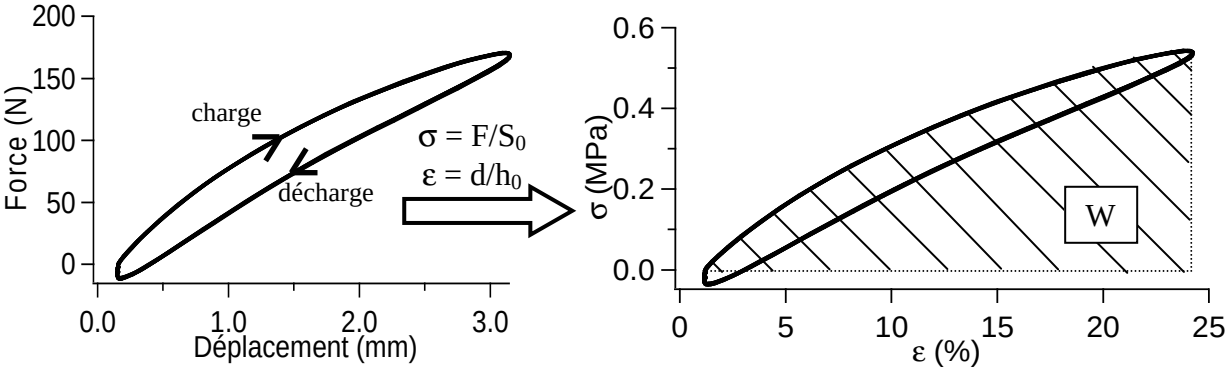


Figure 4-7. Méthode d'estimation de la densité d'énergie W (F est la force, S_0=L.e est la section sollicitée et d est le déplacement). Amplitude d=3 mm (soit ε_{global} =23%).

Le choix de W sous la courbe de charge plutôt que sous la courbe de décharge sera discuté par la suite.

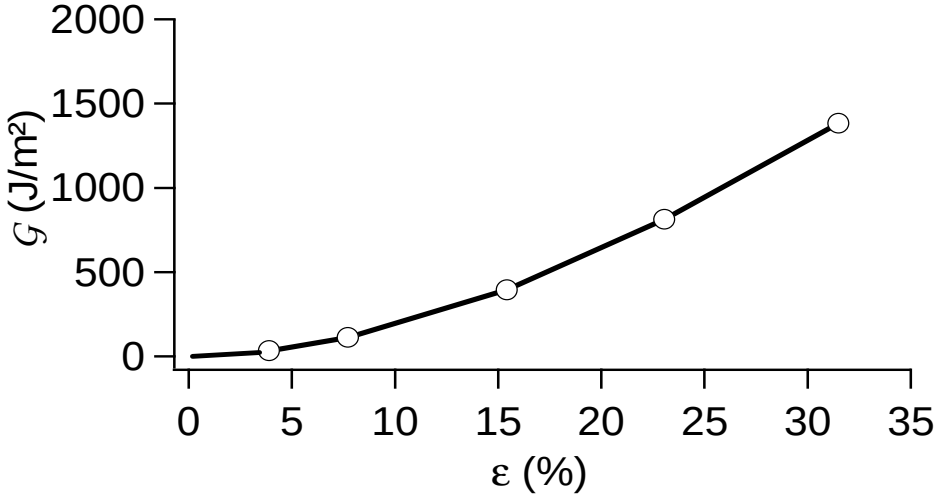


Figure 4-8. Exemple d'évolution de $\mathcal{G}$ en fonction de la déformation globale appliquée à une éprouvette Pure Shear.

La première question qui se pose est de savoir ce qui différencie les mélanges en terme d'évolution de $\mathcal{G}$.

4.2.3.3 Caractérisation de tous les mélanges

Avant de comparer l'évolution des taux de restitution d'énergie, intéressons-nous à la correction de la ligne de base du déplacement qu'il a fallu appliquer à chaque mélange pour obtenir un retour à 0N (Figure 4-9).

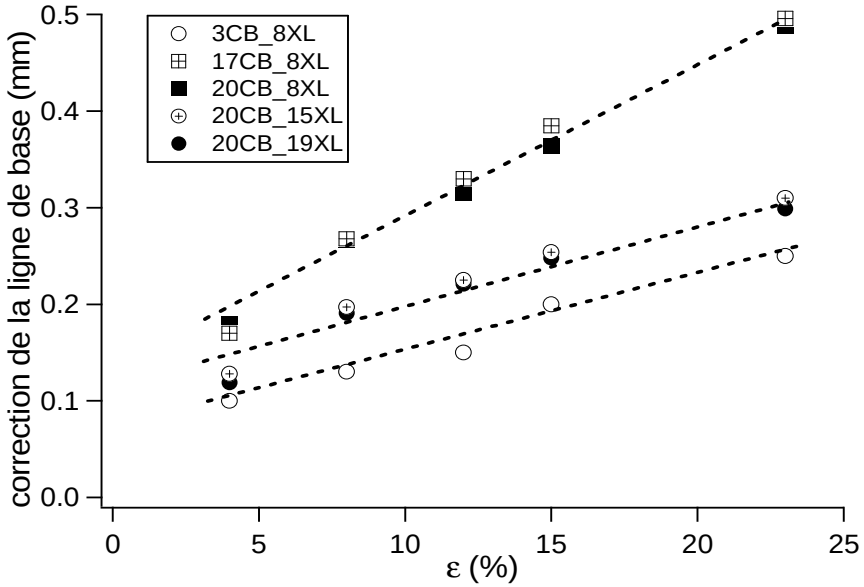


Figure 4-9. Correction de la ligne de base des déplacements en fonction de $\varepsilon_{globale}$

Nous retrouvons là encore une répartition en 3 classes de mélanges : le mélange peu chargé, les mélanges chargés et peu réticulés, les mélanges chargés et très réticulés. Le fait qu'il faille appliquer moins de correction au mélange le moins chargé (3CB_8XL) vient du fait qu'il a une faible hystérèse et qu'il flue peu. Quant à la différence entre les mélanges chargés, elle est due à leurs propriétés de fluage. Plus le matériau fluera, plus il faudra corriger l'offset des déplacements pour ramener la force à 0N. Il est intéressant de noter que ce comportement de

fluage sépare beaucoup plus les échantillons à densité pontale différente que ceux à taux de charge différent (à l'exception du non chargé).

Concernant l'évolution de $\mathcal{G}$, nous utilisons la méthode précédemment décrite. Les courbes correspondant à chaque mélange sont regroupées dans les Figures 4-10 et 4-11.

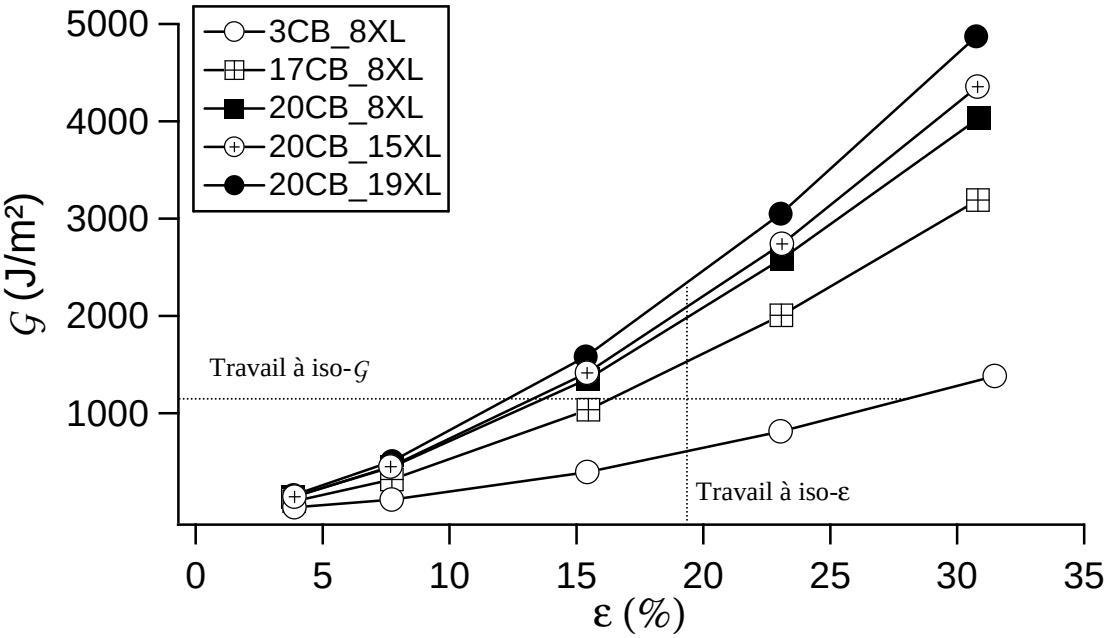


Figure 4-10. Evolution de $\mathcal{G}$ en fonction de l'amplitude de déformation, $\varepsilon_{globale}$, pour tous les mélanges de l'étude. Cas des échantillons PS.

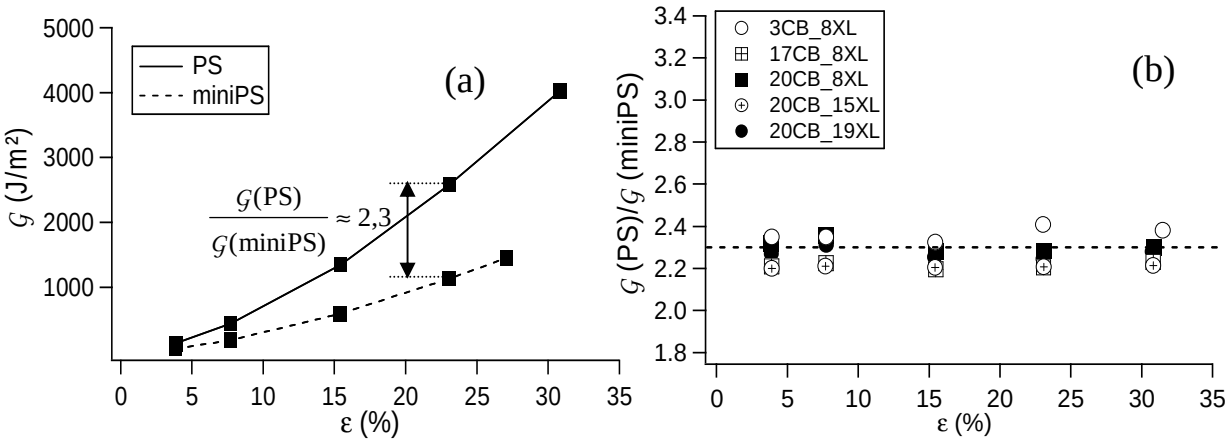


Figure 4-11. Comparaison des évolutions de $\mathcal{G}$ entre les éprouvettes PS et miniPS : (a). Exemple dans le cas du mélange de référence 20CB_8XL, (b). Etude du rapport $\mathcal{G}$(PS)/$\mathcal{G}$(miniPS), en fonction de ε, pour tous les mélanges.

D'après la Figure 4-10, la distribution des mélanges est en cohérence avec les courbes de cycles qui ont été étudiées au Chapitre 2. C'est-à-dire que pour imposer une même déformation à tous les mélanges, il faudra apporter plus d'énergie aux mélanges chargés et très réticulés qu'aux mélanges chargés peu réticulés. Quant à 3CB_8XL, il demande un faible apport d'énergie par rapport aux autres.

Nous insistons sur ces deux figures car nous nous en sommes servis comme point de repère pour suivre la propagation de fissures. Comme dans la littérature [7,8,13,15], nous avons effectué les essais de fatigue à iso-$\mathcal{G}$ (entre 500J/m² et 3500J/m², gamme où la propagation de

la fissure est susceptible d'être stable). Ces figures ont permis de savoir quelle était l'amplitude de déformation à appliquer aux mélanges pour une valeur de $\mathcal{G}$ donnée. Nous attirons dès à présent l'attention sur ce parallèle iso-$\mathcal{G}$ / iso-ε car nous verrons par la suite que le fait de travailler avec l'un ou l'autre paramètre constant lors de comparaisons n'est pas neutre et permettra d'affiner nos modèles.

Concernant les éprouvettes miniPS, la distribution des mélanges est la même que dans le cas des PS. De plus, nous relevons une différence de $\mathcal{G}$ d'un facteur de l'ordre de 2,3 entre ces éprouvettes à même ε imposé (Figure 4-11(b)). Cela se justifie par leur différence de hauteur h_0 qui est du même ordre de grandeur. Le fait d'avoir un rapport des taux de restitution d'énergie cohérent et de retrouver la même distribution des mélanges pour les deux types d'échantillons peut autoriser l'utilisation des éprouvettes miniPS pour des observations microscopiques. Mais, il nous faut également vérifier que la vitesse de propagation d'une fissure en fatigue est la même entre PS et miniPS à même $\mathcal{G}$.

Après avoir obtenu les courbes de caractérisation de chacun de nos mélanges, il nous était possible d'introduire une fissure et de relever la vitesse de propagation à un $\mathcal{G}$ donné.

4.3 SUIVI DE LA PROPAGATION DE FISSURE

Généralement, les équipes qui étudient la propagation de fissure en fatigue arrêtent l'essai en cours de route pour relever la position de la pointe de fissure. Cela incite l'utilisateur à être fréquemment présent devant l'appareil de fatigue pour effectuer les relevés. Nous proposons une méthode d'acquisition par caméra rapide qui ne nécessite pas la présence systématique de l'utilisateur.

4.3.1 Estimation de la vitesse de propagation

Après avoir accommodé l'échantillon, nous introduisons, avec une lame de rasoir, une fissure à son extrémité, d'une taille suffisante pour éviter tout effet de bord.

4.3.1.1 Système d'observation et méthode d'acquisition

Le dispositif d'observation (Figure 4-12) se compose de : une caméra CCD rapide de marque PULNIX pouvant faire une acquisition de 200 images/s, un objectif (ROD MAKRO CCD 0,8-4 ; distance de travail : 9,8cm) permettant d'obtenir un champ d'observation d'une longueur de 6mm (taille du pixel : 10µm), et une source lumineuse froide de marque Schott combinée à des fibres optiques semi-rigides.

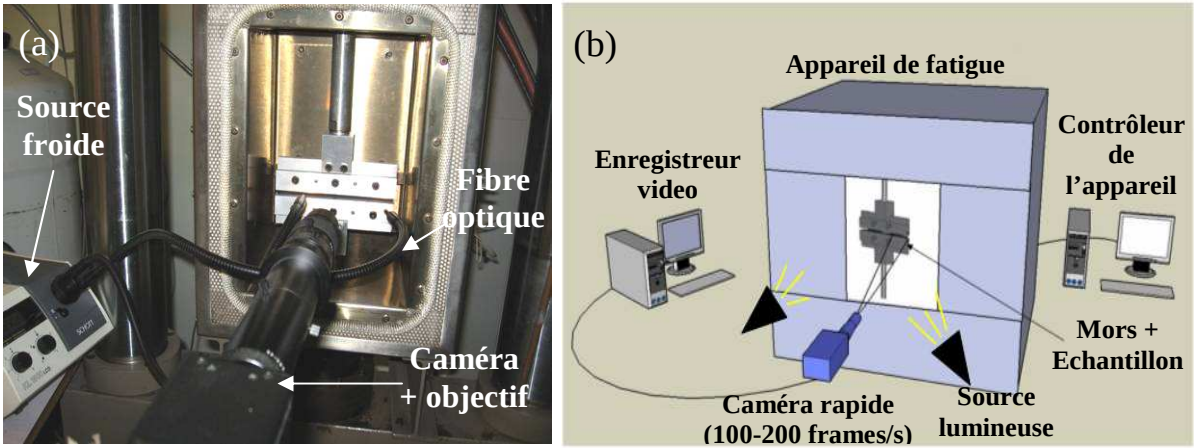


Figure 4-12. (a), (b). Disposition du système d'observation par rapport à l'appareil de fatigue.

Il est inutile d'enregistrer tous les cycles durant la propagation de la fissure, d'autant que nous avons parfois appliqué jusqu'à 1 million de cycles (la mémoire vidéo stockée serait beaucoup trop importante).

Dans un premier temps, nous avons fait en sorte que l'enregistreur vidéo et le contrôleur de l'appareil de fatigue soient synchrones lors de l'essai. Ensuite, nous avons programmé un « timer » qui permette d'acquérir la vidéo d'un cycle ouverture/fermeture de la fissure avec une période d'échantillonnage pré-définie (le temps entre chaque acquisition dépend du $\mathcal{G}$ choisi et de la résistance du matériau). Pour un certain nombre d'essais, la période d'échantillonnage a été fixée à 30 minutes. L'étape suivante consiste à sélectionner, avec une routine de traitement d'image, pour chaque vidéo acquise, l'image correspondant à l'ouverture maximale de la fissure. Les images sélectionnées sont ensuite regroupées les unes à la suite des autres. Le tout forme une séquence vidéo, en mode accéléré, de la propagation de la fissure en fatigue (Figure 4-13).

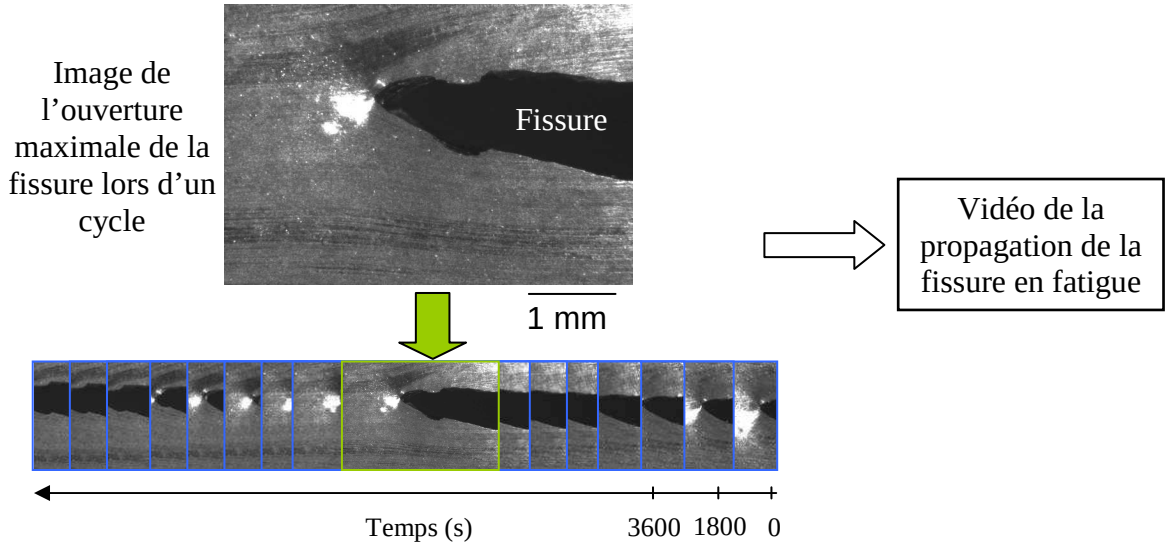


Figure 4-13. Principe du traitement des acquisitions vidéo obtenues durant l'essai.

Connaissant la taille du champ d'observation (6mm), nous pouvons relever la longueur de la fissure c pour chaque image de la séquence vidéo.

4.3.1.2 Phénomènes successifs de propagation de la fissure

Suite à la méthode que nous venons de décrire, nous obtenons la courbe de c en fonction du nombre de cycles appliqués (Figure 4-14 (a)) pour différentes valeurs de $\mathcal{G}$. En général, deux phases de propagation peuvent être observées.

Une au tout début de l'essai, appelée « **Emoussement** », qui se caractérise par une diminution de la vitesse de propagation, dc/dN (Figure 4-14 (b)), pendant quelques milliers de cycles, suivant le niveau de $\mathcal{G}$ appliqué, et dont l'origine reste peu clair (S'agit-il d'une adaptation du rayon de fond de fissure, d'un équilibre des températures, d'un équilibre de la déformation en pointe de fissure ?). Cette phase est très courte (la diminution de dc/dN est visible pour de grands $\mathcal{G}$ sur une plage de 20000 cycles) mais est révélatrice d'une adaptation du matériau devant la présence d'une fissure.

La deuxième phase, qui est prépondérante lors de la propagation de la fissure, est **un régime quasi-stationnaire**. Le fait d'avoir une vitesse d'évolution de la fissure quasi-constante implique qu'il y a peu d'endommagement du matériau loin de la tête de fissure et que la zone

d'influence possible près de la fissure est susceptible de peu (voire ne pas) évoluer lors de la propagation. Cette information est très importante car nous allons pouvoir tenter de caractériser une zone qui aura un comportement stationnaire. Une représentation classique dans la littérature [16,17] consiste à relever la vitesse de propagation de la fissure, dc/dN, exprimée en nm/cycle, en fonction de $\mathcal{G}$ (Figure 4-14 (c)).

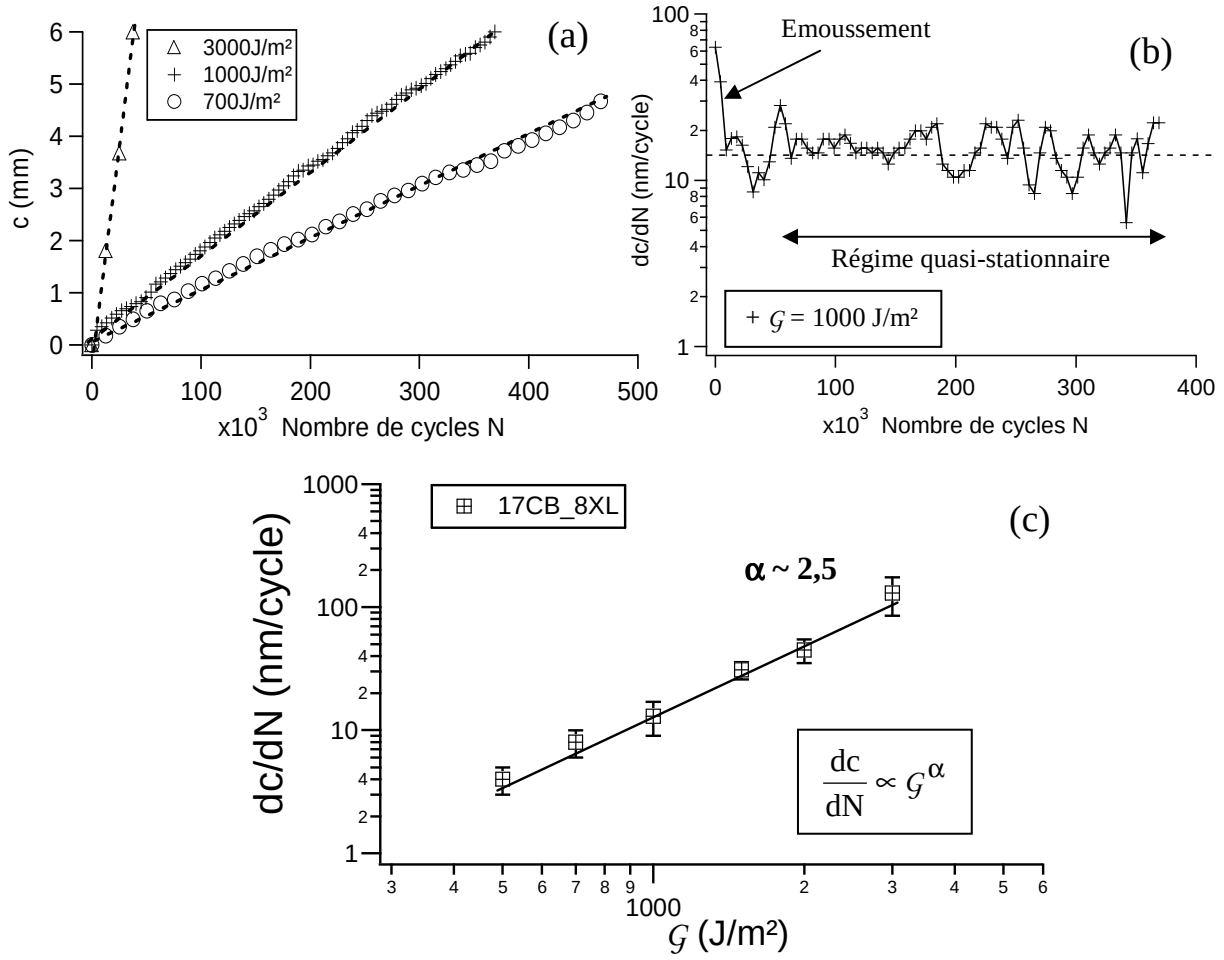


Figure 4-14. Exemple de traitement de données effectué pour le mélange 17CB_8XL : (a). Relevé de la longueur de la fissure en fonction du nombre de cycles pour différentes valeurs de $\mathcal{G}$ (b). Représentation de la vitesse de propagation en fonction du nombre de cycles et (c).Représentation de la vitesse moyenne de propagation en fonction de $\mathcal{G}$.

Dans cette représentation, nous pouvons noter l'évolution de dc/dN en loi de puissance suivant $\mathcal{G}$. **La vitesse de propagation suit une loi de Paris** [18] entre 500 J/m² et 3500 J/m² :

$$\frac{dc}{dN} = A\mathcal{G}^{\alpha} + B \qquad \textbf{Eq. 4-3}$$

avec A et B, des constantes du matériau.

Ceci est en accord avec les précédentes observations faites sur les élastomères chargés [12,16,19-21]. La loi de Paris est généralement applicable, dans le cas des élastomères, entre 500 J/m² et 10^4 J/m².

Comme nous l'avons vu précédemment, le taux de restitution d'énergie est lié à la déformation par une relation quadratique :

$$\mathcal{G} \propto \varepsilon^2 \qquad \textbf{Eq. 4-4}$$

La même représentation peut alors être faite en fonction de ε (Figure 4-15).

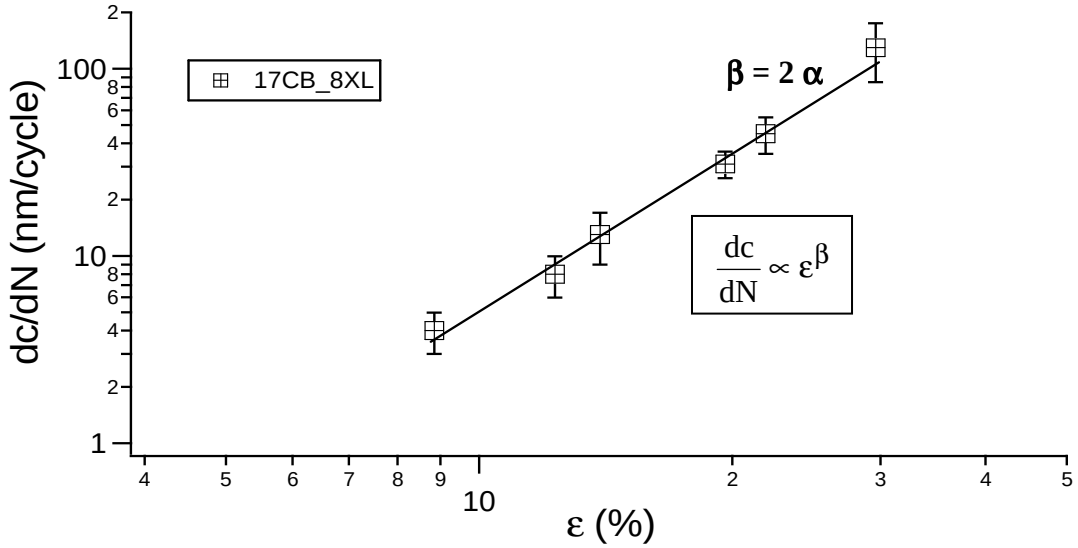


Figure 4-15. Représentation de la vitesse de propagation en fonction de la déformation globale.

Nous ne faisons que signaler le parallèle iso-$\mathcal{G}$ / iso-ε, mais nous allons voir que cela peut mettre en évidence certaines différences entre les échantillons.

A présent, voyons quel est l'impact du changement d'un composant sur la résistance en fatigue d'un mélange.

4.3.2 Comparaison des mélanges

Nous pouvons appliquer la même méthode de traitement de données pour tous les mélanges de l'étude, et nous obtenons les courbes dc/dN = f($\mathcal{G}$) de tous les mélanges (Figure 4-16) dans le cas des éprouvettes PS.

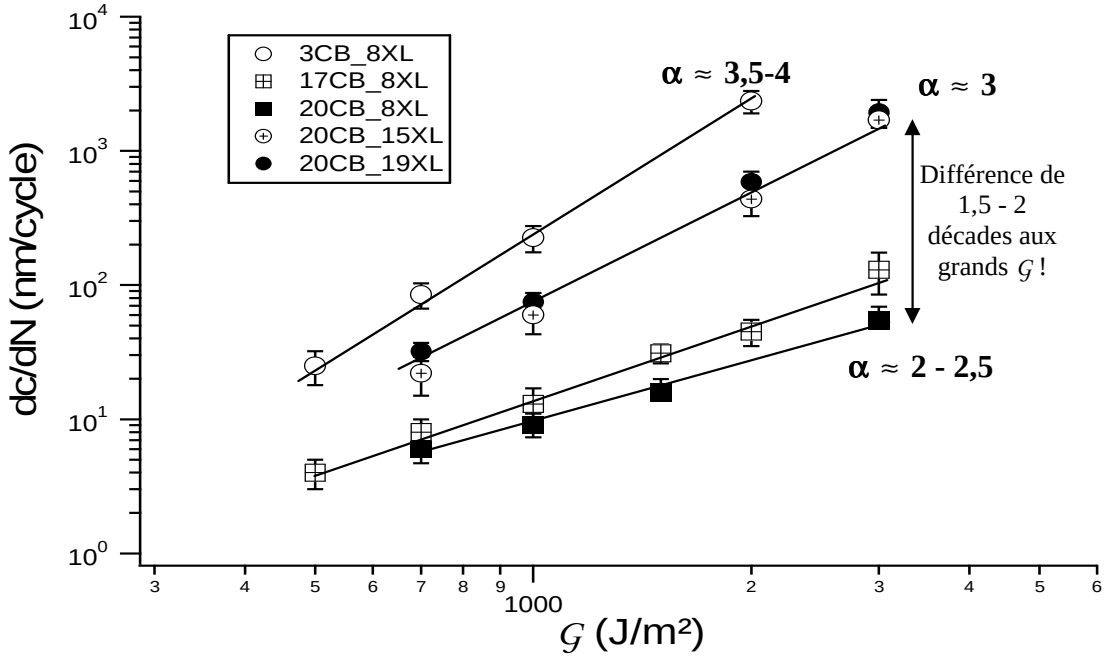


Figure 4-16. Représentation, dans le cas des éprouvettes PS, de la vitesse de déformation, dc/dN, en fonction de $\mathcal{G}$, pour tous les mélanges.

A R E T E N I R

La Figure 4-16 est l'une des plus importantes de notre étude car elle pose la problématique : nous observons des différences de vitesse de propagation de fissure en fatigue entre des mélanges qui n'ont pas la même composition physico-chimique. Pourquoi ? Comment peut-on l'expliquer ? Les prochains chapitres seront le moyen pour nous de proposer une explication aux différences observées, mais aussi un modèle qui puisse relier du mieux possible la vitesse de propagation au taux de restitution d'énergie global.

Dans cette figure, il faut tout d'abord remarquer que la loi de Paris est applicable, pour tous les mélanges, dans la plage [500 J/m² ; 3500 J/m²]. De plus, la distribution des mélanges en 3 classes se retrouve : les mélanges très peu résistants à la fatigue (le mélange le moins chargé, 3CB_8XL avec un exposant de Paris de 4), les mélanges moyennement résistants à la fatigue (les mélanges chargés et très réticulés, 20CB_15XL et 20CB_19XL avec un exposant de Paris de 3) et les mélanges résistants à la fatigue (les mélanges chargés et peu réticulés, 17CB_8XL et 20CB_8XL avec un exposant de Paris de l'ordre de 2). Nous retrouvons cette répartition en 3 groupes dans les courbes de traction traitées au Chapitre 2. Le mélange 20CB_15XL a un comportement très proche de 20CB_19XL. L'effet « taille de ponts » diffère donc peu de l'effet « densité pontale ». Pour ce qui est de l'effet « charge faible » (17CB_8XL), son impact sur la vitesse de propagation en fatigue n'est pas significatif.

Nous nous attendions à ce que l'effet « charge » soit considérable de par la grande différence de rigidité entre les mélanges, mais nous ne pensions pas que le fait d'augmenter d'un facteur 2 la densité pontale génèrerait une résistance à la fatigue proche de celle du mélange peu chargé. Les différences de vitesses entre les mélanges « chargés-très réticulés » et « chargés-peu réticulés » peuvent atteindre jusqu'à 2 décades (un facteur 100 !) aux grands $\mathcal{G}$. D'où vient cette différence ?

Cette figure fournit aussi une information importante concernant le mécanisme de rupture. En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre 2 avec les courbes de traction, le réseau de charges écrante le réseau réticulé aux grandes déformations et ne permet d'ailleurs pas de connaître l'extensibilité limite précise de ce dernier. Si le réseau de charge était prédominant en tête de fissure, nous ne devrions observer qu'un effet de charge important. Or, nous voyons clairement l'impact de la charge et l'impact de la réticulation (par exemple à 2000 J/m², $dc/dN \approx 2.10^3$ nm/cycle pour 3CB_8XL, $dc/dN \approx 5.10^2$ nm/cycle pour 20CB_19XL, et $dc/dN \approx 20$ nm/cycle pour 20CB_8XL).

Il doit donc y avoir un processus en tête de fissure tel que le réseau de charge (ensemble d'agrégats) se démantèle progressivement et laisse apparaître le réseau réticulé qui sera le dernier rempart du mélange face à la fissure.

La Figure 4-17 montre les courbes $dc/dN = f(\mathcal{G})$ dans le cas des éprouvettes miniPS.

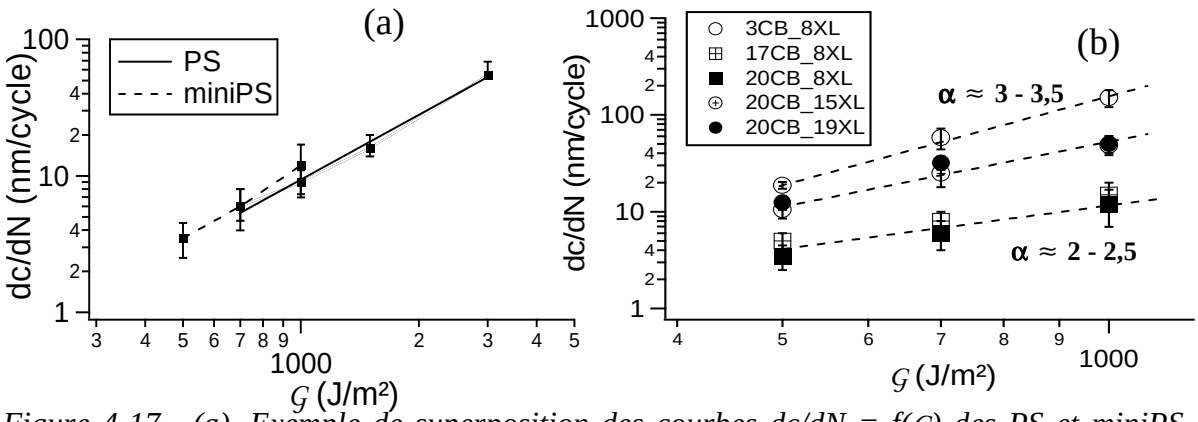


Figure 4-17. (a). Exemple de superposition des courbes dc/dN = f($\mathcal{G}$) des PS et miniPS pour le mélange 20CB_8XL, (b). Courbes dc/dN = f($\mathcal{G}$) des miniPS pour tous les mélanges.

D'après la Figure 4-17, le changement de dimensions des échantillons PS vers les miniPS ne modifie ni le classement des mélanges, précédemment observé, en terme de vitesse de propagation ni les valeurs obtenues de dc/dN à même $\mathcal{G}$ imposé. C'est un résultat qui confirme le rôle moteur joué par le taux de restitution d'énergie sur la vitesse de propagation de fissure mais en même temps suscite des questions. En effet une éprouvette PS et miniPS imposant le même $\mathcal{G}$ sont déformées de façons très différentes puisque la valeur de ε appliquée aux mors va varier comme $h^{-1/2}$. Il est difficile dans ces conditions de penser que le champ de déformation local en tête de fissure soit strictement identique et cela pose la question de la zone d'influence de la fissure.

La représentation classique a donc permis de mettre en évidence les différences entre les mélanges. Mais, nous pouvons encore insister sur ces différences en faisant une représentation dc/dN = f(ε) (Figure 4-18) à partir des Figures 4-10 et 4-16.

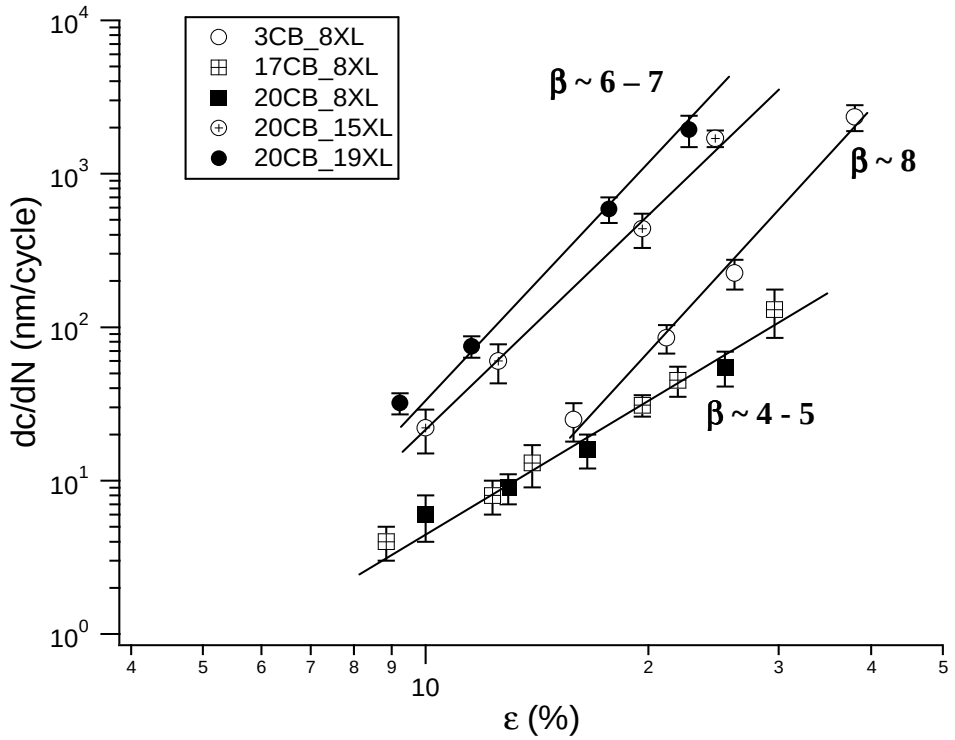


Figure 4-18. Représentation, dans le cas des éprouvettes PS, de dc/dN = f(ε) pour tous les mélanges.

La répartition des mélanges se fait toujours suivant 3 groupes. La courbe du mélange le moins chargé est cette fois-ci proche de celle des mélanges « chargés-peu réticulés ». Cela peut se justifier par le fait que le mélange le moins chargé nécessite une plus grande déformation à iso-$\mathcal{G}$. Mais, la différence importante entre les mélanges peu réticulés et très réticulés se retrouve pour un même ε.

Nous mentionnons dès à présent l'utilisation des représentations en fonction de ε en prévision d'études qui seront faites, par la suite, sur le champ de déformation en tête de fissure.

4.3.3 Discussion sur la détermination de $\mathcal{G}$

Dans le cas des éprouvettes Pure Shear, $\mathcal{G}$ ne dépend que de W et de h_0 (**Eq. 4-2**). Mais, la question est de savoir quelle densité d'énergie W prendre en compte. Car, à la base, $\mathcal{G}$ est le taux de restitution d'énergie élastique. Or, ce que nous avons utilisé (et que la plupart des

auteurs utilisent) est l'aire sous la courbe de charge, donc la densité d'énergie totale fournie lors d'un cycle, conformément à l'approche de Rivlin et Thomas. Le $\mathcal{G}$ que nous estimons est donc en fait un $\mathcal{G}_{max}$ (Figure 4-19) comprenant les contributions élastique et visqueuse. Nous aurions très bien pu considérer un $\mathcal{G}_{min}$ (lié à W_{min}, en dessous de la courbe de décharge).

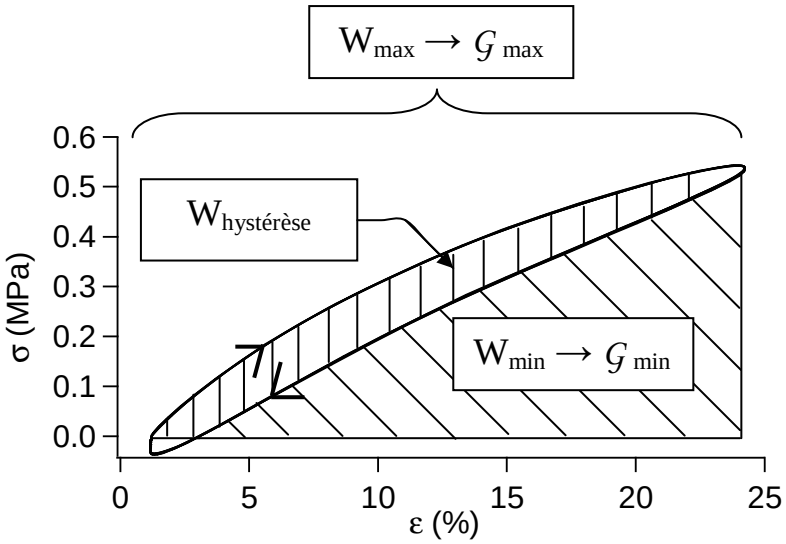


Figure 4-19. Les définitions possibles du taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$.

On peut se demander si l'utilisation de $\mathcal{G}_{min}$ change le classement entre les matériaux. La Figure 4-20, représentant dc/dN en fonction de $\mathcal{G}_{min}$, permet de le vérifier.

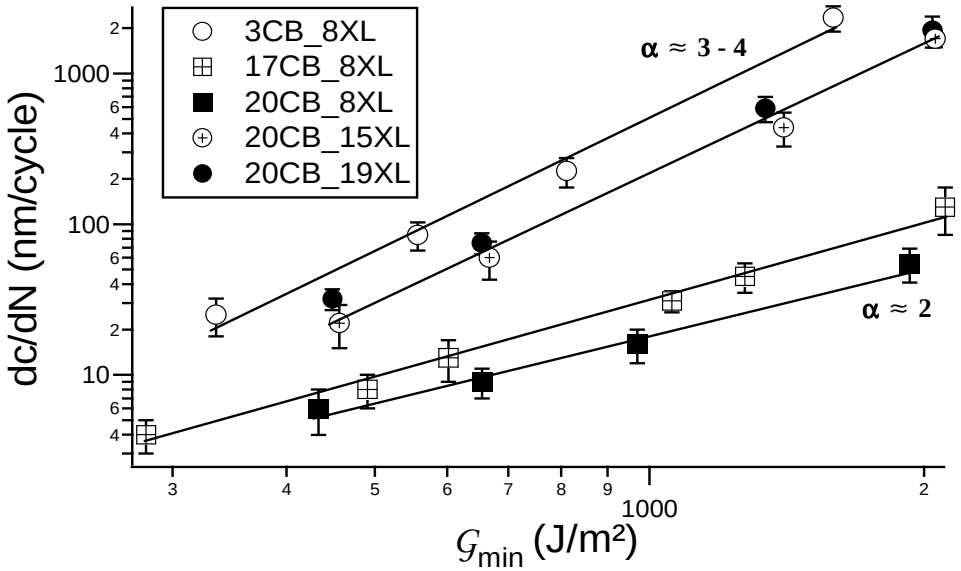


Figure 4-20. Courbes dc/dN en fonction de $\mathcal{G}_{min}$ pour tous les mélanges.

La Figure 4-20 montre que le classement des mélanges est le même, que dc/dN soit représentée en fonction de $\mathcal{G}_{min}$ ou de $\mathcal{G}_{max}$.

La définition la plus fidèle de $\mathcal{G}$ serait plutôt celle qui utilise W_{min}, soit $\mathcal{G}_{min}$, prenant en compte la contribution élastique. Toutefois, d'après la Figure 4-20, **peu importe la définition qui sera prise de $\mathcal{G}$ puisque le classement des mélanges restera inchangé**. Pour rester conforme aux démarches antérieures, nous avons choisi de continuer l'étude en utilisant $\mathcal{G}_{max}$.

Par la suite, si cela n'est pas précisé, **le taux de restitution $\mathcal{G}$ que nous considèrerons sera le $\mathcal{G}_{max}$.**

L'autre représentation intéressante que nous pouvons présenter est celle de la vitesse de propagation de fissure en fonction du caractère hystérétique du matériau. En effet il est souvent argumenté [22] que l'énergie dissipée en tête de fissure est due au comportement viscoélastique du matériau (il est vrai à haute fréquence). Il est donc intéressant de représenter dc/dN en fonction de la densité d'énergie d'hystérèse $W_{hystèrèse}$ présente à chaque cycle, mais aussi en fonction de la densité d'énergie d'hystérèse Mullins du premier cycle, $W_{d_1er\ cycle}$ (En fait, la représentation en fonction de $W_{d_1er\ cycle}$ n'est pas nécessaire car les valeurs obtenues sont pratiquement du même ordre de grandeur que celles de $W_{hystèrèse}$ aux déformations intermédiaires). La Figure 4-21 montre les données dc/dN=f($W_{hystérèse}$) pour tous les mélanges et il est clair qu'il n'y a pas de corrélation directe dans ces élastomères chargés entre l'hystérèse lors de cycles de charge/décharge et la résistance à la propagation de fissure.

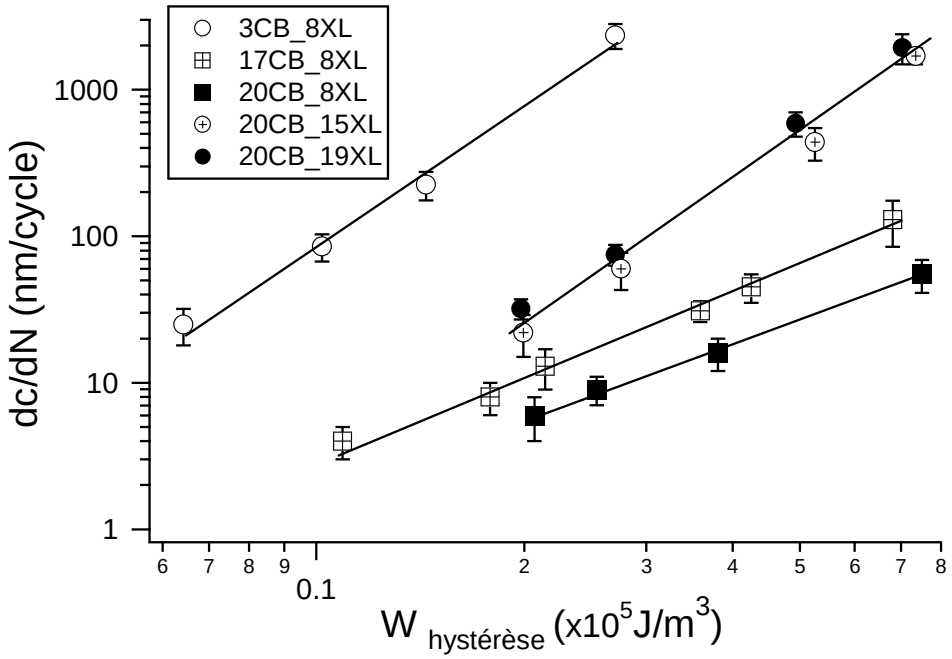


Figure 4-21. Courbes dc/dN en fonction de $W_{hystérèse}$ pour tous les mélanges.

Concernant, cette figure, nous aurions pu nous attendre, dans le cas de $\mathcal{G}_{min}$ ou de $\mathcal{G}_{hystérèse}$, à ce que les courbes de dc/dN de tous les mélanges se rejoignent. Or, elles sont toujours éloignées. Il est par ailleurs normal de trouver la courbe dc/dN=f($W_{hystérèse}$) de 3CB_8XL très éloignée des autres étant donné la faible hystérèse que présente ce mélange.

La Figure 4-20 montre donc que l'hystérèse n'est pas, d'une manière globale, l'élément qui pilote le classement des mélanges. Dans le cas contraire, nous aurions vu une répartition des mélanges (chargés ou non) suivant l'ordre des plus hystérétiques aux moins hystérétiques (ou vice-versa), voire une superposition des courbes. Or, ce n'est pas le cas ici. La question de l'impact de l'hystérèse peut, en revanche, se poser à une échelle plus locale, c'est-à-dire tout près d'une fissure où de grandes déformations ont lieu.

4.3.4 Parallèle avec des essais en « statique »

Le comportement des mélanges de l'étude a donc été étudié lors d'essais en fatigue (sollicitation dynamique). Nous avons aussi voulu savoir comment se comportait la fissure en « statique » (Figure 4-22). C'est-à-dire que nous déformions le matériau fissuré jusqu'à ce que la fissure commence à se propager, puis nous laissions la propagation se faire par relaxation (à déformation globale constante).

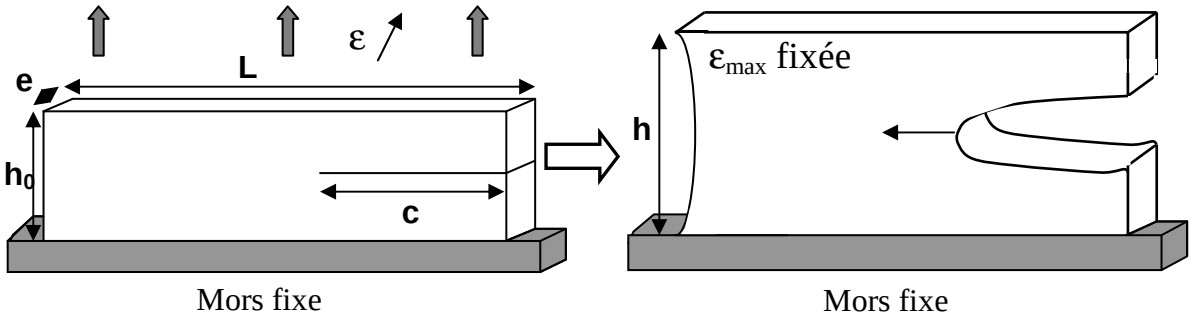


Figure 4-22. Propagation de la fissure en « statique » (ou relaxation).

Lors des essais en « statique », nous avons principalement observé, pour tous les mélanges, une propagation de type « stick-slip » : après la déchirure d'un morceau de matière, la fissure prend un petit temps d'attente (tout dépend de la vitesse à laquelle la déformation maximale a été appliquée) avant de continuer sa progression. Cela est généralement dû à la forte relaxation de l'élastomère en fond d'entaille.

La fissure ne se propageait pas toujours dans toute la longueur de l'échantillon, elle pouvait s'arrêter, à cause d'une impureté dans le mélange ou de la relaxation de l'échantillon. Nous avons remarqué que, dans le cas du matériau le moins chargé (3CB_8XL), qui relaxe le moins, la fissure finissait généralement par rompre toute l'éprouvette.

La question de la forme de la fissure sera traitée dans la partie suivante mais nous pouvons déjà souligner l'aspect pointu de la fissure dans le cas des mélanges chargés (Figure 4-23).

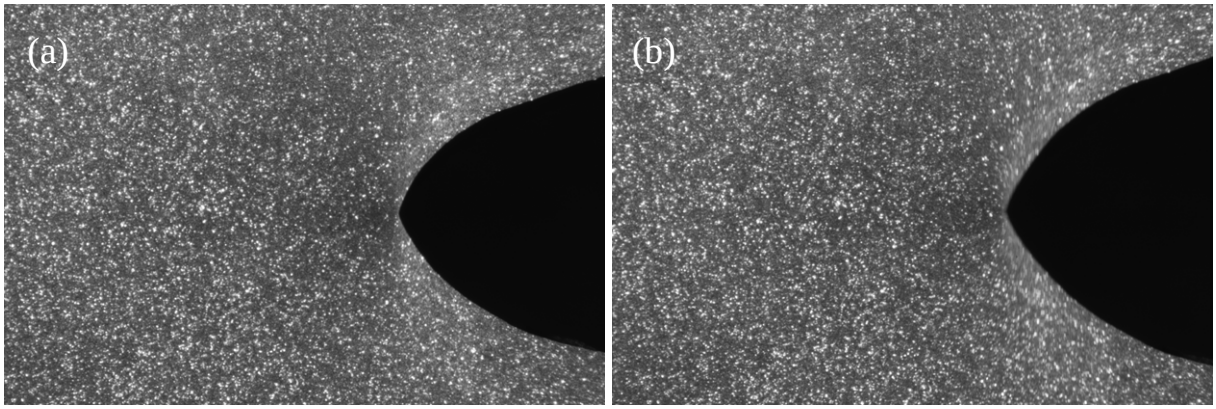


Figure 4-23. Forme de la fissure dans le cas du mélange 20CB_19XL : (a) Avant sa propagation (ε = 27 %), (b). Pendant sa propagation (ε = 31 %).

Cette information est importante car cela nous incitera, par la suite, à observer l'évolution du front de fissure. Ceci permettra d'étudier le lien possible entre les mécanismes de rupture et le profil de la fissure.

Les niveaux de déformation nécessaires pour amorcer la rupture sont regroupés dans le Tableau 4-2.

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
ε nécessaire pour faire propager la fissure	30 %-46 %	50 % -77 %	77 %-92 %	27 %-38 %	27 %-38 %
$\mathcal{G}$ apparent (x 10^3 J/m²)	1,2-2,7	7,3-15,8	19-26	3,5-6,2	3,9-7
$\mathcal{G}_{min}$ apparent (x 10^3 J/m²)	1-2,3	5,2-11,4	12,9-17,8	2,4-4,4	2,8-5,2

Tableau 4-2. Déformation utilisée pour faire propager la fissure en « statique » dans le cas des éprouvettes PS.

La dispersion de ces amplitudes de déformation montre qu'il y a certains échantillons, pour chaque mélange, qui montrent une plus grande résistance à l'amorçage de la fissure que d'autres.

Maintenant, si nous nous positionnons dans le cas de la fatigue : la valeur des déformations étudiées en « statique » indique un seuil à partir duquel la fissure se propage, à chaque cycle, par dépassement du seuil de fracture du matériau, et non plus exclusivement par fatigue. Les effets de fatigue ne sont plus prédominants. Il y a donc une transition qui se fait sur les courbes dc/dN = f($\mathcal{G}$) (ou f(ε)) entre fatigue et rupture catastrophique.

Il faut signaler qu'une étude en statique a également été faite pour les éprouvettes miniPS. Le Tableau 4-3 récapitule les paramètres relevés.

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
ε nécessaire pour faire propager la fissure	50 %-70 %	90 %-110%	120 %-135 %	60 %-70 %	50 %-70 %
$\mathcal{G}$ apparent (x 10^3 J/m²)	1,4-2,8	11-16	22-28	6,8-9,1	5,4-10

Tableau 4-3. Déformation utilisée pour faire propager la fissure en « statique » dans le cas des éprouvettes miniPS.

Les valeurs du $\mathcal{G}$ apparent, correspondant au seuil de fracture, rejoignent celles obtenues avec les éprouvettes PS. Ce qui paraît cohérent étant donné que le seuil de fracture de chaque mélange ne change pas quelle que soit la géométrie d'éprouvette considérée (Chapitre 3). On peut aussi remarquer que la déformation, ε, nécessaire à la propagation de fissure est presque 2 fois plus élevée que celle obtenue pour les PS comme pour les essais de propagation en fatigue, soulignant bien que ce n'est pas la déformation mais l'énergie qui fait propager la fissure.

A R E T E N I R

La technique d'étude de la propagation de fissure en fatigue a donc permis d'observer un régime quasi-stationnaire caractéristique d'un $\mathcal{G}$ donné. L'emploi d'une représentation sous la forme dc/dN=f($\mathcal{G}$), classique dans la littérature, a montré que les mélanges de l'étude suivaient une loi de Paris dans la gamme d'étude [500 J/m² ; 3500 J/m²]. Cela s'applique aussi bien pour les éprouvettes PS que pour les miniPS.

A R E T E N I R

Ce qu'il est important de retenir concernant cette partie, ce sont **les grandes différences entre les mélanges mises en valeur par cette représentation. Elles montrent l'effet important du taux de charge** (effet important et bien documenté dans la littérature) **et de la densité pontale** (la différence de 1,5-2 décades est inattendue et non documentée) **sur la résistance en fatigue des élastomères chargés.**

Après avoir étudié dc/dN, nous nous sommes demandé si, à partir des séquences vidéo obtenues en fatigue, d'autres informations pouvaient être extraites pour mieux comprendre le comportement de nos mélanges. Deux approches ont été envisagées :

- un premier constat est que la forme des fissures n'est pas la même suivant le mélange considéré. Une méthode permettant d'étudier la forme des fissures, et d'estimer un rayon de fond de fissure, a donc été développée.

- Les vidéos acquises révèlent un spot lumineux au niveau de la pointe de fissure qui est révélateur d'un effet 3D. Différentes techniques de profilométrie ont été proposées pour quantifier cet effet.

4.4 ESTIMATION DU RAYON DE FOND DE FISSURE

Pour un certain nombre d'études, en condition élastique linéaire [23,24], la connaissance du rayon de fond de fissure informe sur les propriétés mécaniques du matériau en présence d'une discontinuité.

La question nous concernant était de savoir, d'une part, comment évoluent la forme et le rayon de fond de fissure durant la propagation et, d'autre part, si les différences observées entre les mélanges se corrèlent à leurs propriétés mécaniques.

4.4.1 Méthode de relevé du profil de fissure

4.4.1.1 Principe d'extraction du profil

Pour relever la forme de la fissure, nous avons appliqué, avec un outil de traitement d'image, une délimitation de la fissure par niveaux de gris. En effet, sur les images, il y a un bon contraste entre le matériau et la fissure. Il nous suffit de relever l'histogramme d'une zone comprenant un morceau du matériau et un morceau de la fissure. Il est ainsi possible de définir un niveau de gris frontière (Figure 4-24). Les coordonnées des pixels ayant le niveau de gris correspondant sont ensuite répertoriées. Cette méthode peut aussi bien s'appliquer pour des essais en fatigue que pour des essais « statiques » avec les images obtenues par la caméra CCD.

L'étape suivante a consisté à proposer un fit du front de fissure par une parabole. Cette étape n'est pas la plus évidente car la forme de la fissure peut être très complexe. Il est supposé que le profil de la fissure est le même sur toute l'épaisseur de l'éprouvette.

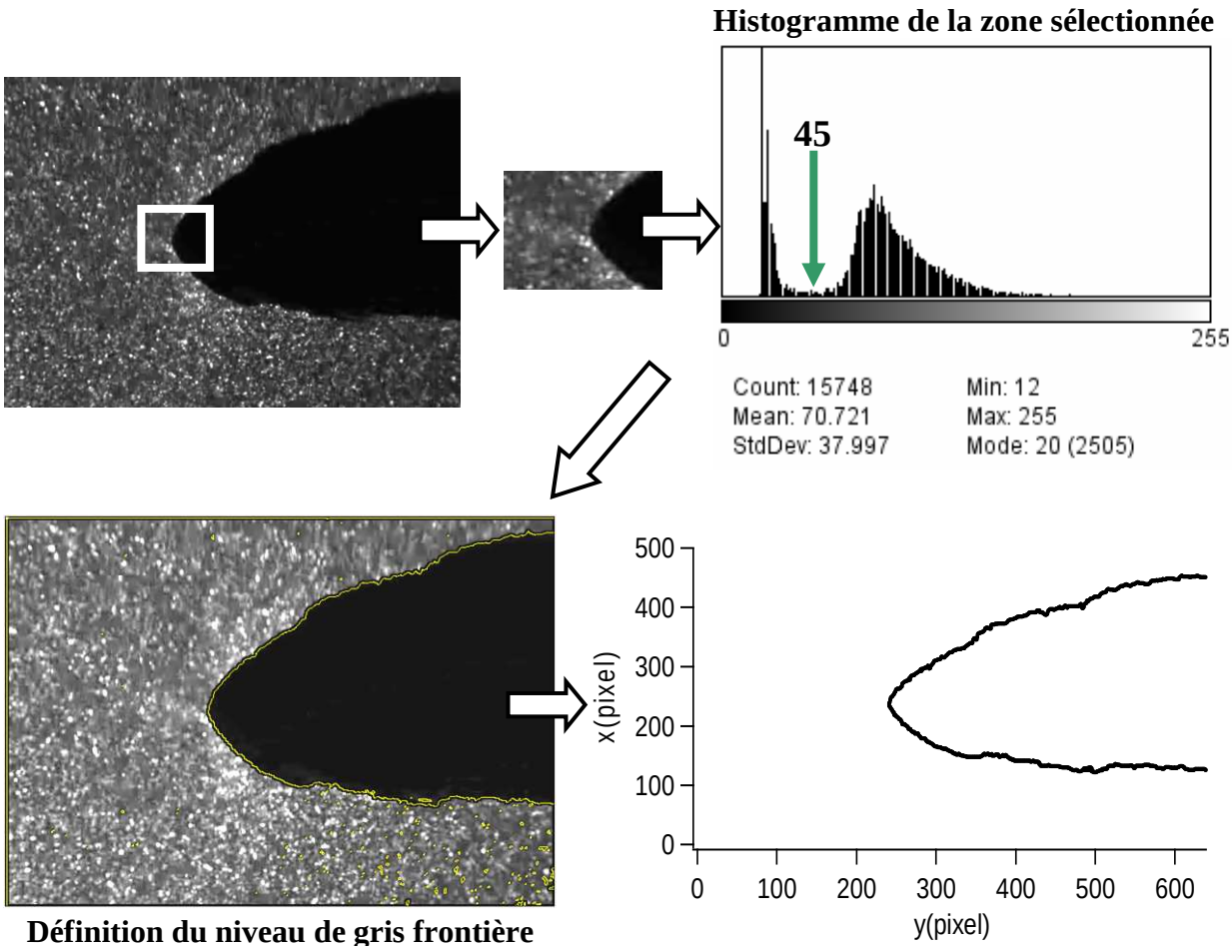


Figure 4-24. Méthode d'extraction du profil de fissure.

4.4.1.2 Estimation du rayon de fond de fissure

Plusieurs auteurs comme Recho [25,26], Goldstein [27] ou Hui et al. [28] ont proposé des méthodes de fit du fond de fissure par la biais de cercles, d'hyperboles ou d'ellipses. Nous proposons d'utiliser un fit parabolique de par sa facilité d'utilisation et son rayon de courbure qui est simple à déterminer. En effet, l'expression du rayon de courbure en un point M (x ; y(x)) d'une courbe plane est :

$$R = \frac{\left(1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right)^{3/2}}{\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)} \qquad \textbf{Eq. 4-5}$$

Pour ce qui est d'une fonction quadratique de type $f(x) = ax^2 + bx + c$, étant donné que dy/dx est nul au fond de la parabole et que $d^2y/dx^2 = f'' = 2a$, l'équation précédente peut s'écrire, au sommet de la parabole :

$$R = \frac{1}{\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)} = \frac{1}{2a} \qquad \textbf{Eq. 4-6}$$

Dans le cas où les valeurs de R sont petites, le fond de fissure aura un aspect plutôt pointu. Pour donner un exemple d'estimation de rayon de courbure, reprenons le profil obtenu dans la Figure 4-24, et appliquons un fit parabolique (Figure 4-25).

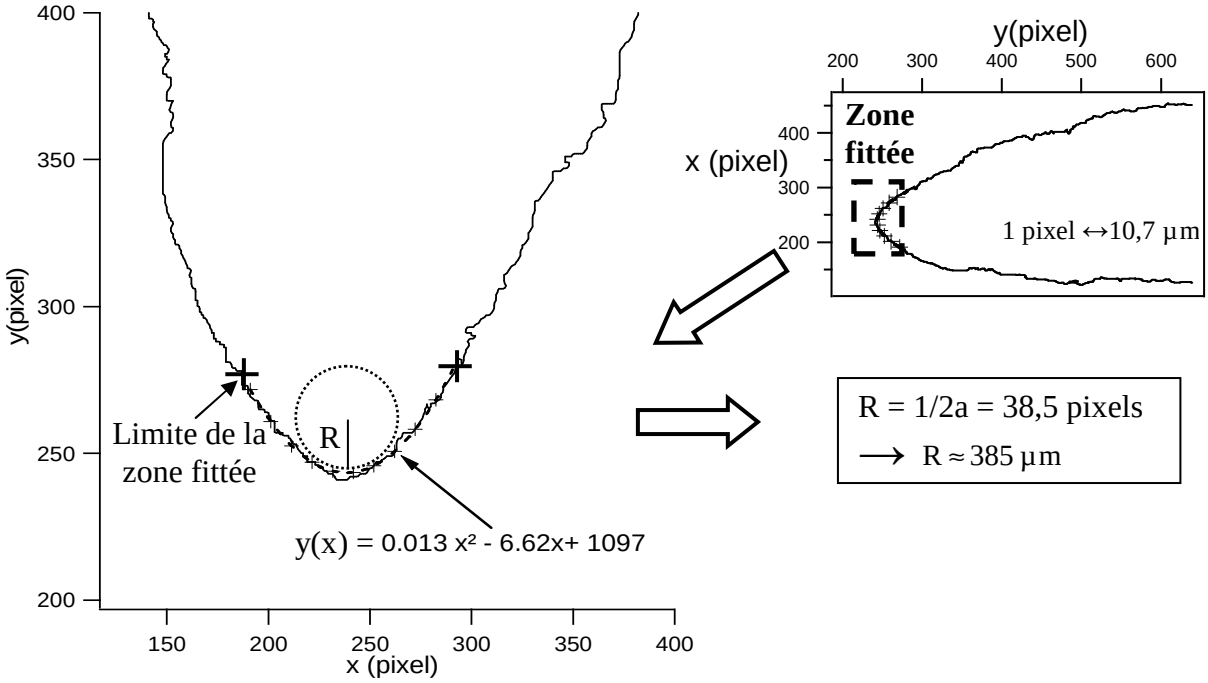


Figure 4-25. Exemple d'estimation du rayon de fond de fissure déformé pour une éprouvette fissurée, ε = 27% (soit un déplacement global de 3mm). Cas du mélange 20CB_15XL.

Le fit n'est pas appliqué sur tout le profil de la fissure, d'une part, parce que ce dernier peut avoir une topographie complexe et, d'autre part, parce que la matière derrière la fissure n'est plus déformée et est susceptible de ne pas contribuer à la valeur du rayon de courbure.

On peut, à présent, se demander comment évolue le rayon de courbure en fatigue et quelles fluctuations peuvent être mesurées.

4.4.2 Evolution de la forme de la fissure en fatigue

Si nous considérons une séquence vidéo prise lors d'un essai de fatigue, la même méthode peut être appliquée pour toutes les images enregistrées (Figure 4-26). Une estimation du rayon de fond de fissure déformé peut donc être faite en fonction du temps (Figure 4-27). Le rayon de courbure moyen durant la propagation est estimé à 450µm pour un déplacement global entre mors de 3,5mm. Des fluctuations sont observées dans une plage de ± 150 µm, mais aussi des « sauts de courbure » liés à un effet stick-slip.

Il faut signaler que, en fatigue, pour un même mélange et pour les mêmes conditions de sollicitation, deux fissures étudiées indépendamment n'auront pas le même comportement (l'une suivra une propagation rectiligne, l'autre connaîtra des déviations avant de retrouver une évolution rectiligne). De plus, elles auront des fluctuations de rayon de courbure très différentes. Pourtant elles auront évolué en régime quasi-stationnaire et elles auront, en moyenne, la même vitesse de propagation. Il est aussi possible que nous obtenions une grande fluctuation du rayon de courbure à cause d'images prises lorsque la fissure se propage en stick slip (le rayon connaît alors une augmentation puis une diminution). Pour ce qui est des mélanges de l'étude, malgré ces grandes fluctuations, une estimation représentative du rayon de courbure peut être proposée en fonction de la déformation globale appliquée ε (Figures 4-28 et 4-29).

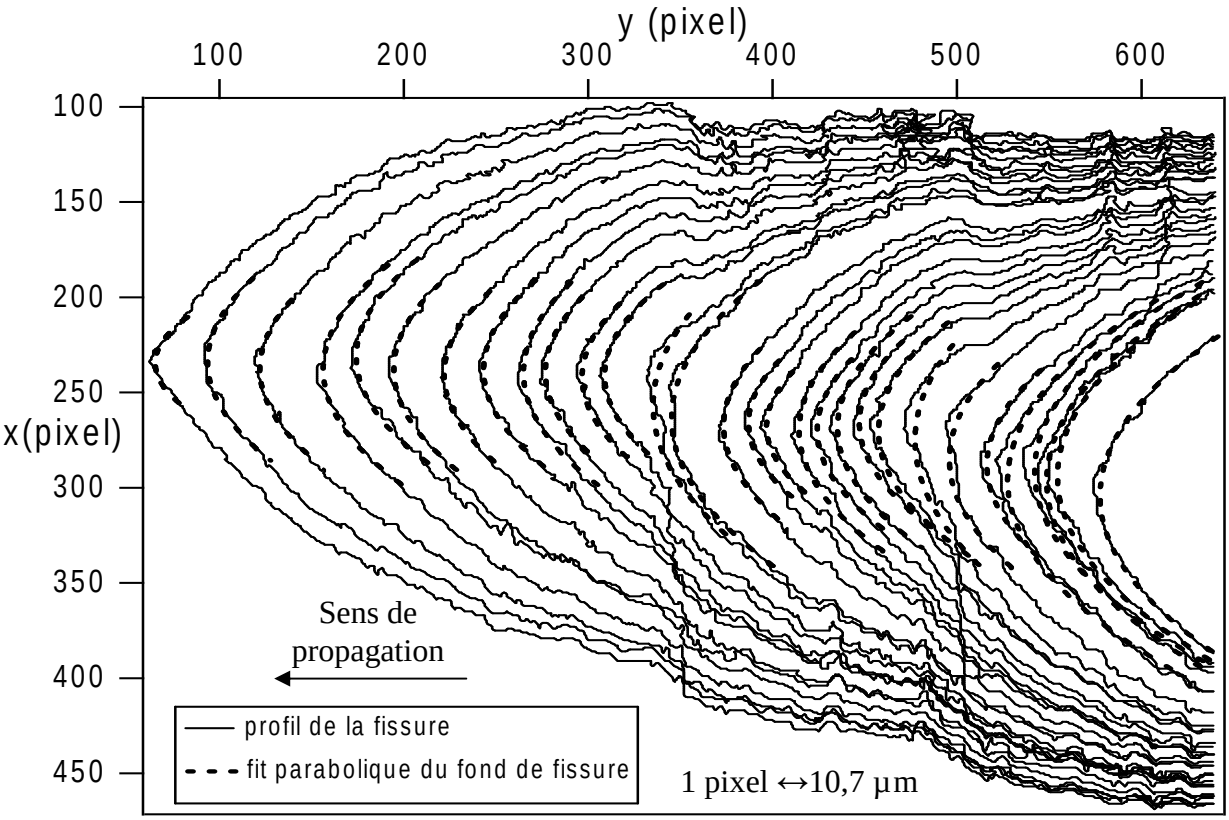


Figure 4-26. Fit parabolique du profil de fissure lors de la propagation en fatigue (cas du mélange 20CB_15XL, ε =27%) .

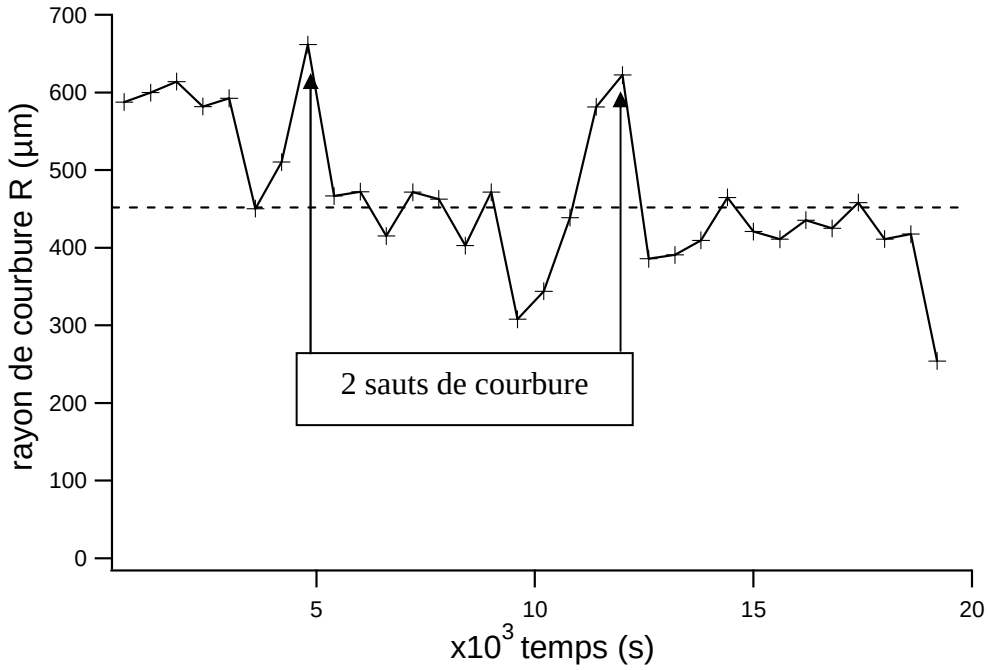


Figure 4-27. Evolution du rayon de courbure en fonction du temps pendant un essai de fatigue (valeurs obtenues suite aux fits effectués dans la Figure 4-26).

La Figure 4-28 est un exemple, appliqué pour un ε de 27 %, qui met en évidence les différences de forme de fissures entre les mélanges. La Figure 4-29 représente l'évolution du rayon de courbure en fonction de ε.

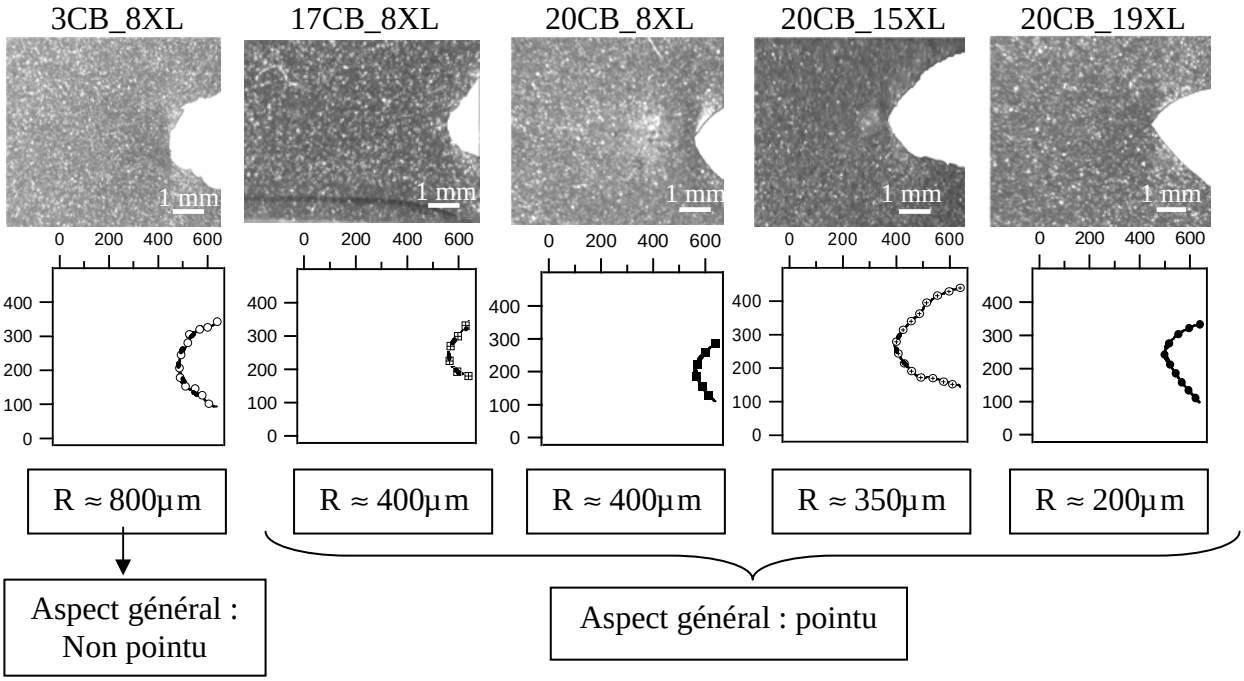


Figure 4-28. Exemple d'estimation du rayon de courbure en fond de fissure déformé pour tous les mélanges avec ε =27%.

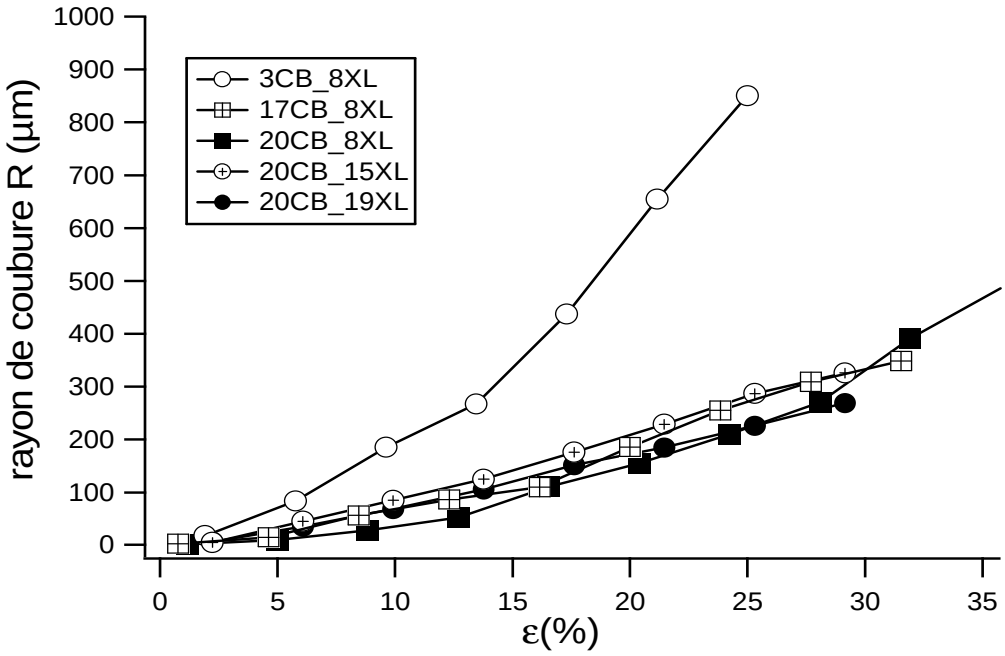


Figure 4-29. Evolution représentative du rayon de courbure en fond de fissure déformé pour tous les mélanges en fonction de la déformation globale appliquée.

Les différences de rayon de courbure obtenues semblent confirmer l'allure des profils, à savoir un profil plutôt pointu en fond d'entaille pour les mélanges chargés et un profil plus émoussé en fond d'entaille pour le mélange le moins chargé.

Un résultat important et inattendu est que le rayon de courbure en fond de fissure déformé et la forme du profil ne changent pas de manière drastique avant et après émoussement. Cela veut dire que le matériau ne s'adapte pas vraiment à la progression en fatigue de la fissure en réglant spécifiquement le rayon de courbure. La raison pour laquelle la vitesse de propagation en fatigue diminue ne viendrait donc pas du rayon.

Il y a un autre résultat important et également très inattendu. Nous ne pouvons bien entendu pas faire d'estimation du rayon de courbure en tête de fissure à $\varepsilon = 0$ % puisque l'entaille est totalement refermée. Mais, une extrapolation des courbes de la Figure 4-28 peut être faite jusqu'à $\varepsilon = 0$ %, et la plupart des courbes étudiées converge vers un rayon R_0 de l'ordre de 2-3µm, que l'on soit avant ou après émoussement. Nous nous serions attendus à justement observer des différences de R_0 plus importantes, en particulier entre les mélanges peu réticulés et les mélanges très réticulés.

Notre première vision naïve était celle de prévoir une différence entre les rayons de courbure d'un facteur 2, en lien avec la microstructure. Or, il n'en est rien. Le facteur R_0 n'est pas révélateur du taux de restitution d'énergie appliqué à l'échantillon comme nous l'envisagions auparavant.

Avec une technique simple d'extraction du profil de fissure, nous avons pu proposer une méthode d'estimation du rayon de courbure par un fit parabolique. Les résultats montrent que **les mélanges très chargés ont un profil de fissure pointu**. Cette étude nous incitera, par la suite, à faire des observations au niveau du front de fissure pour voir si les mécanismes de rupture observés sont cohérents avec la forme de la fracture observée. Des grandes fluctuations du rayon de courbure en fatigue ont été observées, ce qui n'empêche pas la fissure d'évoluer en régime stationnaire.

Le profil et le rayon de fond d'entaille ne changent pas grandement avant et après émoussement. La phase d'émoussement n'est donc pas liée à un changement de rayon. Enfin, **le rayon R_0 estimé à 0% de déformation est d'environ 2µm pour tous les mélanges avant et après émoussement**. Ce rayon ne justifie donc pas les grandes différences de vitesse entre les mélanges.

Mis à part l'étude du profil de la fissure, un effet 3D (ou striction) en tête de fissure a été observé sur les séquences vidéo. La quantification de cet effet s'imposait alors.

4.5 ETUDE DE LA STRICTION

Si nous reprenons les images de la séquence vidéo obtenue en fatigue (Figure 4-30), quels autres phénomènes peuvent être observés ?

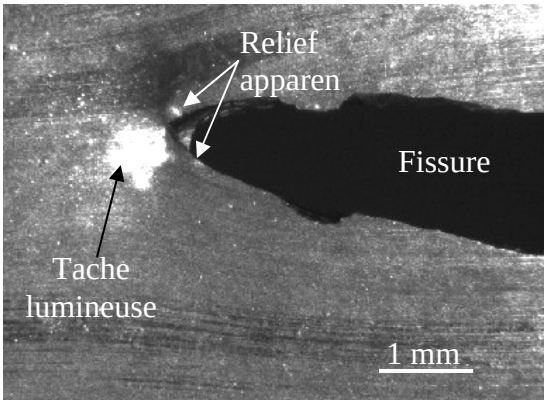


Figure 4-30. Image de l'ouverture maximale de la fissure lors d'un cycle.

Lors de la propagation de la fissure, une tache lumineuse, due à la réflexion des rayons lumineux de la source froide par le matériau, est observée en fond de fissure. Cette tache se déplace alors que les fibres optiques sont fixes durant l'essai. Cela veut dire que cette réflexion localisée, liée à un effet caustique, est une conséquence directe de la déformation générée par la fissure sur la surface de l'échantillon. Il y a donc un rétrécissement de l'épaisseur près du fond de fissure. De plus, deux petites zones réfléchissantes sont parfois apparues des deux côtés de la fissure lorsque celle-ci évoluait en stick-slip. Ces zones sont révélatrices d'un relief généré à la surface de l'échantillon avant la rupture.

Mais, il faut se demander à quoi est dû cet effet caustique et quelles conséquences cela peut avoir sur les propriétés du matériau lors de sa rupture.

4.5.1 Effet caustique

Cet effet, qui a été étudié par Tschirnhausen (1682), puis par Bernoulli (1691) et La Hire (1701), désigne l'enveloppe des rayons lumineux subissant une réflexion ou une réfraction sur une surface ou une courbe. Plusieurs travaux ont été effectués sur l'effet caustique dans le cas de matériaux polymères fissurés (Figure 4-31) [29, 30].

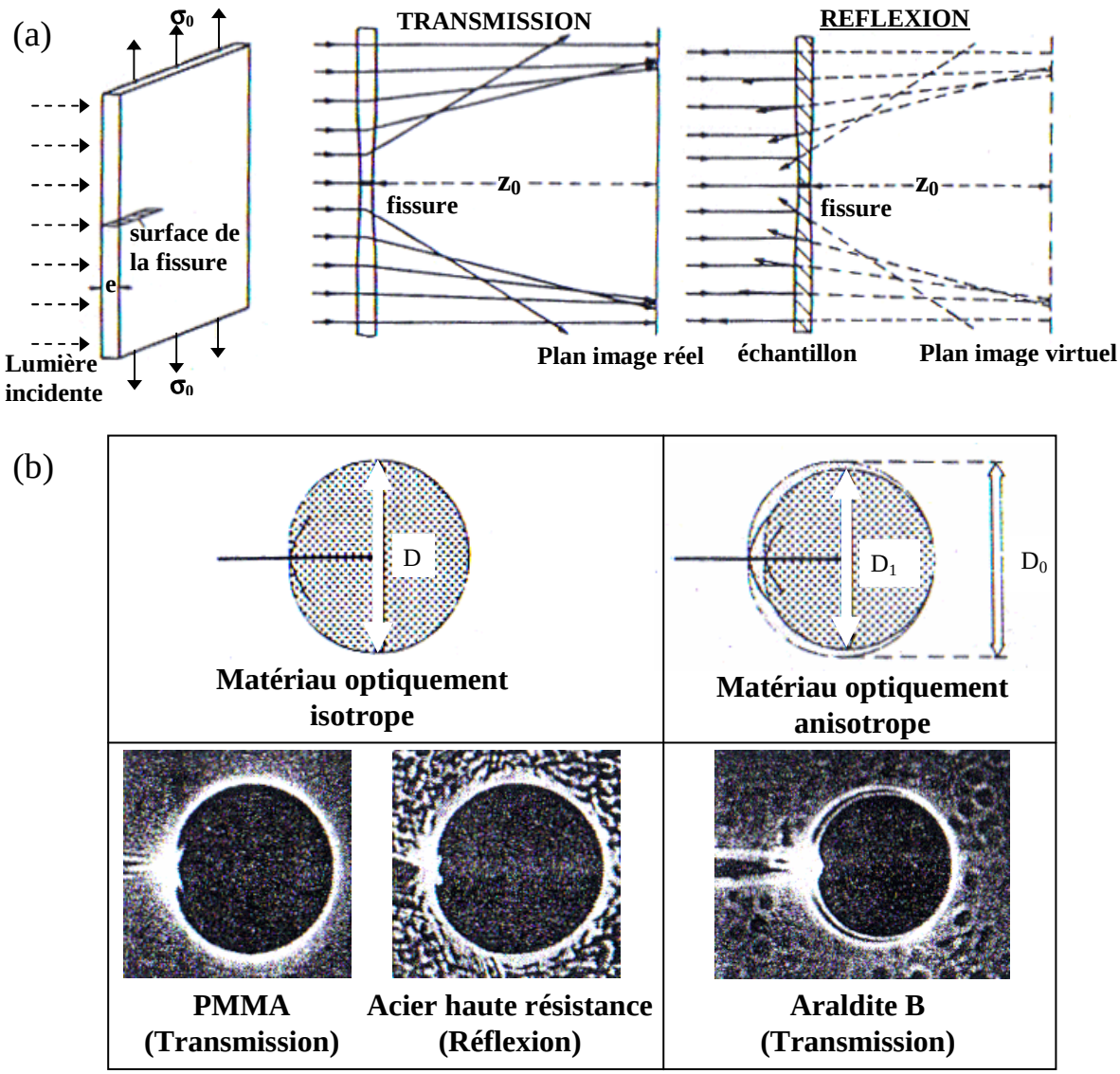


Figure 4-31. (a). Principe physique de la méthode des caustiques [29,30], (b). Caustiques autour d'une tête de fissure, pour différentes conditions optiques, sous un chargement en mode I.

A cause de la concentration de contraintes, les conditions physiques en tête de fissure sont changées. Pour un échantillon transparent (Figure 4-31 (a) : Transmission), son épaisseur et son indice de réfraction seront réduits à cet endroit. La zone entourant le fond d'entaille agira alors comme une lentille divergente et les rayons lumineux seront déviés vers l'extérieur. En conséquence, sur un écran à une distance z_0 derrière l'échantillon, une zone d'ombre est observée, entourée par une région de concentration de lumière, la caustique.

Pour ce qui est d'un matériau non-transparent mais ayant une surface réfléchissante (Figure 4-31 (b) : Réflexion), à cause de la déformation de la surface, les rayons lumineux près de la fissure sont réfléchis vers la ligne centrale. Une extension des rayons réfléchis sur un plan image virtuel, à une distance z_0 de l'échantillon, donne une configuration lumineuse similaire à celle obtenue en transmission.

Dans le cas d'un chargement en mode I, une relation quantitative a été obtenue, pour des polymères fragiles, entre le diamètre de la caustique, D, et K_I :

$$K_I = M . D^{5/2} \qquad \textbf{Eq. 4-7}$$

M est un facteur dépendant de l'arrangement géométrique du dispositif expérimental et des constantes élasto-optiques. Dans le cas de matériaux viscoélastiques, la dépendance en temps doit être prise en compte sur les constantes élastiques et élasto-optiques.

Les élastomères que nous étudions présentent bien un effet caustique en pointe de fissure, mais la question est de savoir quelles conséquences cela peut avoir sur la propagation.

4.5.2 Conséquences de l'effet 3D en fond de fissure

Si nous considérions un échantillon homogène (sans fissure), le matériau serait pratiquement en contrainte plane. Lorsqu'une fissure est introduite, avec un rayon de fond de fissure non-nul, la matière qui est loin du fond d'entaille est elle aussi chargée en contrainte plane. Quant à la matière près du fond de fissure, elle subit des contraintes beaucoup plus importantes que la matière environnante (Figure 4-32). A cause de la forte contrainte normale au plan de fissure, la matière en fond d'entaille essaie de se contracter dans les directions x et z, mais elle est empêchée par la matière environnante. Ceci cause un état triaxial des contraintes près du fond de fissure.

Il faut faire attention à ce qu'indique la Figure 4-32, qui est tirée d'observations faites sur différents matériaux [31] (qui suivent la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire). Cette figure ne reflète pas exactement ce que nous voyons. L'épaisseur minimale observée se trouve au niveau de la pointe de fissure, comme l'indiquent les clichés MEB obtenus sur des échantillons fissurés (Figure 4-33). L'épaisseur ne retrouve donc pas sa valeur initiale en avant de la tête de fissure. C'est au niveau du front de fissure, au milieu de l'épaisseur (e/2) que l'état de triaxialité sera le plus important. D'autre part, une petite portion de matière laissée derrière la fissure va participer à la contrainte étant donné que l'épaisseur ne redevient pas, tout de suite après, égale à e. Il y a donc un effet 3D en avant (d'où l'effet caustique) et en arrière de la pointe de fissure (légère déformation des bords des surfaces de rupture, d'où le relief apparent précédemment observé sur les vidéos).

Le fait d'avoir de la triaxialité en tête de fissure introduit la question de la cavitation dont nous rediscuterons par la suite.

Il faut signaler qu'une éprouvette fissurée non déformée ne présente pas d'effet 3D, que ce soit avant ou après fatigue. Cela implique que le phénomène est réversible et ne met pas directement en évidence la présence d'endommagement.

Mais, comment peut-on mesurer l'effet 3D ?

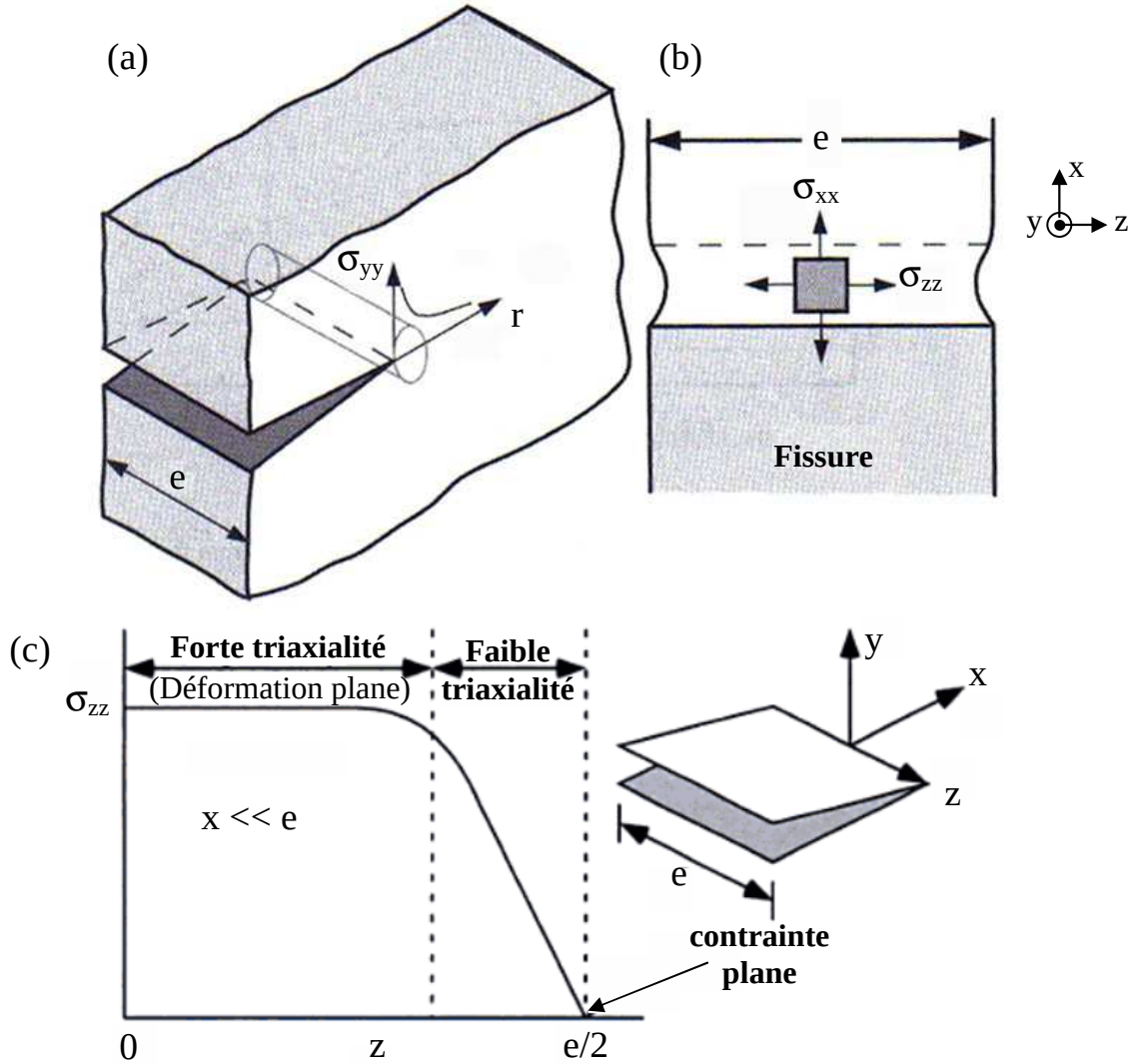


Figure 4-32. Déformation tridimensionnelle en fond d'entaille [31]. (a). Vue d'ensemble, (b).Vue de dessus, (c).Variation schématique de la contrainte et de la déformation transverse à travers l'épaisseur en un point près du fond d'entaille.

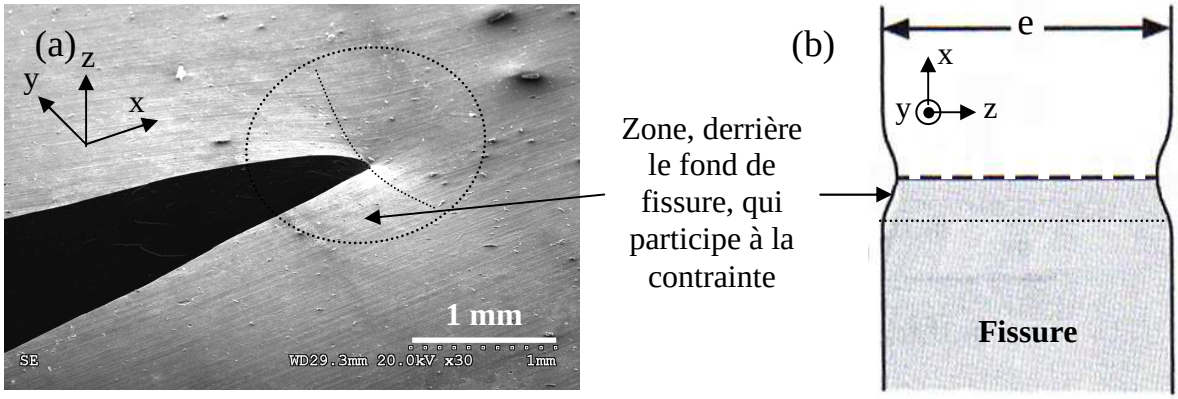


Figure 4-33. (a) Image MEB de la surface d'un échantillon élastomère fissuré déformé, (b) Vision que nous pouvons nous faire à partir de l'image MEB obtenue.

4.5.3 Mesure du rétrécissement d'épaisseur par profilométrie

Pour mettre en évidence expérimentalement l'effet 3D en pointe de fissure, nous avons utilisé des techniques de profilométrie mécanique et optique. Le détail expérimental de ces techniques, ainsi que les différents modes d'utilisation, sont décrits dans l'Annexe 1.

La profilométrie mécanique est basée sur la mesure de la profondeur par contact mécanique entre une pointe et la surface de l'échantillon. Quant à la profilométrie optique, elle est basée sur l'étude d'interférogrammes créés entre un rayon lumineux de référence et le rayon réfléchi par la surface de l'échantillon. Cette technique a le grand avantage de ne nécessiter aucun contact mécanique entre l'appareil de mesure et l'échantillon. Elle reconstruit un profil 3D en relevant, à différentes hauteurs, l'interférogramme créé par la surface de l'éprouvette.

L'étude du profil en surface s'est faite en appliquant différents niveaux de déformation aux éprouvettes fissurées, ceci par le biais d'un outil de traction adapté à leur forme.

Au début de l'étude, la profilométrie mécanique a été utilisée pour des observations préliminaires et a montré clairement l'existence de l'effet 3D. Mais, il était difficile de dire si la profondeur mesurée en pointe de fissure était pertinente. Ceci à cause du contact mécanique : la profondeur mesurée pouvait être due à des effets de bord. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers la profilométrie optique qui a, en plus, une meilleure résolution que celle de la profilométrie mécanique. Deux exemples de profils, obtenus près d'une fissure (cas d'une PS et d'une miniPS) par la méthode optique, sont représentés en Figure 4-34.

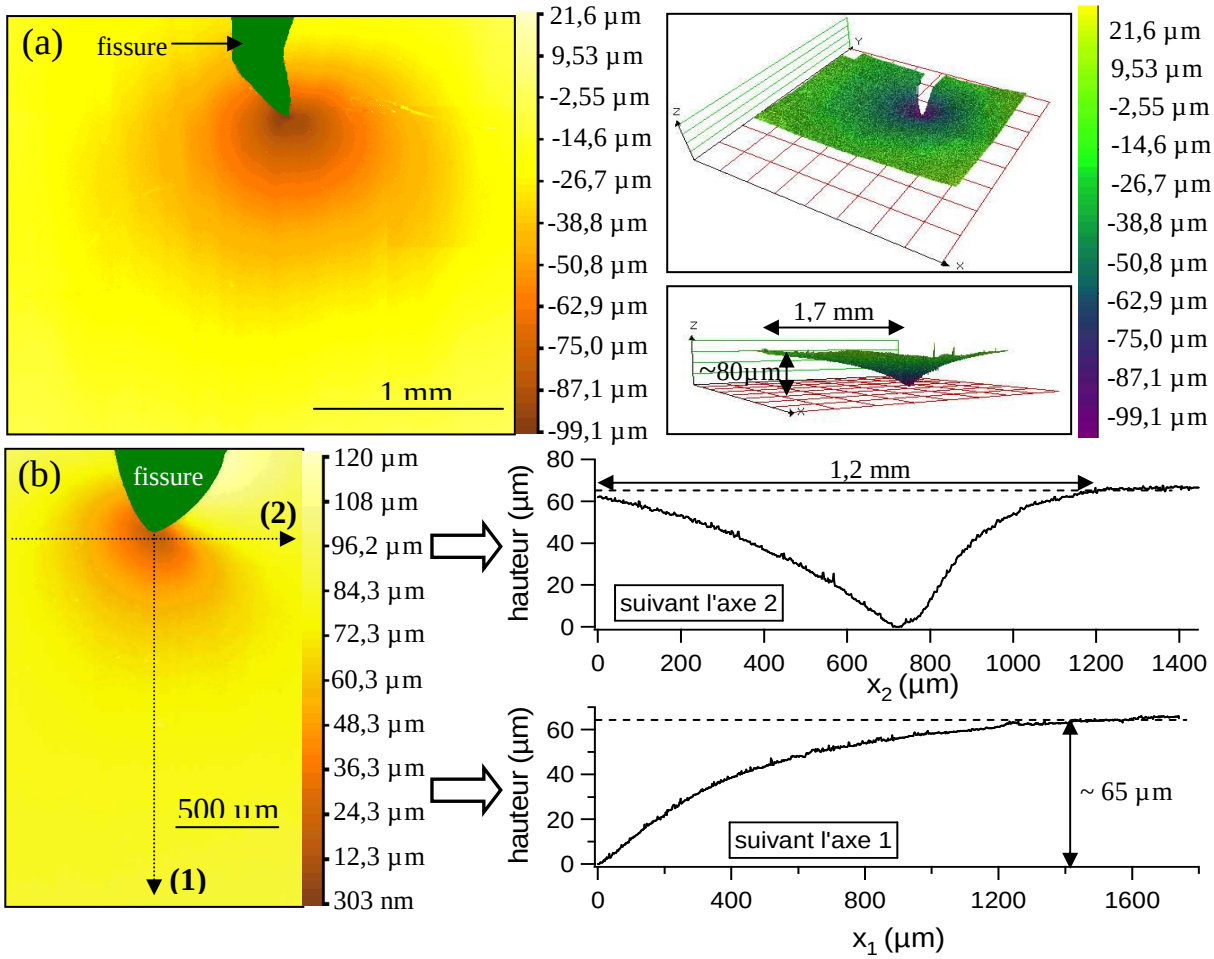


Figure 4-34. Exemples de profils obtenus pour un même déplacement d imposé de 1mm : (a). Eprouvette PS du mélange 20CB_19XL, déformée de 8%, (b). Eprouvette miniPS du mélange 20CB_19XL, déformée de 17%, avec les relevés vertical et horizontal de la hauteur.

Dans la Figure 4-34 (b), la hauteur minimale, correspondant à celle du fond d'entaille, est imposée à 0µm.

Plusieurs informations peuvent être extraites à partir de ces quelques exemples. Tout d'abord, les relevés de hauteur et de la représentation 3D reconstruite confirment l'observation faite avec les clichés MEB (Figure 4-33). C'est-à-dire que l'épaisseur minimale observée se trouve bien au niveau de la pointe de fissure.

Il est intéressant de remarquer que les éprouvettes miniPS connaissent aussi un effet 3D, alors que le rapport d'épaisseur est e(PS)/e(miniPS) = 2mm/0,8mm = 2,5. Les dimensions de la zone de striction des PS sont aussi plus grandes que celles des miniPS, alors que la déformation appliquée aux miniPS est deux fois plus importante à iso-déplacement (dans l'exemple précédent, $d \approx 1$mm).

La déformation suivant l'épaisseur est donc un paramètre important à prendre en compte lorsqu'il s'agit d'étudier le champ de déformation en pointe de fissure. Suite à ces premières observations, il a été possible de mesurer l'effet 3D, sans contact, sur des éprouvettes PS et miniPS fissurées et déformées, pour tous les mélanges.

4.5.4 Etude de l'effet 3D pour tous les mélanges

Les résultats obtenus par profilométrie optique, pour tous les mélanges, en termes de profondeur de la zone de striction, ont été regroupés dans la Figure 4-35.

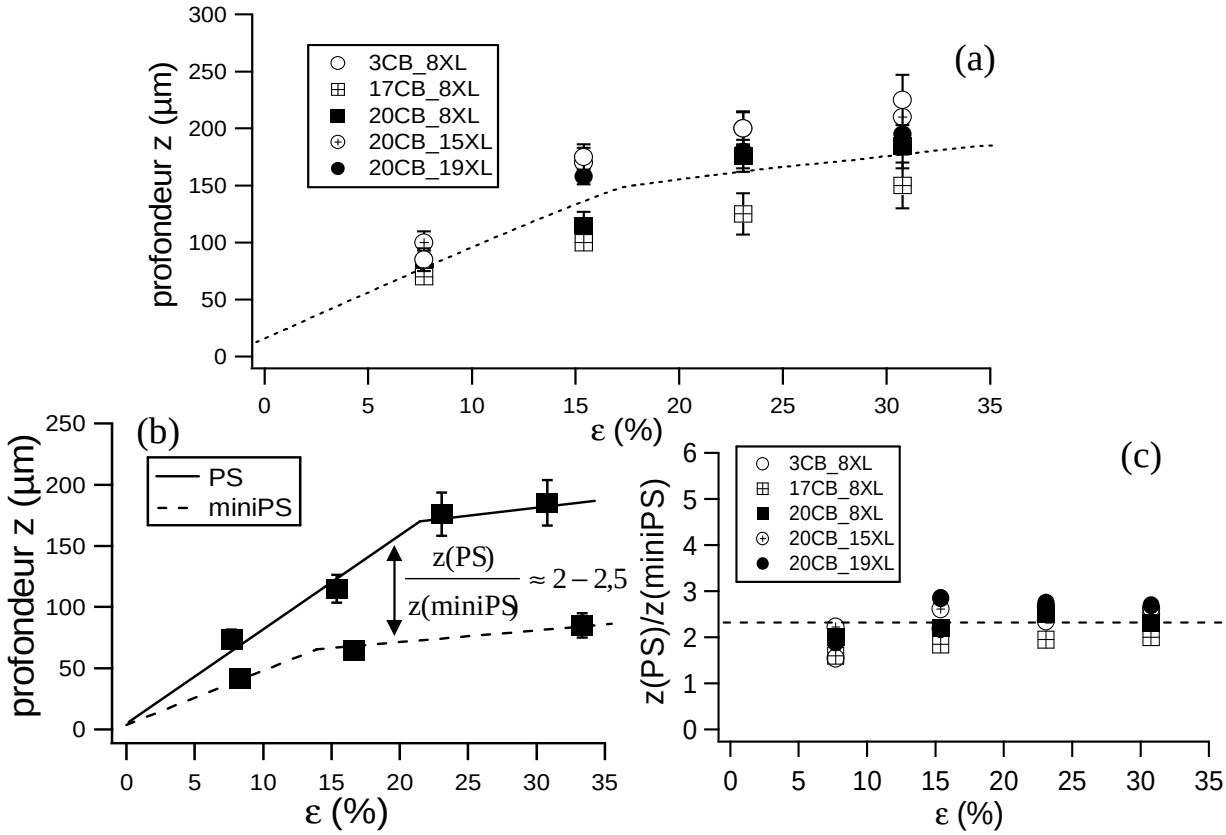


Figure 4-35. Evolution de la profondeur de la striction, z, en fonction de la déformation globale pour tous les mélanges, (b). Superposition des courbes correspondant aux PS et miniPS du mélange 20CB_8XL, (c). Etude du rapport z(PS)/z(miniPS) pour tous les mélanges.

Cette figure ne montre pas une différence énorme entre les mélanges. Mais, on peut deviner le classement précédemment décrit. Les mélanges chargés très réticulés ont tendance à avoir une profondeur plus importante que les moins réticulés. L'effet 3D suggère aussi une différence de coefficient de Poisson et peut-être la présence de cavités étant donné les différences de profondeurs mesurées entre les mélanges. Si nous considérons un matériau qui cavite beaucoup en tête de fissure, la profondeur mesurée ne sera pas très importante. En suivant ce raisonnement, le mélange qui présente la profondeur la plus faible, autrement dit 17CB_8XL, présenterait plus de cavités que les autres mélanges.

Entre les éprouvettes PS et miniPS, une différence d'un facteur 2-3 est observée. Ceci rejoint le rapport des épaisseurs entre les deux géométries. Cette différence est aussi observée entre les largeurs des zones de striction, avec un facteur du même ordre. Il est donc clair que l'effet 3D n'est lié, en grande partie, qu'à un effet d'épaisseur et ne rend pas compte de différences liées à la microstructure des mélanges. Mais, il sera important de prendre en compte la déformation suivant l'épaisseur z, dans l'étude du champ de déformation qui sera faite par la suite. Etant donné que la striction a lieu des deux côtés de l'épaisseur et que les profondeurs mesurées sont du même ordre de grandeur, la déformation suivant z, ε_z est :

$$\varepsilon_z = \frac{2z}{e} \qquad \textbf{Eq. 4-8}$$

(z : la profondeur mesurée au profilomètre, e : l'épaisseur de l'éprouvette). D'après la Figure 4-36 (a), le niveau de déformation ε_z maximum des échantillons PS, est de l'ordre de 20 %. Il faut aussi signaler que l'évolution de ε_z pour les éprouvettes miniPS est pratiquement la même. Signalons, de plus, que la représentation par éléments finis (Figure 4-36 (b)) indique aussi un creux avec une profondeur de l'ordre de 200µm (ε_z = 20%). Le code couleur indiqué par la Figure 4-36 (b) n'est pas à considérer.

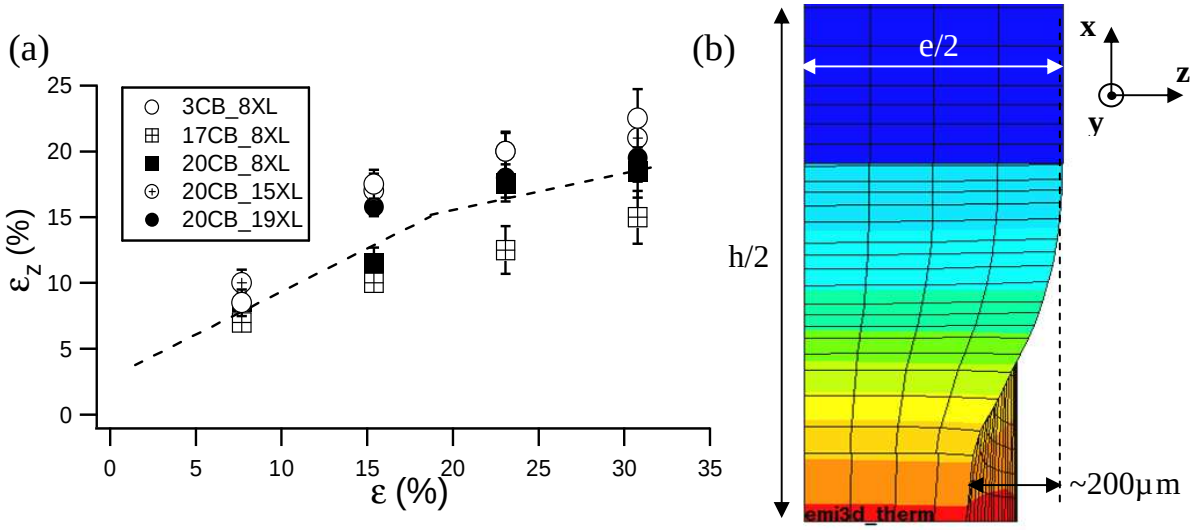


Figure 4-36. (a). Evolution de la ε_z en fonction de la déformation globale appliquée ε aux éprouvettes PS, (b) Simulation par éléments finis représentant une demie éprouvette PS et mettant en évidence l'effet 3D (vue du front de fissure). Réalisation : D. Berghezan.

Nous avons donc pu montrer l'effet 3D en pointe de fissure durant la propagation, et quantifier la profondeur générée par profilométrie. **La présence d'une striction montre l'existence d'une triaxialité en fond d'entaille. L'effet 3D est révélateur d'un effet d'épaisseur. Mais, il suggère aussi la présence de cavités en pointe de fissure. La déformation maximale apportée suivant l'axe z est de l'ordre de 20%.**

On peut se demander si la présence de cet effet peut avoir un impact sur les mesures de la position ou du profil en pointe de fissure, puisque la région à proximité n'est pas rigoureusement plane. Les appareils d'observation ont tous été disposés à une distance d'environ 10 cm par rapport à l'échantillon. Le rapport entre la profondeur de la striction et la distance de travail est de 2.10^{-5}. L'effet 3D n'a donc aucun impact sur les mesures précédentes.

A R E T E N I R

En résumé, au moyen d'une vidéo faite pendant l'essai de fatigue, nous avons pu :

- Déterminer la vitesse de propagation de la fissure en fatigue.
- Mesurer le rayon de courbure en fond d'entaille.
- Mettre en évidence l'effet 3D lié à la présence de la fissure.

Les vidéos ont été obtenues dans le domaine visible, mais des observations peuvent aussi être faites dans l'Infrarouge. La détection IR apporte des informations sur la température de l'échantillon lors de sa sollicitation. Il se trouve que, pour d'autres catégories de matériaux (les métaux, le bois, …), la température est généralement un élément essentiel lors d'essais de fatigue. Elle peut influer grandement dans le mécanisme de rupture de nos mélanges. Nous avons donc utilisé la thermographie Infrarouge pour vérifier si les champs thermiques jouent un rôle important dans la rupture en fatigue des élastomères chargés.

4.6 MESURE DU CHAMP THERMIQUE : THERMOGRAPHIE IR

4.6.1 Intérêt de la thermographie Infrarouge dans l'étude

Comme il a été mentionné au Chapitre 1, le caoutchouc dissipe de l'énergie sous forme de chaleur lorsqu'il est sollicité mécaniquement, que ce soit lors d'essais de traction monotone ou de fatigue. L'étude des effets thermiques dans le matériau est importante pour comprendre le rôle du taux de charge et de la densité pontale sur la production et la diffusion de chaleur lors des essais de fatigue.

La question est donc de savoir, pour chaque mélange, où se situent les points chauds et quel rôle ils vont jouer vis-à-vis de la propagation de la fissure.

Pour localiser les points chauds, la technique la plus appropriée pour ce type de matériau est la thermographie Infrarouge. Dans le cadre de l'étude, nous avons utilisé une caméra thermique rapide présentant plusieurs avantages :

- La mesure de température se fait sans contact.
- Les images thermiques sont visualisables.
- Il est facile d'identifier des défauts pouvant agir comme des isolants thermiques.
- On peut enregistrer la température surfacique d'échantillons sollicités à des fréquences de plus de 10Hz.
- La mesure de température locale dans l'échantillon peut se faire à partir des images thermiques. Elle dépend, bien entendu, de la résolution de la caméra.

Le choix de la thermographie IR est apparu le plus pertinent comparé à des mesures de température faites avec un thermocouple. En effet, un thermocouple doit être collé à la surface de l'échantillon ou introduit dans le matériau après que ce dernier ait été percé. Il va intégrer la température de la surface d'une petite zone du matériau. L'information fournie, lors d'essais de fatigue, peut donc être erronée.

Avant de présenter en détail les images thermiques obtenues en fatigue dans le cas de nos mélanges, nous allons décrire les principes de la thermographie, le matériel utilisé, ainsi que le protocole expérimental.

4.6.2 Bases de la thermographie Infrarouge

La thermographie IR n'a que 30 ans. Les premiers appareils de série virent le jour aux USA, à la fin des années 50. Ces appareils étaient destinés à la « télévision dans l'infrarouge » et non à la mesure de rayonnement ou de température.

Une décennie plus tard, les premiers équipements industriels de mesure étaient conçus et réalisés par la société suédoise AGA Infrared Systems, sous la marque THERMOVISION. Ces appareils furent ensuite adoptés dans le domaine militaire, surtout à des fins de détection de missiles ou de véhicules. Puis, les laboratoires de recherche et de développement [32-34] s'y sont intéressés, ainsi que quelques secteurs de contrôle très en avance sur leur temps.

Dans le domaine des polymères, son utilisation a été souvent proposée pour expliquer la dissipation d'énergie lors d'essais de traction [35,36], et plus spécifiquement sur les caoutchoucs [37].

La description qui suit sera brève. Les lecteurs souhaitant disposer d'informations plus détaillées sur le sujet peuvent se référer aux ouvrages de Pajani [32] et Gaussorgues [33].

4.6.2.1 Origines du rayonnement infrarouge

La matière émet et absorbe en permanence du rayonnement électromagnétique. Le processus d'émission est lié à l'agitation moléculaire interne de la matière. Une élévation de température accroît cette agitation et favorise l'accélération des particules porteuses de charges électriques, ce qui génère un rayonnement. L'énergie, $\mathcal{W}$, libérée sous forme radiative, conditionne la longueur d'onde d'émission λ :

$$\mathcal{W} = \frac{\mathrm{h}.c}{\lambda} \qquad \textbf{Eq. 4-9}$$

où h est la constante de Planck et c est la vitesse de la lumière. Il faut noter que, dans le domaine infrarouge, les longueurs d'onde sont grandes et l'énergie radiative correspondante est faible. Ceci laisse prévoir les difficultés rencontrées dans la détection de tels rayonnements.

Le spectre Infrarouge se trouve dans la gamme des longueurs d'onde [1µm ; 0,1cm]. Elle correspond au domaine d'émission de la matière dont les températures sont celles trouvées généralement à la surface de la terre. A ces températures, dites « ordinaires », tous les corps rayonnent d'une manière appréciable. Un objet ne peut être obscur dans l'infrarouge que s'il est refroidi. Par exemple, dans le domaine spectral situé autour de 4µm, pour réduire le rayonnement d'un corps à 20°C au 1/100ème de sa valeur, il faudra abaisser la température d'une centaine de degré [33].

Ce spectre est divisé en 3 grandes régions suivant les détecteurs utilisables pour les déceler : l'Infrarouge proche, l'Infrarouge moyen et l'Infrarouge lointain. La longueur d'onde du rayonnement décelé en thermographie Infrarouge est généralement comprise entre 1 et 7 µm, c'est-à-dire dans le domaine de l'Infrarouge moyen.

4.6.2.2 Emission thermique, Objet réel et Emissivité

L'émission thermique des solides est référencée à la notion de « corps noir ». Le corps noir est défini comme l'objet idéal qui absorbe l'intégralité des rayonnements incidents, quelles que soient leur longueur d'onde et leur direction. Il émet un rayonnement répondant à la théorie développée par Max Planck en 1900, bâtie sur des considérations thermodynamiques statistiques :

$$\frac{dR(\lambda,T)}{d\lambda} = \frac{2\pi hc^2\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{\mathcal{W}}{kT}-1\right)} \qquad \textbf{Eq. 4-10}$$

où $dR(\lambda,T)/d\lambda$ est l'excitance spectrale, c'est-à-dire la puissance rayonnée par unité de surface de corps noir et par unité de longueur.

La luminance énergétique spectrique d'un corps noir, qui correspond à la densité de flux émise dans une direction suivant une longueur d'onde λ, s'exprime par :

$$L_\lambda^0 = \frac{2hc^2\lambda^{-5}}{\pi.\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}-1\right)} \qquad \textbf{Eq. 4-11}$$

(L_λ^0 s'exprime en $W.m^{-2}.\mu m^{-1}.sr^{-2}$ et « ^{0} » correspond au corps noir).

La température T déduite d'une mesure de la luminance L par un radiomètre est appelée température de luminance ou température de corps noir ou température apparente, puisque dans le cas général, elle n'est pas égale à la température vraie de l'objet, sauf s'il est corps noir.

Les objets réels se distinguent du corps noir idéal de la physique par le fait qu'ils émettent un flux toujours inférieur à celui-ci, quelles que soient la température et la longueur d'onde. Ainsi, on ne peut disposer que de corps de référence, aussi proches que possibles du corps noir théorique. Il est possible, grâce à certains traitements de surface et peintures, d'obtenir à partir d'un objet quelconque une très bonne approximation du corps noir.

L'émissivité d'un objet réel est un facteur de comparaison des émissions de l'objet réel et du corps noir placés tous les deux dans les mêmes conditions et à la même température.

L'émissivité spectrale directionnelle est définie par :

$$\varepsilon(\lambda,\Delta,T) = \frac{L_\lambda(\Delta,T)}{L_\lambda^0(T)} \quad \left(= \frac{\frac{dR(\lambda,T)}{d\lambda}}{\frac{dR^0(\lambda,T)}{d\lambda}}\right) \qquad \textbf{Eq. 4-12}$$

où $L_\lambda(\Delta,T)$ est la luminance énergétique spectrique directionnelle du flux émis, dans la direction Δ, par l'objet réel considéré à la température T (« ^{0} » correspond au corps noir). Il s'agit d'une grandeur sans dimension dont la valeur est comprise entre 0 et 1.

L'émissivité spectrale directionnelle prend des valeurs variables selon : le matériau et son état de surface, la longueur d'onde, la direction d'émission et la température du matériau.

On distingue trois types de corps dont l'émissivité respective a un comportement particulier dans le spectre de la lumière :

- le corps noir (le radiateur idéal) : son émissivité est maximale et constante à toutes les longueurs d'ondes, ε **= 1.**

- le corps gris : objet dont l'émissivité n'est pas maximale mais "constante à toutes les longueurs d'onde", ε **< 1.**

- le corps sélectif ou radiateur sélectif : corps dont l'émissivité n'est pas maximale et varie avec la longueur d'onde, ε **< 1.**

En thermographie infrarouge classique, on considère que les objets réels sur lesquels sont réalisées l'imagerie et la mesure de température sont des corps gris. Cette hypothèse tient compte du fait que les bandes spectrales ou fenêtres infrarouges utilisées par les caméras thermiques sont étroites par rapport au spectre électromagnétique de la lumière.

4.6.2.3 Impact de l'environnement sur la détection Infrarouge

L'enregistrement d'images thermiques implique la prise en compte de l'environnement entre la source de rayonnement et le capteur qui est généralement à l'origine de perturbations sur la mesure. L'énergie infrarouge émise peut être affaiblie par la propagation dans l'atmosphère. Les gradients thermiques et les turbulences peuvent aussi créer des inhomogénéités d'indice de réfraction de l'air, dégradant ainsi la qualité de l'imagerie.

Il y a donc plusieurs facteurs influençant la mesure de la température, autres que l'émission IR de l'objet. La Figure 4-37 indique les différents éléments intervenant dans la détection des rayons infrarouges.

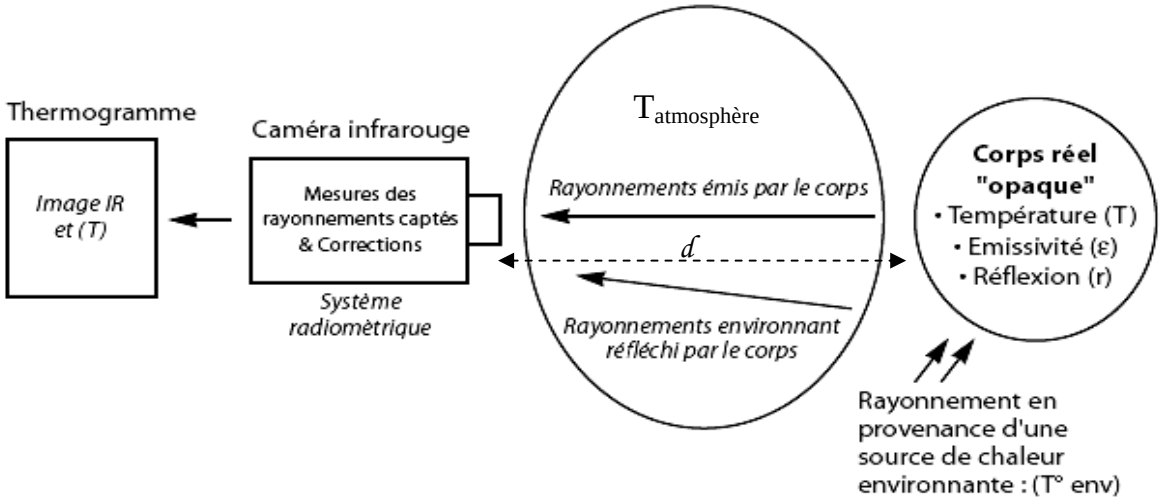


Figure 4-37. Mesure de la température d'un corps réel "opaque" dans une atmosphère classique, à une distance d.

Cette figure montre les trois composants principaux, importants à prendre en compte en thermographie IR :

- Le flux émis, qui fait intervenir l'émissivité ε et la température T de l'objet.

- Le flux réfléchi par l'objet, dû à des sources de chaleur environnantes. Il implique l'émissivité ε de l'objet, ainsi que la température de ces sources, T_{env}.

- L'atmosphère par laquelle passent tous ces flux. Il faut alors considérer la température T_{atm} et le facteur de transmission atmosphérique τ_a.

4.6.2.4 Correspondance Thermosignal-Température

Le signal récupéré par la caméra IR, appelé « thermosignal » $\mathcal{V}$, est le signal électrique résultant de la conversion des rayonnements captés. Il est exploité afin de remonter à la distribution thermique, ou à la distribution d'émissivité, dans le champ objet. La détermination du champ thermique (ou du champ d'émissivité) nécessite la connaissance précise de l'émissivité (respectivement de la température) en chaque point de la surface de l'objet.

Lors d'une acquisition thermique, la caméra va mesurer une luminance qui est composée des luminances émise et réfléchie par l'objet, ainsi que celle émise par l'atmosphère. Le facteur de transmission sera pris égal à 1. De plus, la distance entre la caméra et l'échantillon sera considérée comme étant faible. La contribution de l'atmosphère devient, dans ce cas, négligeable. Les principaux rayonnements captés sont donc ceux émis et réfléchis par l'objet.

La caméra infrarouge va ensuite convertir cette luminance en un thermosignal qui est lui-même composé de :

- Un thermosignal émis, $\mathcal{V}_{émis}$ (qui est la conversion de $L_{émise}(T) = \varepsilon L^0(T)$):

$$\mathcal{V}_{émis} = \tau_a.\varepsilon.h(T) \approx \varepsilon.h(T) \qquad \textbf{Eq. 4-13}$$

où h est la fonction réponse de la caméra infrarouge.

- Un thermosignal réfléchi, $\mathcal{V}_{réfléchi}$ (qui est la conversion de $L_{réfléchie}(T) = (1-\varepsilon)L^0(T_{env})$) :

$$\mathcal{V}_{réfléchi} = \tau_a(1-\varepsilon)h(T_{env}) \approx (1-\varepsilon).h(T_{env}). \qquad \textbf{Eq. 4-14}$$

Le thermosignal mesuré, $\mathcal{V}$, sera donc la somme de ces 2 contributions :

$$\mathcal{V} = \varepsilon.h(T) + (1-\varepsilon)h(T_{env}) \qquad \textbf{Eq. 4-15}$$

$\mathcal{V}$ peut être exclusivement caractéristique du rayonnement émis si ε est très proche de 1. Par la suite, nous considèrerons que le thermosignal mesuré est caractéristique du rayonnement émis par les mélanges de l'étude. En d'autres termes :

$$\mathcal{V}(T) = \varepsilon.h(T) \approx h(T) \qquad \textbf{Eq. 4-16}$$

En général, la courbe réponse h de la caméra est obtenue à partir d'un corps noir dont les variations de température entraînent des variations du thermosignal. On obtient ainsi la courbe d'étalonnage du système. Une courbe de correspondance entre le thermosignal $\mathcal{V}$ et la luminance L peut aussi être définie. Il s'agit généralement d'une fonction linéaire dont la pente correspond à la sensibilité du système, $S = d\mathcal{V} / dL$. Les deux courbes, mentionnées précédemment, permettent d'aboutir à une courbe d'étalonnage Luminance-Température.

Au final, par le biais des relations qui ont été mentionnées, **la correspondance Thermosignal-Température s'écrit, pour des températures mesurées comprises entre 20°C et 60°C, sous la forme linéaire** :

$$\mathcal{V}(T) = \varepsilon.(AT + B) \qquad \textbf{Eq. 4-17}$$

où A et B sont des constantes caractéristiques de la caméra. Si $\varepsilon = 1$, $T = (\mathcal{V} - B) / A$.

4.6.3 Conditions expérimentales

4.6.3.1 Caméra infrarouge

Les mesures de thermographie ont été faites avec une caméra infrarouge prêtée par le laboratoire LPEM [34] de l'ESPCI. Il s'agit d'une camera CEDIP JADE MWIR InSb avec une résolution de 320 x 256 pixels (1 pixel ↔ 50µm) et une bande spectrale de détection $\Delta\lambda$ comprise entre 3µm et 5,1 µm. La sensibilité thermique de la camera est de 20 mK et l'erreur absolue de mesure, lorsqu'un corps noir est étudié à 100°C, est de ± 2°C.

En plus de mesurer le champ thermique, la caméra IR est rapide avec une vitesse d'acquisition maximale de l'ordre de 150Hz (largement suffisante pour suivre les cycles ouverture-fermeture de la fissure avec une fréquence en fatigue de 10Hz).

L'avantage pratique des échantillons PS et miniPS que nous avons étudiés est qu'ils sont plans et lisses. Cela permet une détection optimale du rayonnement IR. De plus, ces éprouvettes sont noires et d'émissivité très élevée (proche de 1), ce qui minimise la détection des rayonnements réfléchis et évite de déposer une peinture noire.

Les images infrarouges ont pu être représentées et traitées avec le logiciel commercial de CEDIP : Altair (Figure 4-38).

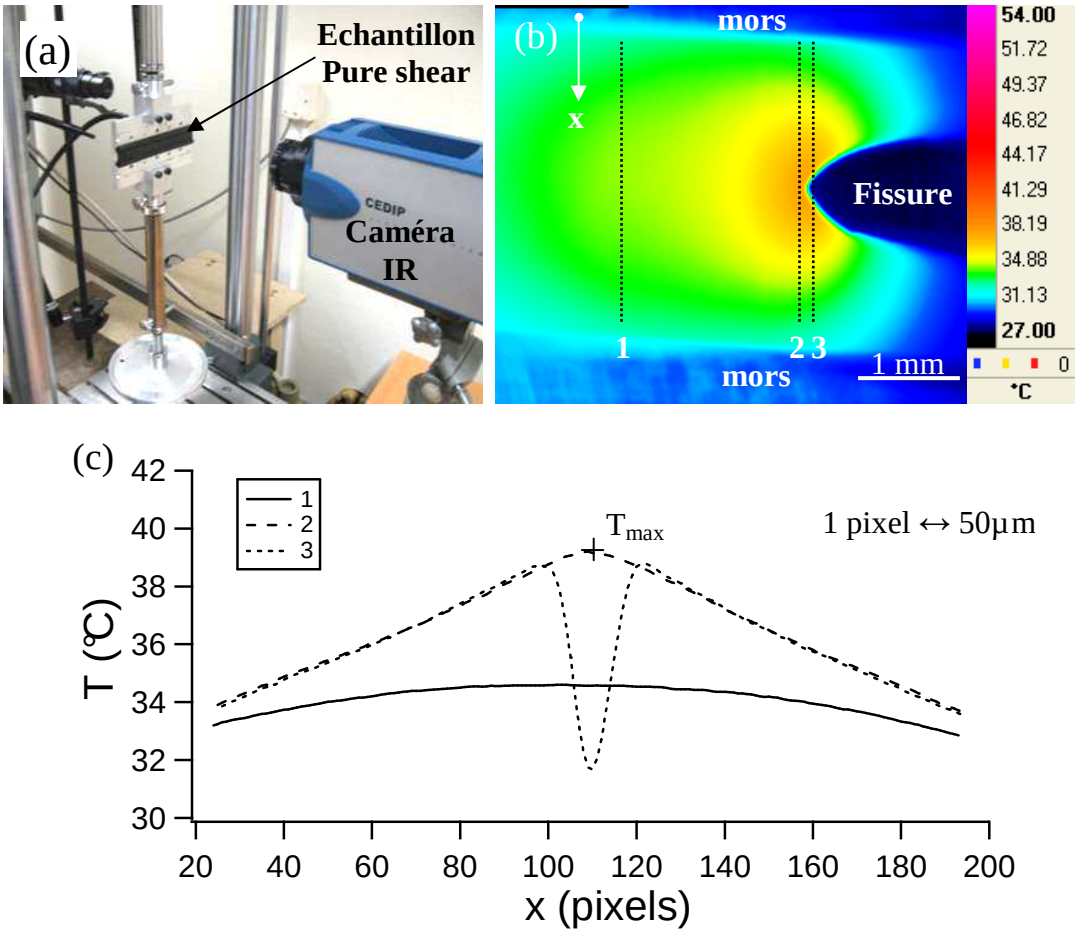


Figure 4-38. (a) Installation de la caméra Infrarouge pour des essais en fatigue sur des échantillons PS. La distance entre la caméra et l'échantillon est de 10 – 15 cm. (b). Exemple d'image IR de la surface d'un caoutchouc (20CB_19XL) fissuré, lors d'une sollicitation en fatigue (ε = 23%), (c). Profils de température suivant les droites tracées sur l'image IR. T_{max} est la température maximale estimée en tête de fissure.

En utilisant ce logiciel, il est possible d'étudier l'évolution temporelle, ou spatiale, des températures : maximale, T_{max}, minimale et moyenne d'une région définie sur l'image. Nous nous sommes surtout intéressés à la température maximale des échantillons fissurés de nos mélanges.

Les mesures ont été effectuées en sollicitation monotone lente lors d'essais préliminaires, et en fatigue. Les détails techniques concernant la calibration de la caméra et les essais préliminaires ont été regroupés dans l'Annexe 2. La température de l'environnement entourant le dispositif avoisinait les 25°C.

4.6.3.2 Protocole d'étude sur des échantillons non-fissurés

Avant de s'intéresser au champ thermique en tête de fissure, des mesures sur les éprouvettes non-fissurées (Figure 4-39) ont d'abord été faites. Ceci pour vérifier que la distribution de température est conforme à la géométrie des échantillons. Mais aussi, pour disposer d'images thermiques du matériau avant fissuration. Ces images serviront de référence pour estimer les différences de température entre les états homogène et fissuré.

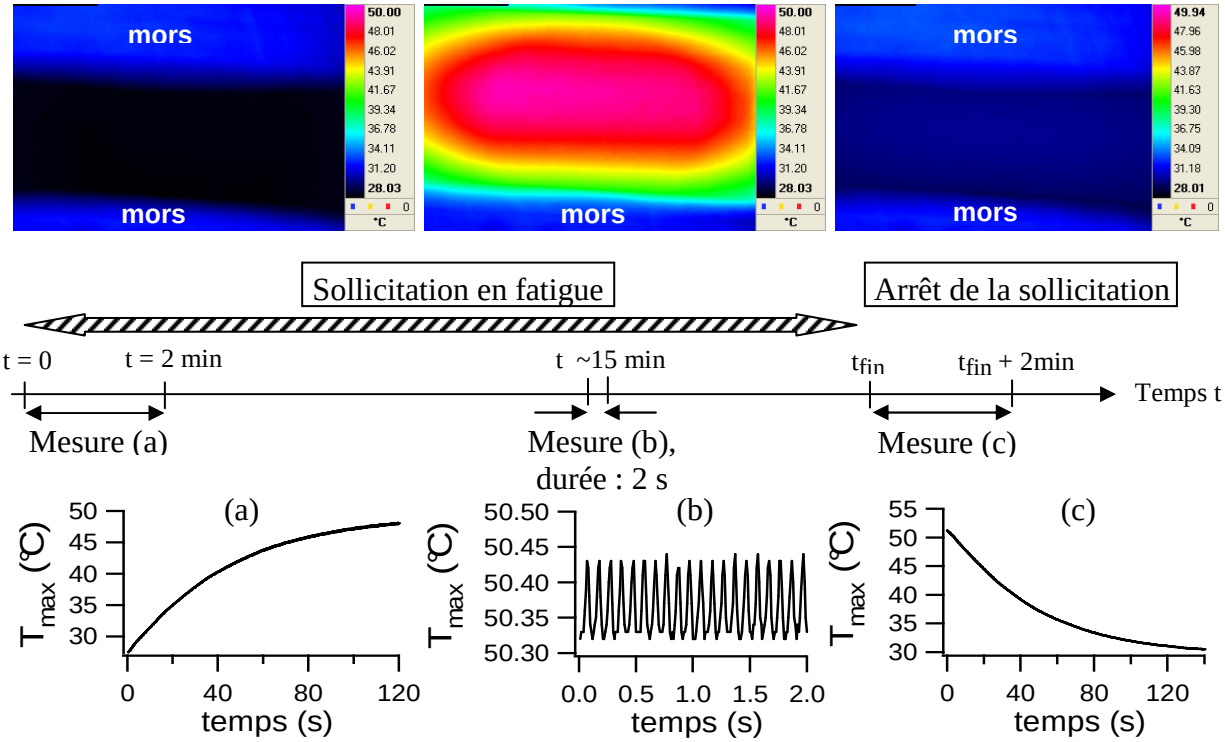


Figure 4-39. Protocole des mesures IR sur des échantillons non fissurés (exemple d'une éprouvette PS du mélange 20CB_8XL, pour un déplacement d =3,7mm, soit ε = 28%).

La mesure comporte 3 parties :

- Mesure (a), au début de la sollicitation en fatigue : L'acquisition des images thermiques dure 2 minutes (à 25 images/s). Elle permet d'étudier l'augmentation de T_{max} en fonction du temps.

- Mesure (b) : Après l'accommodation, la température maximale se stabilise à une valeur liée au taux de restitution d'énergie soumis au matériau (Signalons que les petites oscillations sont liées aux propriétés thermoélastiques du matériau). L'acquisition dure 2 secondes et a une fréquence de 100 images/s. On peut ainsi relever T_{max} et le gradient de température $\partial T / \partial x$.

- Mesure (c), à l'arrêt de la sollicitation. A la fin de la sollicitation en fatigue (arrêt à charge nulle), la chute de température est enregistrée pendant 2 minutes, à 25 images/s. L'intérêt étant de comparer la cinétique de diffusion de la chaleur entre les mélanges.

4.6.3.3 Protocole d'étude sur des échantillons fissurés

Ce protocole est très proche de celui proposé pour les échantillons non-fissurés. Deux acquisitions sont, cette fois-ci, effectuées : l'une lors de l'émoussement, l'autre après que les températures se soient stabilisées (Figure 4-40). La fréquence d'enregistrement est de 100 images/s.

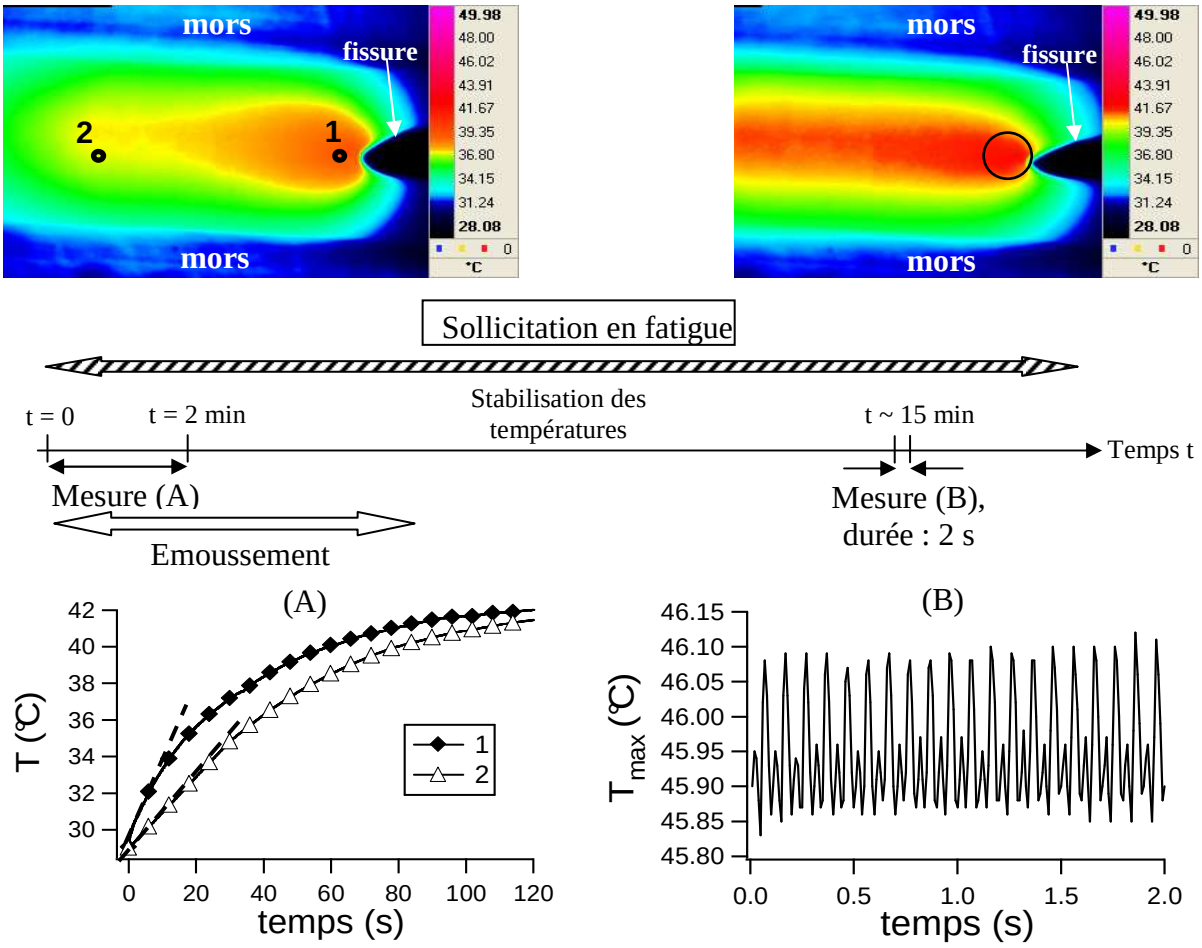


Figure 4-40. Protocole des mesures IR sur des échantillons fissurés (exemple d'une éprouvette PS fissurée du mélange 20CB_8XL, pour un déplacement d =3mm, soit ε = 23%).

- Mesure (A) au début de l'émoussement : L'enregistrement dure 2 minutes. Les points 1 et 2 sont des exemples de relevé de température près et loin de la tête de fissure. La représentation de T en fonction du temps montre d'ailleurs que l'échauffement du matériau est plus rapide en tête de fissure. Lors de la stabilisation, les températures aux points 1 et 2 finissent par se rapprocher (sans pour autant être égales).

- Mesure (B), après la stabilisation des températures : L'acquisition dure 2 secondes. L'intérêt de cette mesure est d'étudier la valeur de T_{max} si on considère une zone de l'image proche ou éloignée de la pointe de fissure.

La méthode, précédemment décrite, consistant à suivre la propagation de fissures en fatigue peut aussi être utilisée avec la caméra IR rapide. Il est possible de suivre l'évolution du champ thermique durant cette même propagation.

4.6.4 Résultats et discussions

Les mesures de thermographie IR ont été effectuées sur les 5 mélanges de l'étude lors d'essais de fatigue. La fréquence des cycles appliqués est de 10Hz. L'environnement, dans lequel se trouve le dispositif expérimental, est à 25°C.

En rapport avec la discussion confrontant le taux de restitution $\mathcal{G}$ à la déformation ε, il a été choisi de faire des mesures thermiques à iso-$\mathcal{G}$ et à iso-ε. La dispersion des températures mesurées pour chaque mélange est de ± 2°C.

4.6.4.1 Mesures faites sur les échantillons non-fissurés

Il a été possible de relever le profil en température des éprouvettes PS suivant la hauteur h, ainsi que T_{max}, conformément au protocole précédemment décrit. La Figure 4-41 est un exemple de représentations pouvant être obtenues, à différentes valeurs de ε, pour le mélange 20CB_19XL.

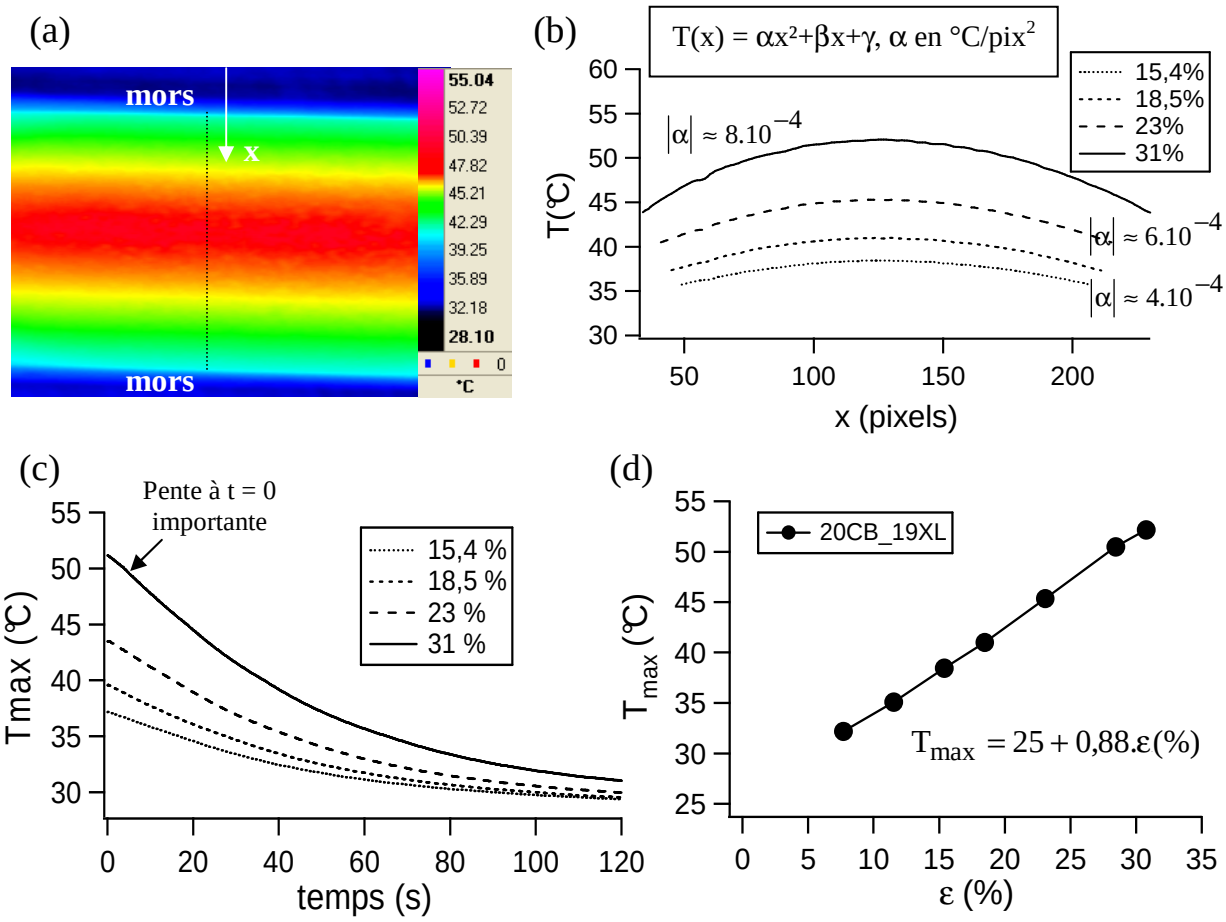


Figure 4-41. (a). Représentation de la ligne où le profil de température est relevé, (b). Profil de température entre les mors, à différents ε, (c).Diminution de T_{max} en fonction du temps, à l'arrêt de la sollicitation, à différents ε, (d). Représentation de T_{max} en fonction de ε. Exemple pris dans le cas des éprouvettes PS du mélange 20CB_19XL.

La Figure 4-41 (b) montre que **la température maximale de l'échantillon se trouve au niveau de la ligne centrale** (à une hauteur h/2 = (h_0+d)/2). De plus, les profils ont une forme parabolique, avec pour sommet la température de la ligne centrale. Ils confirment la symétrie du champ thermique (donc des échanges thermiques) suivant cette même ligne. La diminution

de T_{max} (Figure 4-41 (c)), à l'arrêt de la sollicitation, suit une tendance en $e^{-t/t'}$ pour tous les niveaux de déformation.

Pour comprendre quelles sont les différences entre les mélanges en terme de vitesses de production et de diffusion de la chaleur, il suffit d'utiliser l'équation de la chaleur à 1D (il est concevable d'avoir $\partial T/\partial y = \partial T/\partial z = 0$ dans le cas des éprouvettes PS) pour un milieu unidimensionnel isotrope de propriétés thermiques constantes :

$$D_{th}\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \qquad \textbf{Eq. 4-18}$$

avec $D_{th} = \lambda/\rho c_p$, la diffusivité thermique (λ est la conductivité thermique, ρ la masse volumique du matériau et c_p sa capacité calorifique massique). Nous pouvons considérer que D_{th} reste constant quelle que soit la déformation appliquée à l'échantillon.

Pour commencer, nous remarquons que, dans la Figure 4-41 (c), la température $T_{max}(t = 0)$ augmente avec la déformation ε. De plus, dans la Figure 4-41 (b), le niveau du profil parabolique de température T ($T(x) = \alpha x^2+\beta x+\gamma$) va augmenter avec la déformation, ε, ainsi que le facteur α dont dépend la dérivée seconde $|\partial^2 T/\partial x^2|$. Si cette dernière augmente avec la déformation, il en va de même pour la vitesse de diffusion de chaleur (ou de production de chaleur si nous nous étions intéressés à l'élévation de température au début de la sollicitation)

En résumé, **plus ε (ou $\mathcal{G}$) est grand, plus T_{max} et les vitesses de production/diffusion de chaleur sont grandes**. Cela s'applique pour tous les mélanges de l'étude. Comme pour 20CB_19XL, la même démarche a été appliquée pour les autres mélanges. La Figure 4-42 représente, dans le cas des éprouvettes PS de tous les mélanges, la diminution de T_{max} en fonction du temps, ainsi que l'évolution de T_{max} en fonction de ε et $\mathcal{G}$. Nous considérons que les diffusivités thermiques D_{th} des mélanges ont des valeurs proches.

Il est montré, dans les Figures 4-42(a) et 4-42(b), que T_{max} est élevée pour les mélanges chargés. De plus, à iso-ε, les valeurs de α sont plus grandes pour les mélanges chargés. Ces derniers ont donc une grande vitesse de diffusion de la chaleur. Ils ont aussi une plus grande vitesse d'échauffement.

A iso-ε, la température T_{max} et les vitesses de production/diffusion de chaleur sont donc pilotées par le taux de charge.

Aucune différence liée à la densité pontale n'est observée. La répartition des mélanges, dans la Figure 4-42 (b), rejoint celle de $\mathcal{G} = f(\varepsilon)$, c'est-à-dire que les mélanges les plus chargés demandent plus d'énergie que les autres à iso-ε. Ils sont donc susceptibles d'avoir une plus grande température T_{max}.

Il est intéressant de remarquer que l'évolution de T_{max} en fonction de $\mathcal{G}$ (Figure 4-42 (b)) est la même pour tous les mélanges chargés. La quasi-superposition des courbes de la Figure 4-42 (b) montre que la température maximale a une relation linéaire avec l'énergie apportée à l'échantillon.

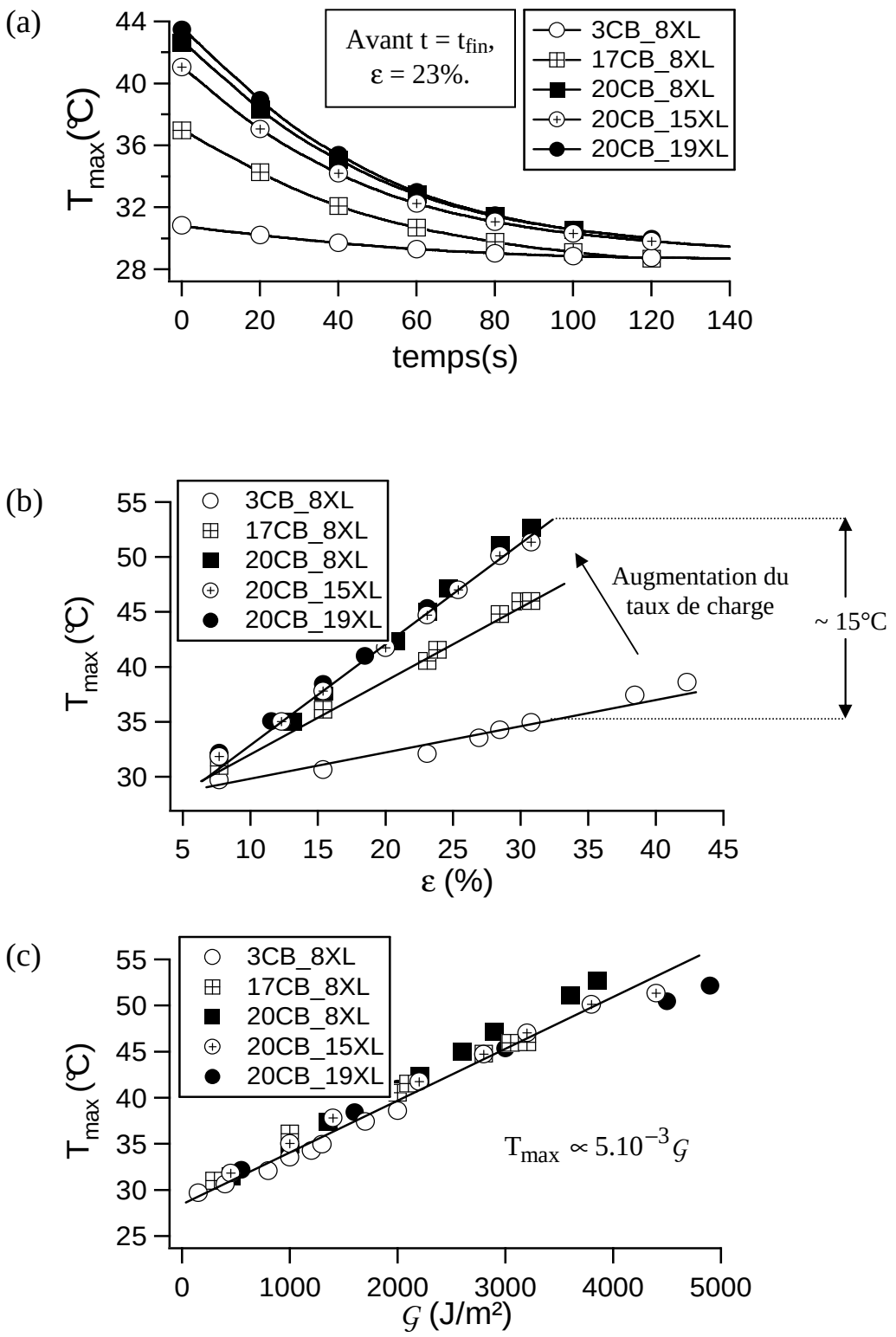


Figure 4-42. Evolution de T_{max} (a).En fonction du temps, à l'arrêt de la sollicitation (le déplacement imposé d=3mm, soit ε =23%), (b).En fonction de ε, (c). En fonction de $\mathcal{G}$. Courbes représentatives des éprouvettes PS de tous les mélanges.

La même démarche a été appliquée pour les éprouvettes miniPS (Figure 4-43) :

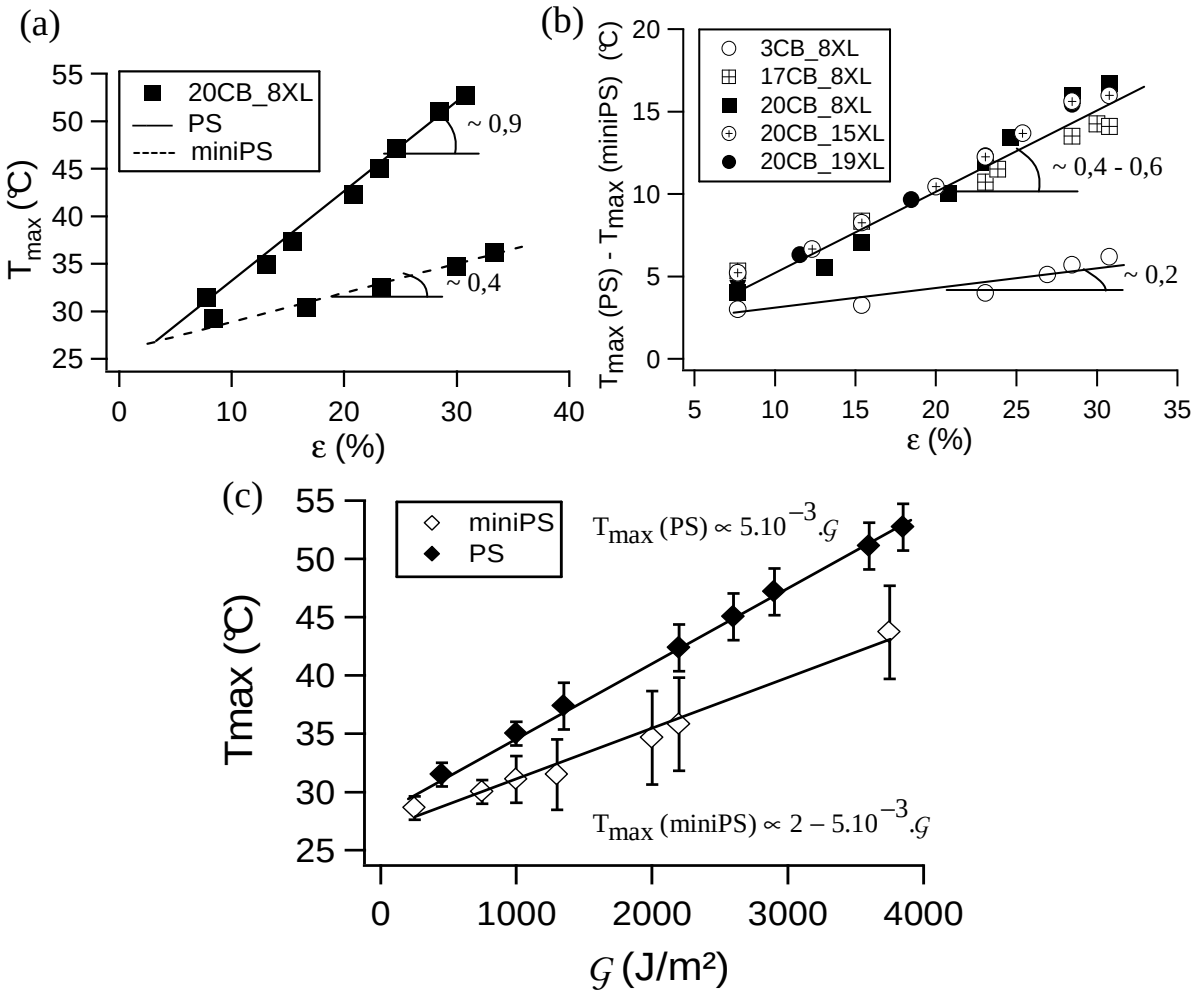


Figure 4-43. (a). Courbes $T_{max}=f(\varepsilon)$, obtenues avec les éprouvettes PS et miniPS de 20CB_8XL (b). Représentation de $T_{max}(PS)-T_{max}(miniPS)$ en fonction de ε, pour tous les mélanges (c).Courbes représentatives $T_{max}=f(\mathcal{G})$ des PS et des miniPS de tous les mélanges.

Pour ces échantillons, comme pour les PS, le taux de charge pilote T_{max} (qui se trouve au niveau de la ligne centrale) et les vitesses de production de chaleur à iso-ε. La Figure 4-43 montre que les miniPS suivent le même comportement et la même distribution des mélanges avec une différence de T_{max}, par rapport aux PS, de plus en plus importante à mesure que ε augmente. La Figure 4-43 (a) indique que les PS ont une T_{max} bien plus grande que celle des miniPS. Ce qui est logique, étant donné que la diffusion de chaleur se fait par conduction au travers des mors. Le taux de charge va donc accentuer les différences de T_{max} entre les PS et miniPS aux déformations croissantes (Figure 4-43 (b)). La quasi-superposition des courbes de $T_{max} = f(\mathcal{G})$ (Figure 4-43 (c)) n'est pas aussi évidente qu'avec les PS. Les différences de pentes peuvent aller de 2.10^{-5} °C.m²/J à 5.10^{-5} °C.m²/J.

A R E T E N I R

Les mesures IR effectuées sur les échantillons non fissurés ont mis en évidence l'effet du taux de charge sur la température du bulk et sur les différences entre les éprouvettes PS et miniPS. Ces températures, pouvant atteindre jusqu'à 15°C de différence entre les mélanges, doivent être prises en compte lorsqu'il s'agit de modéliser leur comportement par éléments finis. Suite à l'étude des matériaux non fissurés, on peut se demander quel est l'impact de la présence d'une fissure sur le champ thermique.

4.6.4.2 Mesures faites sur les échantillons fissurés

D'après ce qui a déjà été décrit avec la Figure 4-40, on peut dire que, **lors de l'émoussement, la zone près du fond d'entaille sera la plus rapide à s'échauffer**. Ceci à cause de sa géométrie, de l'extensibilité du matériau, et des grandes vitesses de déformation pouvant intervenir.

Ensuite, les températures se stabilisent. **La température maximale de l'échantillon se situe au niveau de la zone en pointe de fissure**. L'échauffement dans le volume rattrape celui près de l'entaille. Mais **il y aura toujours une différence, plus ou moins grande, entre la température au centre de l'échantillon et celle près de la fissure** (exemple avec la Figure 4-44). Cette différence est révélatrice des grandes déformations pouvant intervenir près de l'entaille. Il est donc probable qu'une zone d'influence s'y trouve.

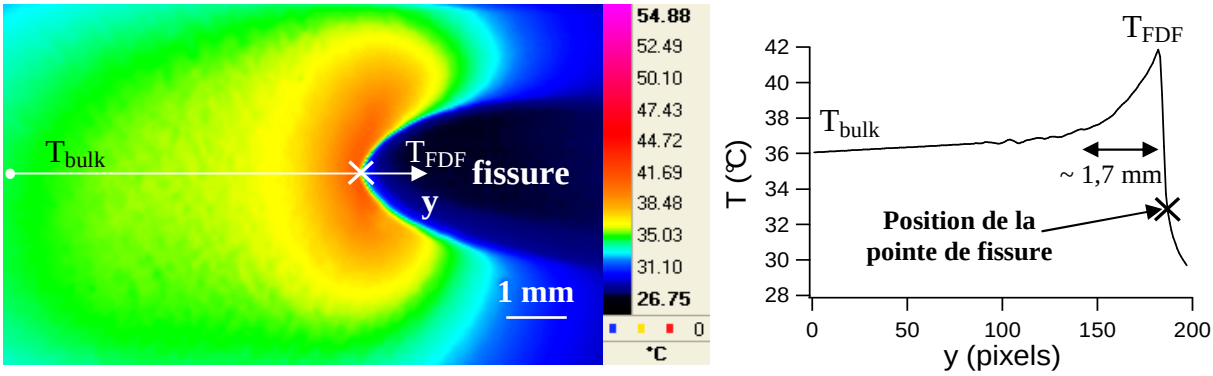


Figure 4-44. Exemple de profil de température suivant l'axe y (cas de 20CB_15XL, d=4mm, ε=30,7%).T_{bulk} = T_{max} loin de la fissure, T_{FDF} = T_{max} en fond de fissure (1 pixel ↔ 50µm).

Si on considère la matière en volume, la température maximale T_{max}, ou T_{bulk}, est au niveau de la ligne centrale et les valeurs concordent avec celles obtenues avec les échantillons non-fissurés. Il n'y a donc pas besoin de s'intéresser aux courbes T_{bulk}=f(ε) ou f($\mathcal{G}$).

Quant à la température T_{max} en fond de fissure, ou T_{FDF}, elle a une différence avec celle du bulk pouvant atteindre 5°C suivant le niveau de ε appliqué. Il n'est donc, là aussi, pas nécessaire de faire une étude systématique comme pour les échantillons non-fissurés. Les mêmes remarques précédentes peuvent être faites concernant l'évolution de T_{FDF} en fonction de ε ou $\mathcal{G}$, et de la répartition des mélanges. Malgré tout, il est peut être intéressant de représenter T_{FDF} = f(ε) (Figure 4-45) pour les mélanges chargés très réticulés (20CB_15XL et 20CB_19XL), car ils montrent un comportement particulier à partir d'une déformation ε_c.

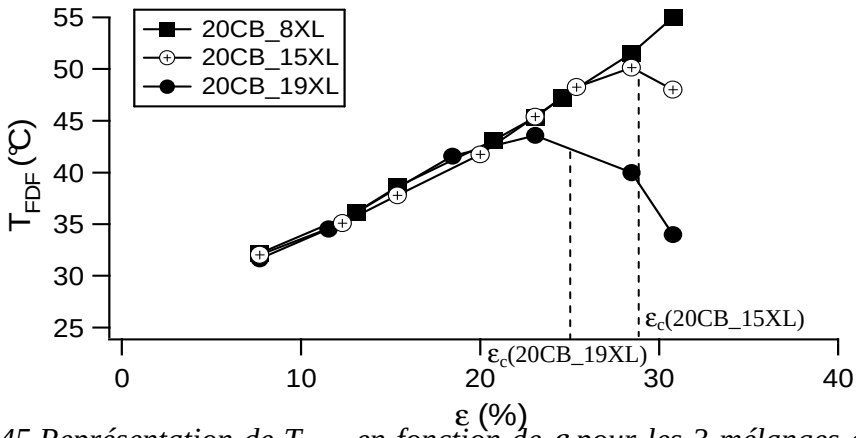


Figure 4-45.Représentation de T_{FDF} en fonction de ε pour les 3 mélanges ayant une fraction volumique de charge ϕ de 20%. Cas des éprouvettes PS.

La diminution de T_{FDF} est liée à une vitesse de propagation de fissure très grande. La matière en fond de fissure n'a pas le temps de s'échauffer beaucoup durant la propagation, à partir de la déformation ε_c. Cette dernière (comprise entre 25% et 30%), à partir de laquelle T_{FDF} commence à diminuer, coïncide bien avec les valeurs obtenues en statique (Tableau 4-2). A partir de ε_c, la propagation de fissure est alors liée aux effets de fatigue et de rupture catastrophique. La même remarque peut être faite pour les miniPS.

Il n'y a pas besoin de pousser davantage l'analyse de T_{FDF}, mais on peut s'intéresser à l'évolution de T_{FDF} - T_{bulk} avec ε, et avec dc/dN, la vitesse de propagation de fissure en fatigue (Figure 4-46). L'étude de T_{FDF} - T_{bulk} est importante car cet écart peut être un indicateur du niveau de déformation en tête de fissure.

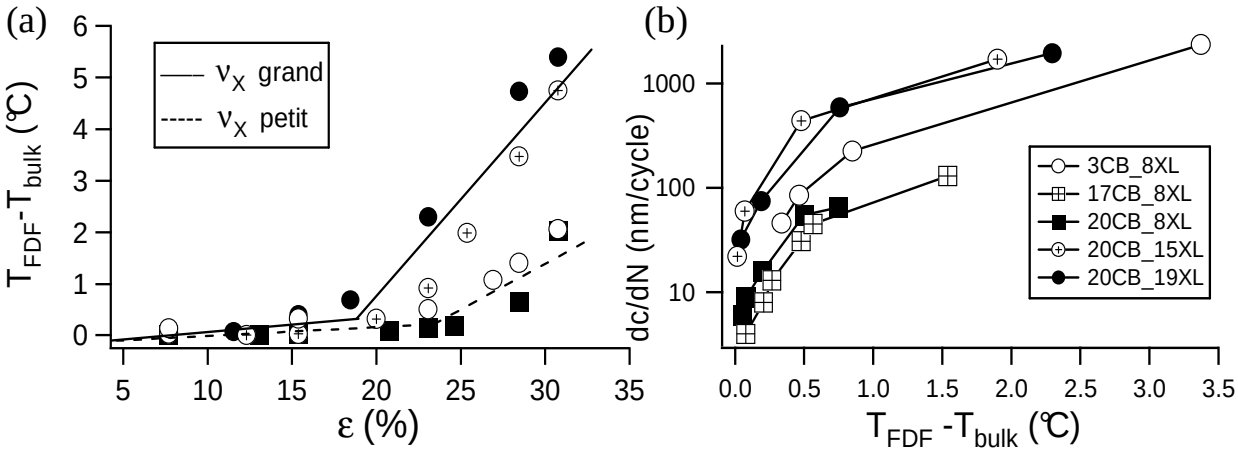


Figure 4-46. (a). Courbes de T_{FDF} - T_{bulk} en fonction de ε, mettant en évidence les effets de la densité pontale, (b).Représentation de la vitesse de propagation de fissure en fatigue dc/dN en fonction de T_{FDF} - T_{bulk}. Cas des éprouvettes PS.

La Figure 4-46 (a) montre que **l'écart entre la température en fond de fissure et celle du bulk augmente avec ε**. De plus, cet écart est le plus élevé, à iso-ε, pour les mélanges chargés très réticulés. **L'augmentation de l'écart entre T_{FDF} et T_{bulk} implique l'augmentation de dc/dN**, comme l'indique la Figure 4-46 (b). Cette figure met aussi en évidence le classement des mélanges, précédemment décrit, et montre que, à iso(T_{FDF} - T_{bulk}), les mélanges chargés très réticulés ont une vitesse de propagation de fissures plus importante que les autres.

Les mêmes remarques générales peuvent être faites pour les éprouvettes miniPS.

Une longueur de zone chaude (zone où la température est supérieure à T_{bulk}) peut être estimée, comme dans la Figure 4-44. Cette estimation est délicate car T_{FDF} - T_{bulk} est, en général, faible. Mais, **l'existence de cet écart montre qu'il y a bien une zone d'influence près de la pointe de fissure**.

Il faut aussi remarquer, en prenant encore l'exemple de la Figure 4-44, que le point chaud ne se trouve pas rigoureusement en pointe de fissure. Il est parfois décalé de plusieurs centaines de µm par rapport au fond d'entaille. Cela peut s'expliquer par l'échange thermique entre le caoutchouc et l'air. En effet, le débattement rapide de la fissure génère un courant convectif rapide qui va refroidir le fond de fissure.

On peut se demander si T_{FDF} - T_{bulk} est une constante caractéristique du champ thermique. Pour le savoir il faut étudier la stabilité du champ thermique lors de la propagation de la fissure en fatigue.

4.6.4.3 Suivi du profil de température lors de la propagation de fissures

La même méthode de suivi de la propagation de fissure en fatigue a été utilisée dans le cas des mesures thermiques. La période d'acquisition des cycles ouverture-fermeture de fissure allait de 1 à 30 minutes, suivant la résistance du mélange en fatigue et du ε appliqué. La Figure 4-47 est un exemple de suivi de propagation de fissure dans le cas du mélange 20CB_19XL. La période d'acquisition utilisée, pour obtenir la séquence de propagation, est de 1 minute.

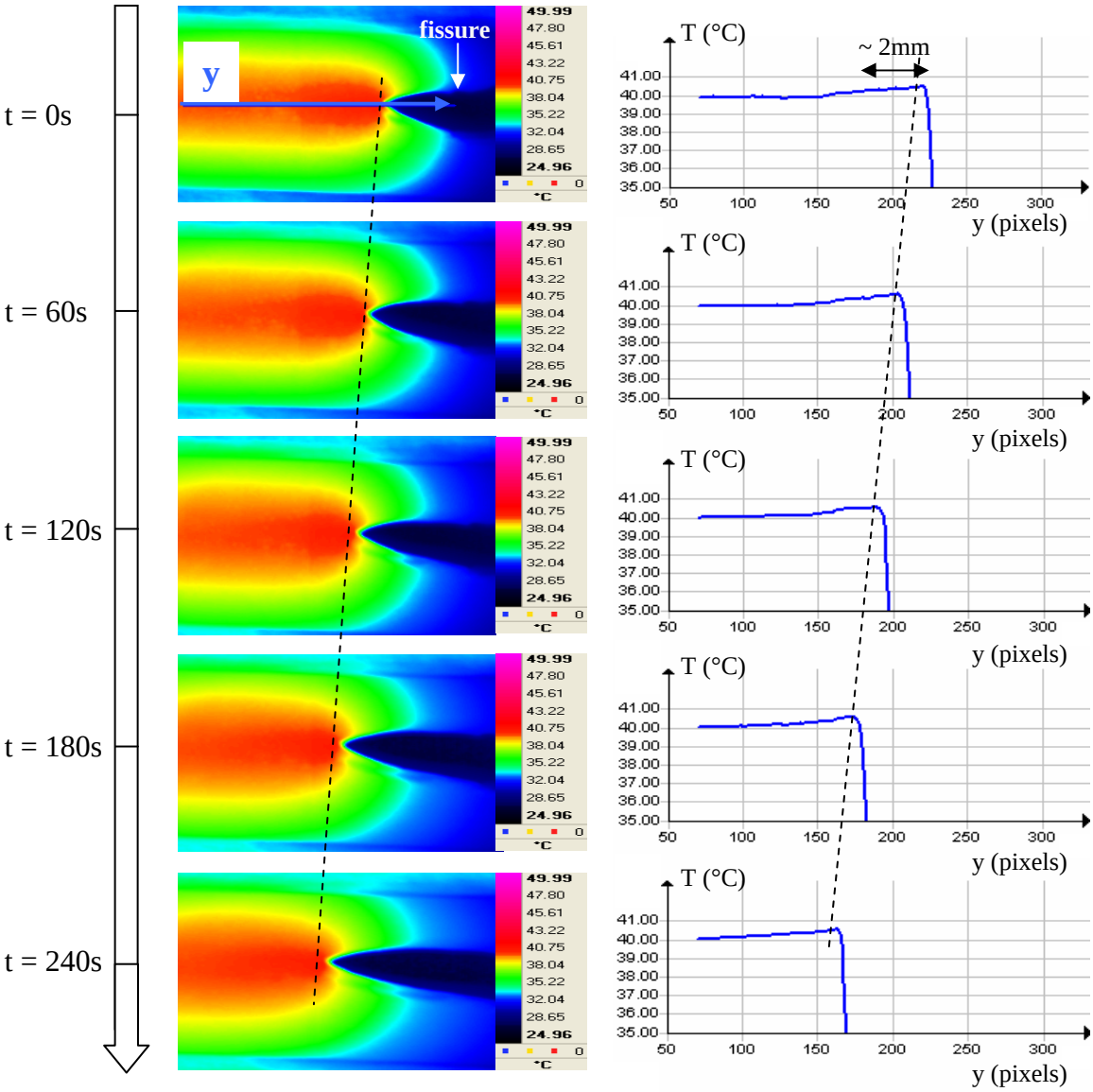


Figure 4-47. Suivi de la zone chaude en fond de fissure pour le mélange 20CB_19XL, à un niveau de $\mathcal{G}$ = 3000J/m² (d=3mm, ε =23%). Le temps entre chaque acquisition est de 1min.

Cette figure montre que la zone chaude garde un profil stable durant la traversée de l'entaille, ce qui se corrèle bien avec la propagation quasi-stationnaire de la pointe de fissure.

La même approche a été appliquée pour tous les mélanges et la même constatation peut être faite. Il est donc possible que les mécanismes se produisant dans la zone d'influence et les dimensions de la zone de rupture évoluent peu dans le temps lors des essais de fatigue. De plus, l'écart T_{FDF} - T_{bulk} peut être considéré comme une constante caractéristique de la propagation du champ thermique.

Il faut signaler que des essais en statique (ou par relaxation) sur des éprouvettes PS ont aussi été faits. Le Tableau 4-4 récapitule les paramètres qui ont été relevés.

Mélanges	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
ε nécessaire pour la propagation de fissure	30 %-46 %	50 % -77 %	77 %-92 %	27 %-38 %	27 %-38 %
$\mathcal{G}$ apparent (x 10^3 J/m²)	1,2-2,7	7,3-15,8	19-26	3,5-6,2	3,9-7
T_{FDF} (°C)	28,5	33	32,5 - 33	33	33
T_{FDF}-T_{bulk} (°C)	2	2 – 2,5	2	2	2 – 3

Tableau 4-4. Résumé des informations relatives aux essais faits en statique, pour tous les mélanges : la déformation ε nécessaire à la propagation de fissure, le $\mathcal{G}$ apparent, T_{FDF} et T_{FDF} - T_{bulk}.

Ce tableau montre que les températures T_{FDF} et les écarts T_{FDF} - T_{bulk}, lors de la propagation de fissure, sont les mêmes pour les mélanges chargés.

Les différences de température entre les essais en fatigue et ceux en statique sont liées aux différents échanges thermiques générés avec la fissure. Le test en statique fait intervenir uniquement la conduction pour diffuser la chaleur. Quant à la fatigue, à 10Hz, il y a de la conduction et un transfert thermique par courants convectifs. Mais, la répétition rapide d'un signal mécanique, responsable de la production de chaleur, domine sur les deux acteurs de la diffusion. Si nous avions choisi de travailler à 1Hz, la conduction aurait été beaucoup plus importante et la température maximale serait plus basse.

A RETENIR

Pour conclure sur cette partie, des mesures par thermographie Infrarouge ont pu être faites sur les éprouvettes PS et miniPS, homogènes et fissurées, de tous les mélanges. Les résultats obtenus ont montré que le taux de charge pilotait les vitesses de production/diffusion de chaleur, ainsi que la température maximale, T_{max}.

Dans le cas des échantillons fissurés, les zones chaudes se trouvent près de la pointe de fissure et la différence de T_{FDF} entre les mélanges peut aller de 5 à 15°C à iso-ε. De plus, dans un même matériau fissuré, T_{FDF} est supérieure de quelques degrés par rapport à T_{bulk}. Cet écart T_{FDF} - T_{bulk} se trouve être le plus prononcé pour les mélanges les plus réticulés.

Le suivi du champ thermique en fatigue a indiqué que la zone chaude restait stable lors de la propagation de la fissure et qu'elle conservait une longueur quasi-constante.

Il est important de retenir que, **étant donné la faible différence entre T_{FDF} et T_{bulk}** (au maximum 5°C)**, la température ne joue pas un rôle prédominant dans les mécanismes de rupture en fatigue dans le cadre de notre étude**. Elle peut, du moins, accentuer les propriétés de fluage du matériau. La température est avant tout **un indicateur** des niveaux de contrainte agissant dans le matériau. L'existence d'un écart T_{FDF} - T_{bulk} > 0 montre clairement la présence d'une zone d'influence en fond de fissure qui fait intervenir des contraintes importantes.

Les résultats expérimentaux, obtenus par thermographie IR, ont commencé à être confrontés à un calcul, par éléments finis, du champ thermique (Figure 4-48). Cette simulation, réalisée par D. Berghezan, se base sur le modèle de Kerchman et Shaw [37] impliquant les paramètres d'échange thermique : la conductivité du matériau, les coefficients d'échange naturel et forcé avec l'air, le coefficient d'échange avec les mors, ...

La distribution de température obtenue est qualitativement représentative de ce qui est observé avec la caméra IR. Les valeurs obtenues dépendent fortement du coefficient d'échange naturel avec l'air h en pointe de fissure (qui est influencé par les débattements de la fissure). En effet, pour un $h = 6.10^{-3}$ daN.mm^{-1}.s^{-1}.K^{-1}, généralement mesuré pour un matériau homogène, la température T_{FDF} calculée est plus élevée de 10-20°C que la valeur mesurée. En revanche, si on impose le 1/10ème de h, les valeurs de T_{FDF} se rejoignent entre le calcul et la mesure.

La difficulté dans l'aide à la modélisation du champ thermique près d'une entaille, est que certains des paramètres considérés sont difficiles à mesurer de par la localisation de la zone concernée. Celle-ci fait intervenir sa propre fréquence de sollicitation, sa propre amplitude de déplacement, des coefficients d'échange avec l'air très influençables, un terme de dissipation tan δ différent de celui du bulk, ... Il faut en plus ajouter l'effet 3D en pointe de fissure qui va accentuer l'échauffement de la matière dans cette zone.

La modélisation montre aussi que le taux de charge pilote la température maximale en fatigue et elle indique la localisation de la zone chaude en fond de fissure.

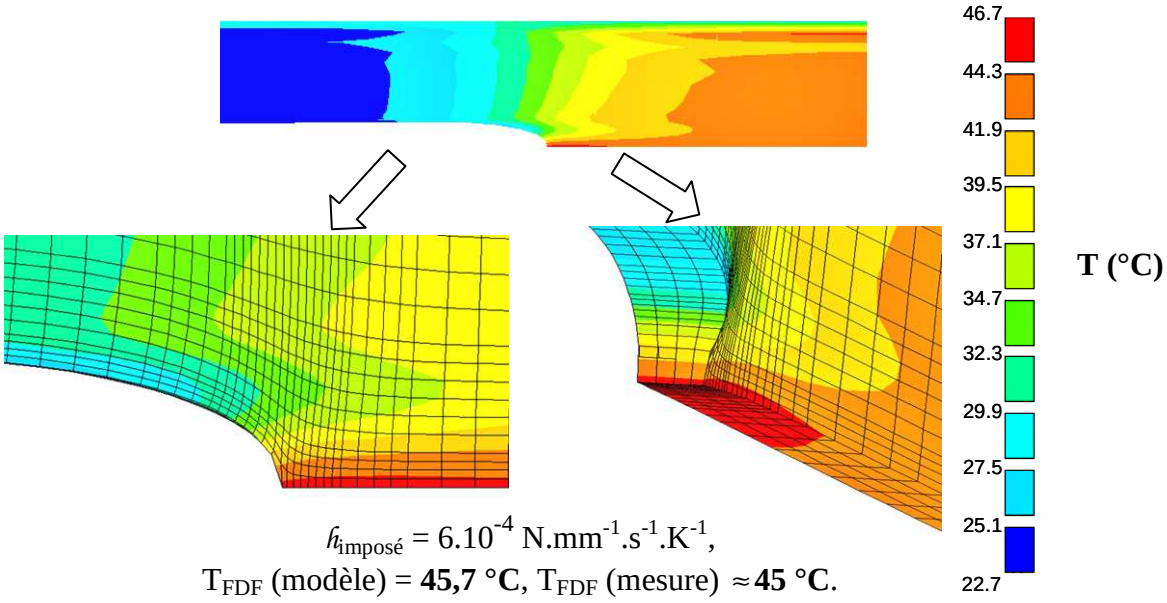


Figure 4-48. Distribution de la température, calculée par éléments finis, sur un quart d'éprouvette PS, dans le cas du mélange 20CB_8XL (d = 3mm, soit ε = 23%).

4.7 CONCLUSION

En fatigue, pour un $\mathcal{G}$ compris entre 500 et 5000 J/m², la fissure révèle certaines caractéristiques lors de sa propagation, en mode I, dans un élastomère vulcanisé :

- La fissure se propage suivant un régime quasi-stationnaire, et sa vitesse dc/dN s'exprime par une loi de puissance de $\mathcal{G}$ (loi de Paris) ou de ε.

- Le rayon de courbure en fond d'entaille augmente avec ε.

- L'échantillon voit son épaisseur réduite dans une zone proche du fond de fissure (effet 3D). Cet effet a une importance différente suivant les matériaux suggérant des variations de volume différentes dans cette zone.

- Une zone plus chaude de quelques degrés Celsius se trouve près de la pointe de fissure et reste stable lors de la propagation.

Les mélanges de l'étude montrent des résistances différentes à la fissuration en fatigue. Ceci, en accord avec le classement qui leur a été attribué au Chapitre 2 :

Les mélanges chargés très réticulés sont peu résistants à la fissuration en fatigue. La fissure les traversant a un aspect plutôt pointu et semble engendrer un effet 3D prononcé. L'écart T_{FDF}-T_{bulk} de ces mélanges est élevé à iso-ε (jusqu'à 5°C).

Les mélanges chargés peu réticulés sont très résistants à la fissuration en fatigue. D'aspect pointu, la fissure qui les traverse crée un effet 3D qui paraît moins prononcé que pour les autres mélanges. L'écart T_{FDF}-T_{bulk} est faible à iso-ε.

Le mélange 3CB_8XL est de loin le moins résistant en fatigue. La fissure a un aspect plutôt arrondi et induit un effet 3D qui semble très prononcé. A iso-ε, T_{FDF} et T_{FDF}-T_{bulk} sont basses.

Ces différences montrent l'impact important du taux de charge et de la densité pontale :

- Le taux de charge influe peu sur dc/dN au-delà d'un seuil, influe sur la courbure en fond de fissure et sur l'échauffement du matériau. Son impact sur l'effet 3D est moins évident. Il pilote l'échauffement de l'échantillon.

- La densité pontale révèle des différences très inattendues en terme de dc/dN (jusqu'à un facteur 100 !!) en fonction de $\mathcal{G}$ ou ε. Elle influe aussi sur l'écart T_{FDF}-T_{bulk} à iso-ε et sur l'effet 3D en fond de fissure.

Tous ces comportements annoncent la présence d'une zone d'influence en fond d'entaille, mais la caractérisation de celle-ci reste encore floue. Dans le prochain chapitre, une technique prometteuse, permettant de mieux décrire cette zone, sera présentée : la Corrélation d'Images.

Références bibliographiques : Chapitre 4

[1] Yeoh, O.H., *Fracture mechanics of bond failure in the "pure shear" test piece.* Rubber Chemistry and Technology, 2003. **76**(2): p. 483-494.

[2] Yeoh, O.H., *Analysis of deformation and fracture of 'pure shear' rubber testpiece.* Plastics Rubber and Composites, 2001. **30**(8): p. 389-397.

[3] Lake, G.J., Prog. Rubber Technol., 1983. **45**: p. 89.

[4] Lake, G.J. and A.G. Thomas, in *Natural rubber science and technology*, A.D. Roberts, Editor. 1988, Oxford University Press: Oxford England ; New York. p. 731-772.

[5] Williams, J.G., *Fracture mechanics of polymers*. Ellis Horwood series in engineering science. 1984, Chichester New York: E. Horwood ; Halsted Press. 302.

[6] Cho, K., et al., *Fatigue crack growth of elastomers in the swollen state.* Polymer, 2000. **41**(1): p. 179-183.

[7] Lake, G.J. and A.G. Thomas, *Strength*, in *Engineering with rubber : how to design rubber components*, A.N. Gent, Editor. 2001, Hanser: Munich ; Cincinnati. p. Chapter 5.

[8] Gent, A.N., G.L. Liu, and T. Sueyasu, *Effect of Temperature and Oxygen on the Strength of Elastomers.* Rubber Chemistry and Technology, 1991. **64**(1): p. 96-107.

[9] Lake, G.J., *Fatigue and Fracture of Elastomers.* Rubber Chemistry and Technology, 1995. **68**(3): p. 435-460.

[10] Mars, W.V. and A. Fatemi, *A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber.* International Journal of Fatigue, 2002. **24**(9): p. 949-961.

[11] Legorju-jago, K. and C. Bathias, *Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers.* International Journal of Fatigue, 2002. **24**(2-4): p. 85-92.

[12] Kaang, S., et al., *A test method to measure fatigue crack growth rate of rubbery materials.* Polymer Testing, 2006. **25**(3): p. 347-352.

[13] Rivlin, R.S. and A.G. Thomas, *Rupture of Rubber .I. Characteristic Energy for Tearing.* Journal of Polymer Science, 1953. **10**(3): p. 291-318.

[14] Giuliani, G.P., G. Medri, and A. Pirondi, *A Test to Evaluate Fatigue Crack Growth in Rubber Compounds under Mixed Mode Loading.* Tire Science and Technology, TSTCA, 2001. **29**(1): p. 44-55.

[15] Lake, G.J. and P.B. Lindley, *Mechanical Fatigue Limit for Rubber.* Journal of Applied Polymer Science, 1965. **9**(4): p. 1233-&.

[16] Busfield, J.J.C., A.G. Thomas, and M.F. Ngah. in *Constitutive Models for Rubber*. 1999. Rotterdam.

[17] Harbour, R.J., A. Fatemi, and W.V. Mars, *Fatigue crack growth of filled rubber under constant and variable amplitude loading conditions.* Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2007. **30**(7): p. 640-652.

[18] Paris, P.C., M.P. Gomez, and W.P. Anderson, *A rational analytic theory of fatigue.* The trend in Engineering, 1961. **13**: p. 9-14.

[19] Mars, W.V. and A. Fatemi, *Fatigue crack nucleation and growth in filled natural rubber.* Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2003. **26**(9): p. 779-789.

[20] Busfield, J.J.C., C.H.H. Ratsimba, and A.G. Thomas, in *Finite element analysis of elastomers*, D. Boast and V.A. Coveney, Editors. 1999, Professional Engineering Pub.: London. p. 235-250.

[21] Busfield, J.J.C., et al., *Contributions of time dependent and cyclic crack growth to the crack growth behavior of non strain-crystallizing elastomers.* Rubber Chemistry and Technology, 2002. **75**(4): p. 643-656.

[22] Persson, B.N.J., et al., *Crack propagation in rubber-like materials.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2005. **17**(44): p. R1071-R1142.

[23] Shih, C.F., *Relationships between the J-Integral and the Crack Opening Displacement for Stationary and Extending Cracks.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1981. **29**(4): p. 305-326.

[24] Key, P.L., *A Relation between Crack Surface Displacements and Strain Energy Release Rate.* International Journal of Fracture, 1969. **5**(4): p. 287-&.

[25] Recho, N., *Rupture par fissuration des structures*. 1995, Paris: Hermès. 1 vol. (XIII-363 p.).

[26] Li, J. and N. Recho, *Méthodes asymptotiques en mécanique de la rupture*. 2002, Paris: Hermès science publication Lavoisier. 1 vol. (262 p.).

[27] Goldstein, R.V. and E.I. Shifrin, *Integral equations of the elastic inclusion problem. Complete analytical solution of the elliptical inclusion problem.* Izv. RAN (Mechanics of Solids), 2004. **1**: p. 50-76.

[28] Hui, C.Y., et al., *Crack blunting and the strength of soft elastic solids.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2003. **459**(2034): p. 1489-1516.

[29] Doell, W., *Fracture Testing of Brittle Polymers*, in *Fracture of non-metallic materials : proceedings of the 5th Advanced Seminar on Fracture Mechanics, Joint Research Centre, Ispra, Italy, 14-18 October 1985, in collaboration with the European Group on Fracture*, K.P. Herrmann, L.H. Larsson, and E.G.o. Fracture., Editors. 1987, D. Reidel Pub. Co; Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by Kluwer Academic Publishers: Dordrecht; Boston Norwell, MA. p. 257-290.

[30] Kalthoff, J.F., in *Application of fracture mechanics to materials and structures : proceedings of the International Conference on Application of Fracture Mechanics to Materials and Structures, held at the Hotel Kolpinghaus, Freiburg, F.R.G., June 20-24, 1983*, G.C. Sih, E. Sommer, and W. Dahl, Editors. 1984, M. Nijhoff; Distributors for the U.S. and Canada by Kluwer Boston: The Hague; Boston Hingham, MA. p. 107.

[31] Anderson, T.L., *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. 3rd ed. 2005, Boca Raton, FL: Taylor & Francis. 621.

[32] Pajani, D., *Mesure par thermographie infrarouge*. 1989, Le Plessis Robinson: ADD Ed. 1 vol. (418 p.).

[33] Gaussorgues, G., *La thermographie infrarouge : Principes, Technologies, Applications*. 1999, Paris Londres New York: Ed. Tec & doc. 1 vol. (XIV-587 p.-[16] p. de pl. en coul.).

[34] Boué, C. and D. Fournier, *Cost-effective infrared thermography protocol for 40 µm spatial resolution quantitative microelectronic imaging.* Infrared Physics & Technology, 2006. **48**(2): p. 122-129.

[35] Andre, S., et al., *In situ mechanical characterization of polymers with the association of three optical techniques.* Applied Physics Letters, 2007. **91**(7).

[36] Yamauchi, T., *Observation of polymer film drawing by use of thermography: An introductory investigation on the thermodynamics.* Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(4): p. 2895-2900.

[37] Kerchman, V. and C. Shaw, *Experimental study and finite element simulation of heat build-up in rubber compounds with application to fracture.* Rubber Chemistry and Technology, 2003. **76**(2): p. 386-405.

Chapitre 5. Mesure du champ de déplacement en tête de fissure par Corrélation d'Images

---

Nous avons décrit les outils macroscopiques utilisés pour caractériser expérimentalement la fissuration de nos mélanges (Chapitre 4). Il existe une autre technique qui permet non seulement de travailler à différentes échelles, mais aussi d'étudier les champs de déformation à proximité de la fissure. Il s'agit de la Corrélation d'Images Numériques (CIN). L'étude de ces champs est très importante (Chapitre 3) car elle pourrait montrer l'existence ou non d'une zone de process en fond de fissure dans le cas des élastomères chargés.

Cet outil multi-échelles tient une place à part dans ce manuscrit parce que sa méthode de traitement des champs de déformation, définie sur une base élément fini, est originale, et il peut mesurer des grandes déformations.

La démarche sera de montrer en quoi cet outil de mesure est le plus approprié pour les caoutchoucs, d'expliquer son principe, et de comparer les champs obtenus pour les échantillons fissurés de nos mélanges.

5.1 HISTORIQUE ET PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Il paraît d'abord intéressant de décrire l'évolution historique de la Corrélation d'Images à partir des données de la littérature. Cela permettra de mieux comprendre son principe de fonctionnement.

5.1.1 Développement de la technique au fil des années

La première étude basée sur la mesure de la déformation de matériaux par acquisition d'images fut proposée par Peters et Ranson [1] en 1982. Le principe était de remonter au champ de déplacement à partir de mesures ultrasonores faites sur un matériau soumis à un chargement biaxial. En utilisant l'image « ultrasonore » du matériau avant déformation (**image de référence**) et celle après déformation (**image déformée**), les auteurs ont proposé une méthode suggérant la comparaison de petites régions (ou **sous-régions**) composant les images. La comparaison pouvait se faire en localisant la position de chacune des sous–régions après déformation. Elle permettait alors de mesurer le déplacement d'un champ de points.

En 1983, Sutton et al. [2] ont développé des algorithmes suivant la même approche. Ils ont amélioré la démarche en utilisant des images obtenues par des méthodes optiques [3-6], ceci pour montrer que cette approche, connue aujourd'hui sous le nom de Corrélation d'Images Numériques 2D (CIN-2D), était faisable lorsque l'on utilisait des images optiques.

Au début des années 90, une étape importante dans le développement de la corrélation d'images fut l'utilisation de la Transformée de Fourier discrète (Fast Fourier Transform FFT), par Chen et al. [7] (1993). La FFT permettait entre autres de déterminer la fonction d'intercorrélation entre les signaux de deux images avant et après déformation pour ainsi remonter au champ de déplacement. Son emploi s'est révélé particulièrement utile lorsque les déformations planes à mesurer étaient petites.

En 2001, une autre grande étape fut l'utilisation de la corrélation d'images pour analyser les grandes déformations [8-10]. En effet, cette analyse, basée sur une approche multi-échelles, permit d'augmenter le déplacement maximum détectable par rapport aux autres techniques de corrélation. La Figure 5-1 est un exemple du type de traitement effectué par les logiciels actuels (la grille bleue est le maillage initial ; la grille rouge est le maillage déformé, identifié grâce à l'algorithme de corrélation).

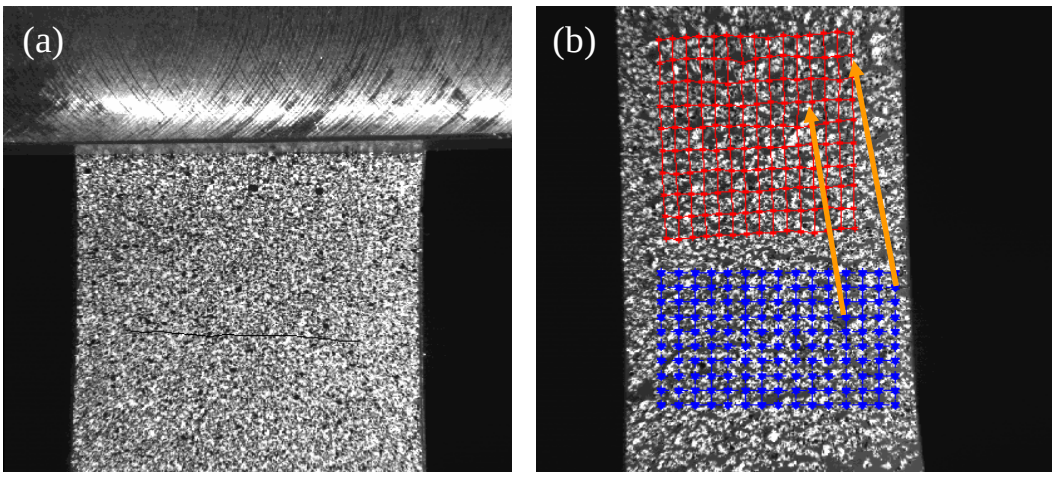


Figure 5-1. Identification de zones après traction uniaxiale du SMACTANE^{TM} (élastomère à fort pouvoir amortissant). Une peinture blanche, déposée à la surface, forme le mouchetis. (a). Image de référence, (b). Image déformée. Outil de corrélation : Correli^{LMT}[8].

De nos jours, cette technique est développée dans de nombreux domaines pour différents matériaux : les métaux [11, 12], le verre [13], les polymères [10, 14], la pierre [15], la laine de verre [16], la peinture [17], le bois [18-20], … D'autre part, plusieurs logiciels de corrélation d'images sont proposés dans le commerce comme ARAMIS ou VIC-2D, mais aussi développés dans les laboratoires de recherche : Correla-LMS, CorrelManuV-LMS (Polytechnique) ou Correli^{LMT} (ENS-CACHAN).

De par les progrès de développement de cette technique et les multiples possibilités d'applications, la corrélation d'images s'avère être un outil à fort potentiel. En rapport avec notre étude, on peut se demander si cette technique a déjà été utilisée dans le domaine de la fracture et pour quel type de matériau.

5.1.2 Application dans le cas de matériaux fissurés

Les recherches utilisant la CIN-2D en mécanique de la rupture ont commencé dans les années 80 et continuent encore de nos jours [21, 22]. La liste qui suit regroupe les grandes étapes de ces recherches :

- En 1987, McNeill et al. [23] ont démontré que les mesures de CIN-2D permettaient d'estimer le facteur d'intensité de contrainte.

- En 1992, Sutton et al. [24] ont utilisé les mesures de la zone plastique locale en pointe de fissure pour estimer la zone affectée par « des effets tridimensionnels ».

- En 1994, Dawicke et Sutton [25] ont proposé une mesure du déplacement d'ouverture d'une fissure ou COD (« Crack Opening Displacement ») dans un alliage en aluminium avec la technique CIN-2D.

- En 1994-1995, Han et al. [26, 27] ont développé un système optique à fort grossissement pour mesurer des déformations en pointe de fissure sous un chargement en mode I. L'analyse a été faite principalement sur des aciers.

Les précédentes études mentionnées ont fait intervenir la CIN-2D mais il est aussi possible, lorsque l'on dispose d'un matériau ayant un **mouchetis** (**motif aléatoire**) adéquat, de faire des observations en 3D comme dans l'exemple de la Figure 5-2 [28,29]. Le matériau considéré est une fonte à graphite sphéroïdal (les nodules ont une taille de 50µm). Il a été possible, par tomographie RX, d'obtenir les images 3D du matériau fissuré avant et après la déformation de la structure et de déduire, par CIN-3D, la carte des déplacements près d'une fissure (les nodules de graphite ayant un fort contraste RX par rapport à la matrice jouent le rôle de mouchetis). Des profils de facteurs d'intensité de contraintes [29] et des champs d'ouverture de fissure [28] ont ainsi été mesurés.

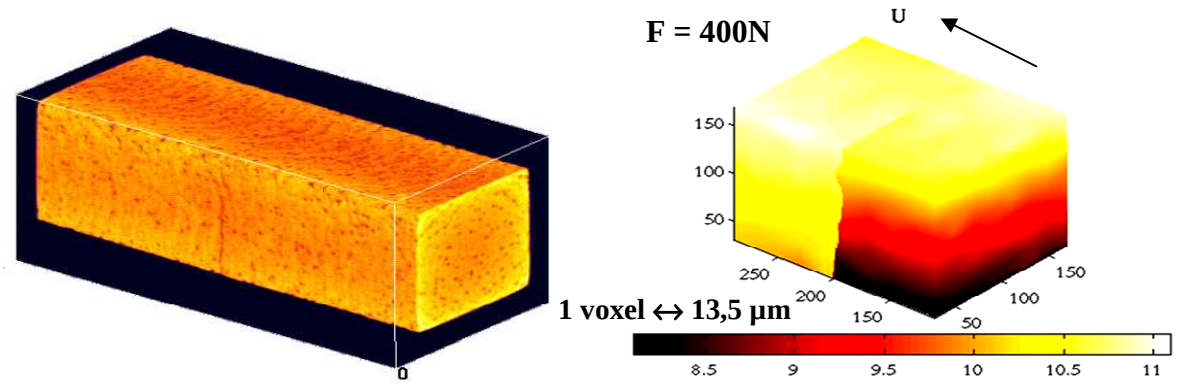


Figure 5-2. Détection d'une fissure et mesure du champ de déplacement U (représenté en unité voxel=pixel en 3D) suivant l'axe perpendiculaire à la fissure [28].

De nombreuses mesures de déplacements peuvent donc être faites dans le cas où le marqueur utilisé est adéquat et où les images étudiées (images de référence et déformées) sont obtenues à des niveaux de déplacement raisonnables.

Mise à part la CIN, il existe d'autres techniques de mesure de champ de déplacement local dont le principe peut être intéressant à mentionner.

5.1.3 Comparaison avec d'autres techniques de mesure de champs

Nous allons maintenant décrire le principe de mesure d'autres techniques intéressantes et expliquer pourquoi le choix de la corrélation d'image est plus judicieux dans le cas de notre étude :

5.1.3.1 Autres techniques de mesure

- La photoélasticité : Développée en 1930 par Coker et Filon [30], cette technique est basée sur le phénomène de biréfringence provoqué par des matériaux soumis à un certain effort. Elle permet d'obtenir, en tout point d'une surface d'un échantillon, les directions principales des contraintes et la valeur de la contrainte maximale (Figure 5-3). Ce procédé a d'ailleurs été utilisé par Andrews et Knauss (Chapitre 3). La mesure n'est possible qu'en présence de matériaux photoélastiques, ce qui restreint la technique à l'utilisation de modèles réalisés en résine ou de pièces recouvertes d'un film photoélastique. Les échelles balayées sont de 1-10 cm. La définition des franges, et donc la résolution de la mesure, dépend en partie de la résolution des caméras. La précision du système est affectée par la linéarité (erreur observée entre 1 et 2,5%) et l'erreur de numérisation (moins de 0,5%).

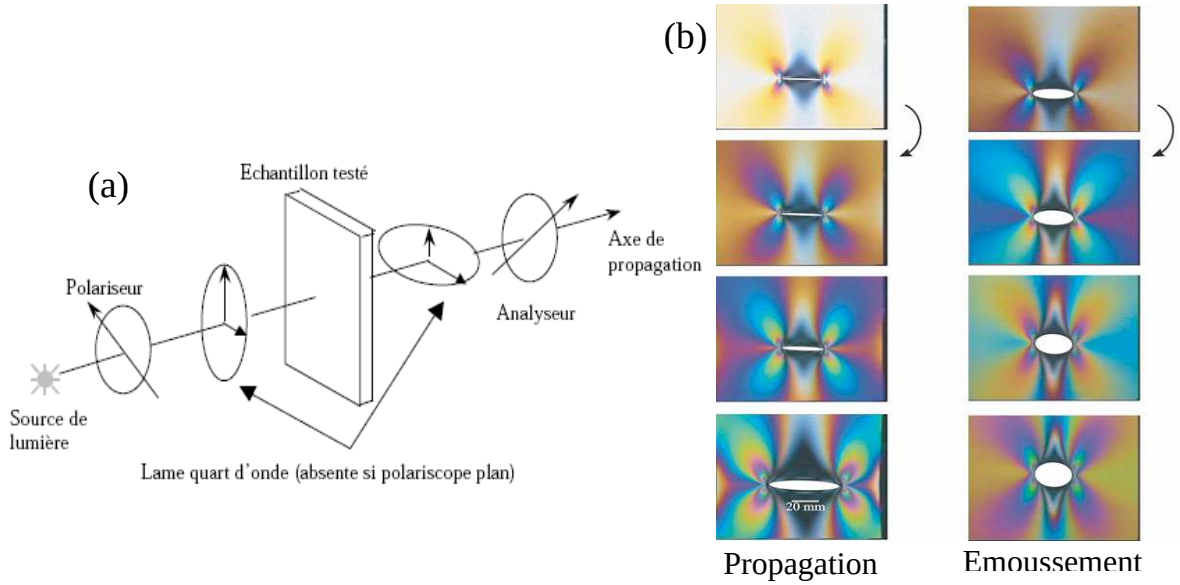


Figure 5-3. (a). Principe d'un polariscope [31], (b). Images de films élastomères photoélastiques ayant un trou elliptique [32]. Mise en évidence des champs de contraintes.

- La méthode de la grille : Technique de mesure de champ cinématique qui analyse le déplacement d'une grille régulière déposée sur une portion plane de l'objet à étudier. On considère que la grille est solidaire de la structure et qu'elle suit les déplacements et déformations de cette dernière. La résolution minimum de cette méthode est de l'ordre de 0,5µm. Cette technique permet donc de travailler à des échelles plus locales, mais elle

demande la mise en place d'une grille plus fine, ce qui peut être très laborieux. De plus, la finesse de la grille influe sur la résolution de la mesure.

- L'interférométrie de speckle : Le principe de cette technique consiste à déformer en traction l'échantillon et à éclairer sa surface par une lumière cohérente à l'aide d'un laser. A cause de l'imperfection de l'état de surface de l'objet, les rayons de la lumière cohérente vont interférer entre eux. On peut alors observer des variations spatiales d'intensité lumineuse à la surface de l'éprouvette, appelées «speckle ». La différence de phase $\Delta\phi$ est reliée au déplacement par :

$$\Delta\phi(r) = \frac{4\pi}{\lambda} u_x(r) \sin\alpha \qquad \textbf{Eq. 5-1}$$

où λ est la longueur d'onde, $u_x(r)$ est le déplacement suivant l'axe x de traction, en chaque point à la surface de l'objet, et α est l'angle d'incidence du faisceau laser pour chaque point de la surface. L'incertitude de la mesure de phase est entre 1/1000ème et 1/10ème de frange. Cette technique est plus robuste que les autres méthodes d'interférométrie et permet de travailler à des échelles de 10µm/pixel, mais elle est délicate à mettre en œuvre (à cause du réglage du faisceau laser), coûteuse, et très sensible aux déplacements.

- Le moiré interférométrique : Cette technique utilise le phénomène d'interférence entre deux faisceaux diffractés par un réseau de diffraction (généralement une grille) collé à la surface de l'objet. La variation de la phase des franges d'interférence entre l'état initial et l'état déformé a la même expression que pour l'interférométrie de speckle (**Eq. 5-1**). Les performances de cette technique sont adaptées pour l'analyse de très petites déformations. Cependant, à cause du bruit rémanent présent dans les champs de déplacements, la détermination des déformations expérimentales peut poser de nombreux problèmes. Enfin, comme l'interférométrie de speckle, la mise en œuvre de cette technique est délicate.

La liste des techniques de mesure de champs ne sera pas détaillée davantage. Il s'agit juste de mentionner les méthodes les plus employées et de confronter leurs avantages/inconvénients à ceux de la Corrélation d'Images.

5.1.3.2 Avantages/inconvénients de la corrélation d'images numériques

Le principe de base de la CIN est de comparer deux images (l'une de référence et l'autre déformée) par les changements de texture de la surface de l'objet, lors de sa déformation, pour ainsi déduire les déplacements locaux. Pour ce faire, il suffit de déposer un mouchetis (motif aléatoire) qui puisse suffisamment bien contraster avec la surface et qui permette d'acquérir des images nettes avant et après déformation (exemple de la Figure 5-4).

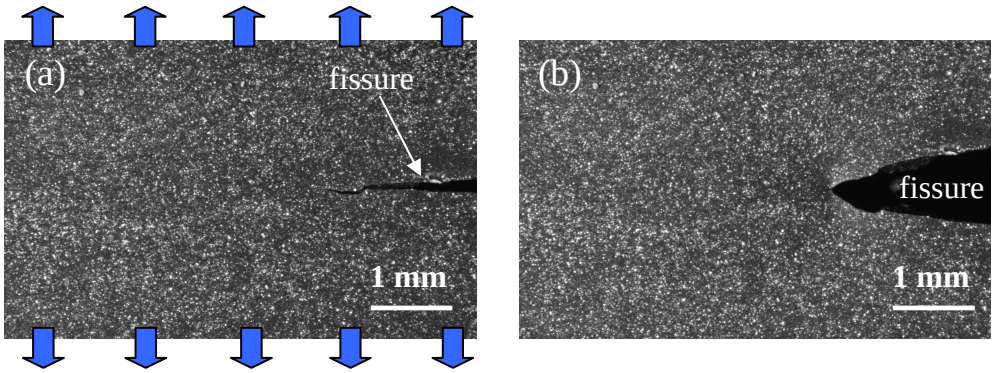


Figure 5-4. Images prises à la surface d'un élastomère fissuré : (a). Image de référence, (b). Image déformée.

L'algorithme de corrélation va utiliser le mouchetis pour définir des sous-régions ayant leur propre niveau de gris qui seront ensuite identifiées après déformation. La précision de la méthode est de l'ordre de 2/100 pixel et le minimum de déplacement détectable est de l'ordre de 1/100 pixel. Pour un champ de déformation homogène, il a été trouvé que la précision sur les mesures de déformation était de l'ordre de 10^{-4} [33] (voire 10^{-3} pour les petites fenêtres d'observation).

Nous pouvons énumérer les avantages de cette technique :

Le temps de traitement par corrélation d'image est rapide ; la résolution spatiale ne dépend que de la configuration de l'algorithme de corrélation ; la préparation de la surface n'est pas toujours nécessaire (la surface peut comporter un motif aléatoire naturel) ; les algorithmes d'interpolation permettent d'aboutir à une précision sub-pixel ; cette technique demande l'utilisation de peu de matériel optique (caméra CCD + macro-objectif ou binoculaire).

Mais, la CIN comporte quelques inconvénients pouvant augmenter l'erreur de mesure :

La surface des objets peut demander une préparation plus ou moins complexe suivant le matériau et l'échelle étudiés ; le mauvais alignement de l'échantillon avec la caméra peut induire des erreurs de mesure importantes (l'utilisateur doit donc être très attentif lors de la préparation de l'expérience) ; le nombre de points traités est limité par la taille du capteur de la caméra CCD. Pour une même taille de région étudiée, plus la résolution de l'image sera importante, plus le temps de traitement sera grand, ce qui peut être significatif lorsque l'on souhaite acquérir des informations précises sur une zone très localisée.

Suite à la présentation des différentes techniques de mesure de champ de déplacement, nous pouvons confronter leurs performances dans la perspective d'étudier des élastomères fissurés. Les avantages/inconvénients des techniques mentionnées ont été regroupés dans le Tableau 5-1 (inspiré du récapitulatif fait dans la thèse de Triconnet [34]). Les « + » (ou « - ») indiquent que l'élément désigné est généralement un point fort (respectivement, un point faible) de la technique concernée, pour une étude possible d'élastomères fissurés.

Technique de mesure de champ	**Méthode de la grille**	**Photo-élasticité**	**Interférométrie de speckle**	**moiré interférométrique**	**Corrélation d'Images Numériques**
Résolution	+	-	++	++	+
Résolution spatiale	+	--	+	++	+
Installation du système optique	+	+	-	-	+
Préparation de la surface de l'objet	--	--	+	+	+
Travail à différentes échelles	-	-	-	-	+
Mesure des grandes déformations	-	+	-	-	++
Mesure de déplacements dans une zone localisée	-	+	+	+	+

Tableau 5-1. Récapitulatif des points forts et points faibles des différentes techniques de mesure de champs (+ : point fort, - : point faible) par rapport à une étude d'élastomères chargés fissurés.

Au vu des nombreux critères exigés et en examinant les performances des différentes techniques de mesure de champs, il paraît clair que la corrélation d'images est la plus pertinente dans le cadre de notre étude, que ce soit pour des questions pratiques, d'échelle de mesure, ou de résolution en déformation.

Après ce comparatif, une description plus détaillée du principe de la corrélation d'images s'impose. Ce sera l'occasion de présenter **l'outil de corrélation utilisé pour l'étude, CORRELI^{LMT}**.

5.1.4 Principe de la corrélation d'images numériques (CIN)

La corrélation d'images numériques bi-dimensionnelle a pour principe de reconstruire un champ de déplacement se produisant à la surface d'un matériau sollicité durant un essai mécanique ou de dilatation thermique. La surface observée doit être plane et préalablement recouverte d'une poudre afin de créer une texture aléatoire. Durant l'essai, l'éprouvette est photographiée à plusieurs reprises grâce à un appareil photo numérique muni d'un capteur CCD. Chaque image, correspondant à un état déformé de l'éprouvette, permet de reconstruire le champ de déplacements qui s'est produit au cours de l'essai.

Cette reconstruction est basée sur le déplacement d'imagettes (appelées également « zones d'étude » ou Zone of Interest : ZOI) entre un état de référence et un état déformé (Figure 5-5). L'analyse est principalement basée sur la variation du niveau de gris dans les zones d'étude. En effet, du fait de la texture aléatoire de la surface observée, un niveau de gris différent est associé à chaque pixel. Ceci permet de définir un signal bidimensionnel sur l'ensemble des zones d'étude.

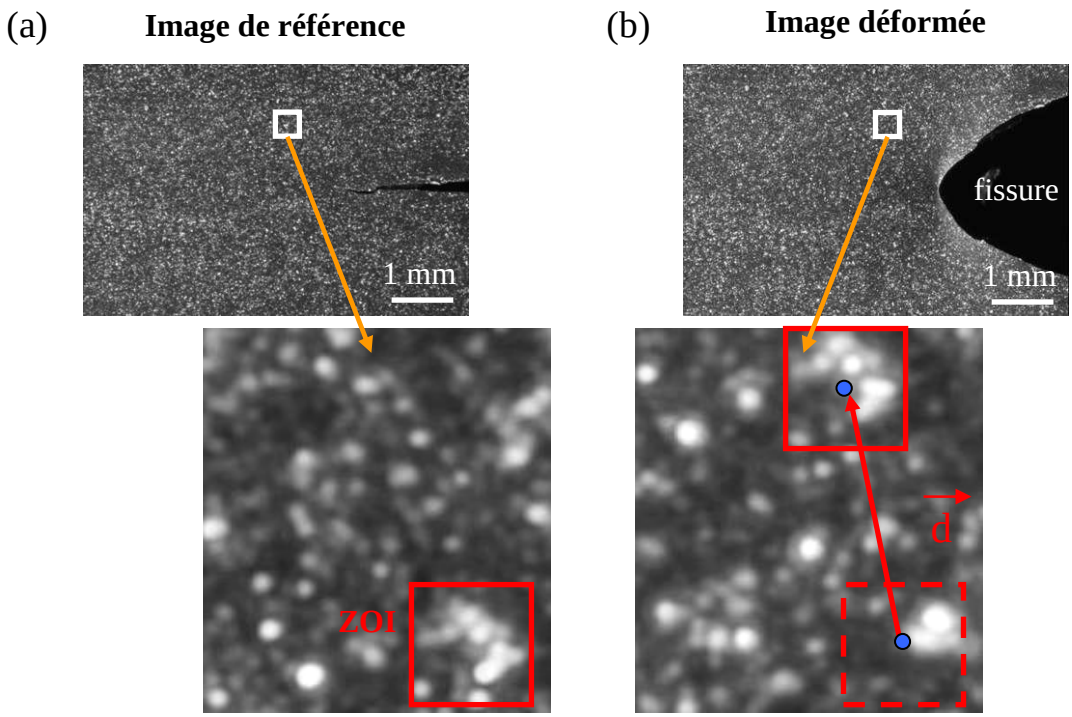


Figure 5-5. Zone d'intérêt, ZOI sur une image de référence et une image déformée (Exemple pris dans le cas d'un échantillon élastomère PS fissuré déformé de 27%).

Un déplacement d'une zone d'étude se traduit par un décalage du signal bidimensionnel qui peut être retrouvé par la méthode d'intercorrélation.

La description qui suit sera brève. Les lecteurs souhaitant en savoir plus peuvent se référer aux publications de Hild, Roux et Bergonnier.

5.1.4.1 Principe du logiciel CORRELI

Dans le cadre de l'étude, nous avons utilisé le logiciel CORRELI^{LMT}[8], développé au Laboratoire de Mécanique et Technologie (LMT) de Cachan.

Pour déterminer le champ de déplacement d'une image déformée par rapport à une image de référence, le sous-domaine carré de l'image (ZOI, de taille 2n, n étant un entier naturel) est utilisé. Cette ZOI fait partie d'une région globale prédéfinie par l'utilisateur et appelée Région d'intérêt (Region Of Interest : ROI)

La procédure de corrélation d'images consiste à retrouver la correspondance d'une ZOI entre deux images prises à des instants différents (voir Figure 5-6). Le déplacement d'une ZOI par rapport à celle de l'image de référence correspond à un décalage de l'intensité du signal numérisé par la caméra CCD.

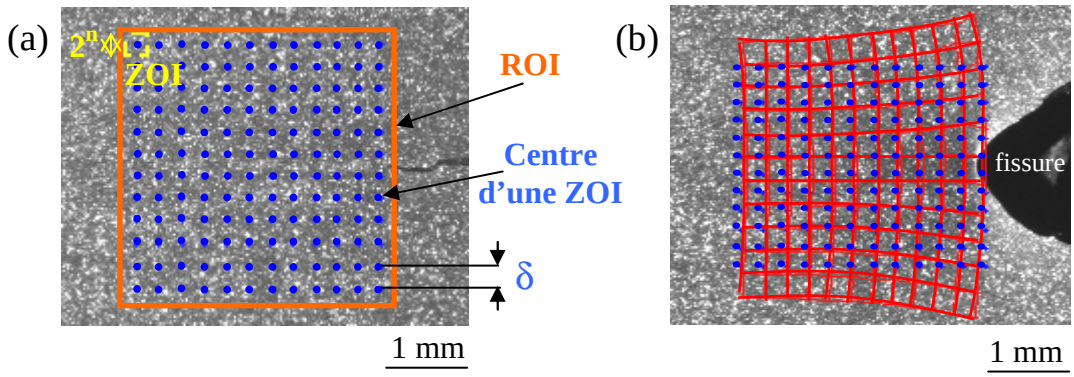


Figure 5-6. Présentation des éléments définis par CORRELI. (a). Représentation de la ROI définie avant le traitement, ainsi que des ZOI qui la composent (les points bleus sont le centre des ZOI), (b). Représentation en rouge du maillage déformé. Traitement fait sur une éprouvette PS déformée de 27%.

Comme il est montré dans la Figure 5-6 (a), l'utilisateur définit entre autres le contour de la ROI, la taille de la ZOI = 2^n x 2^n pixels, qui est obligatoirement de forme carré (par la suite, la taille de la ZOI sera caractérisée par l'entier n), et le décalage entre les centres de deux ZOIs consécutives, δ. Le logiciel peut ainsi décomposer la ROI par un maillage dont les nœuds sont les centres de chaque ZOI et les côtés sont de longueur δ. Après l'identification, par l'algorithme de corrélation, de chaque ZOI après déformation, le logiciel peut représenter le maillage déformé (Figure 5-6 (b)).

Comme il a été dit précédemment, le décalage du signal bidimensionnel, représentant le déplacement, est déterminé par la méthode d'intercorrélation qu'il est intéressant de décrire pour comprendre ce qui fait de CORRELI^{LMT} un outil de traitement rapide.

5.1.4.2 Intercorrélation d'un signal continu

Pour repérer le décalage entre l'image de référence et l'image déformée, on peut définir le signal auquel ils correspondent, à savoir f(**x**), pour l'image de référence, et g(**x**), pour l'image déformée, qui sont liés par :

$$g(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x} + \mathbf{u}) + b(\mathbf{x}) \qquad \textbf{Eq. 5-2}$$

où **u** est la valeur du déplacement inconnu et b est un bruit aléatoire.

La valeur du déplacement **u** est calculée en minimisant la norme de la différence des deux signaux par rapport à un déplacement global **U** :

$$\min_{U} \| g - f(. - \mathbf{U}) \|^2 \qquad \textbf{Eq. 5-3}$$

La norme $\| f \|^2$ étant définie par : $\| f \|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |f(x,y)|^2 dxdy$, la minimisation revient à maximiser la fonction de corrélation h(**U**) définie par :

$$h(\mathbf{U}) = (g \circ f)(\mathbf{U}) = \int g(\mathbf{x}) f(\mathbf{x} - \mathbf{U}) d\mathbf{x} \qquad \textbf{Eq. 5-4}$$

Cette fonction de corrélation, symbolisée par $\circ$ représente l'intercorrélation entre f et g.

Pour des signaux complexes, la détermination du maximum d'intercorrélation peut être longue et difficile. Le fait de travailler dans l'espace de Fourier permet de gagner beaucoup de temps. De plus, la méthode de corrélation reconstruit le champ de déplacements à partir d'images numériques dont les informations sont stockées dans des matrices. Les signaux traités sont donc des signaux discrets définis sur chaque zone d'étude associant à chaque pixel un niveau de gris. L'utilisation de la transformée de Fourier Rapide (Fast Fourier Transform : FFT) est dans ce cas recommandée : si on considère un signal f discret à N points $f_m = f(x_0 + m\Delta x)$, avec m=0,1,… N-1,

$$\mathrm{FFT}[f_k] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} f_m \exp(-2\pi jmk / N) \qquad \textbf{Eq. 5-5}$$

D'une manière générale, en partant de cette définition de la FFT, l'expression de l'intercorrélation entre les signaux f et g est la suivante :

$$g \circ f = 2^n \, \mathrm{FFT}^{-1}\left[\mathrm{FFT}[g] \, \overline{\mathrm{FFT}[f]}\right] \qquad \textbf{Eq. 5-6}$$

où $\overline{\mathrm{FFT}[f]}$ est le complexe conjugué de $\mathrm{FFT}[f]$ et n est un entier définissant la taille de la ZOI (2^n x 2^n pixels).

Le logiciel CORRELI^{LMT}, par rapport aux autres programmes de corrélation d'images numériques, a la particularité d'effectuer les traitements dans l'espace de Fourier (avec transformée de Fourier rapide) ce qui en fait un outil d'une grande rapidité.

5.1.4.3 Mesure du champ de déformation

A partir du champ de déplacement reconstruit, il est possible de déduire le champ de déformation. Ces mesures sont construites en utilisant le tenseur gradient des déformations **F** reliant un vecteur infinitésimal dx_0, dans l'espace des configurations de référence (Ω_0) au vecteur dx, dans l'espace des configurations déformé (Ω) :

$$\mathbf{dx} = \mathbf{F}\ \mathbf{dx_0} \qquad \textbf{Eq. 5-7}$$

de sorte que le tenseur **F** peut être relié au gradient des déplacements $\nabla\mathbf{u}$ par :

$$\mathbf{F} = \mathbf{1} + \nabla\mathbf{u} \qquad \textbf{Eq. 5-8}$$

où $\mathbf{1}$ est le tenseur unité du second ordre. Pour des mesures lagrangiennes, elles peuvent être exprimées en utilisant le tenseur des déformations $\mathbf{E}_m$ [35] :

$$\mathbf{E}_m = \begin{cases} \dfrac{1}{2m}(\mathbf{C}^m - \mathbf{1}) & \text{quand} \quad m \neq 0 \\ \dfrac{1}{2}\ln(\mathbf{C}) & \text{quand} \quad m \to 0^+ \end{cases} \qquad \textbf{Eq. 5-9}$$

où $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T\mathbf{F}$ est le tenseur des déformations de Cauchy-Green droit (le « ^{T} » correspond à l'opérateur Transposé). Lorsque m = 1, le tenseur des déformations de Green-Lagrange est obtenu. Pour m = 1/2, il s'agit du tenseur des déformations nominales (ou de Cauchy-Biot) et il atteint $\Delta L/L_0 = (L-L_0)/L_0$ (L_0, la longueur initiale de l'objet, L, sa longueur après déformation). Le cas où $m \to 0^+$ correspond au tenseur des déformations logarithmiques (ou de Hencky).

Par définition, toutes ces déformations valent 0 pour une translation rigide (pour $\mathbf{F} = \mathbf{1}$ et $\mathbf{C} = \mathbf{1}$) ou pour une rotation rigide (pour $\mathbf{F} = \mathbf{R}$, un tenseur orthogonal, et $\mathbf{C} = \mathbf{1}$).

Quand l'amplitude des mouvements de l'objet est aussi petite que le gradient des déformations, toutes les mesures convergent vers le terme classique du tenseur des déformations infinitésimales $\boldsymbol{\varepsilon}$ défini par :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T}{2} \qquad \textbf{Eq. 5-10}$$

Mis à part le calcul de la fonction d'intercorrélation dans l'espace de Fourier (pour reconstruire le champ de déplacement et, par la suite, le champ de déformation), l'autre particularité de Correli est d'utiliser un algorithme multi-échelles. Cet algorithme, consistant à appliquer plusieurs itérations de corrélation à différentes échelles, permet d'affiner la détermination du déplacement. L'algorithme multi-échelles et la méthode d'estimation de l'erreur par Correli sont décrits en annexe 3.

5.1.4.4 Différentes versions de CORRELI^{LMT} : Correli-Q1 et Correli-Q4

Au début de l'étude, nous avons eu l'opportunité d'utiliser la 1ère version de CORRELI^{LMT}, connue sous le nom de Correli-Q1, qui suit le protocole de traitement précédemment décrit. L'utilisation de cette version a permis de faire des essais préliminaires sur des échantillons de caoutchouc fissuré, d'avoir une première vision du champ de déplacement en tête de fissure et d'avoir une première idée de l'incertitude de mesure. Cependant, l'inconvénient de cet algorithme de corrélation est que les ZOIs définies lors du traitement sont utilisées indépendamment de leurs voisines. La présence d'un artefact sur l'image peut très vite se faire ressentir et on peut parfois trouver des valeurs du déplacement aberrantes à un endroit de l'image où le déplacement est homogène. En d'autres termes, l'absence de loi de continuité entre les ZOIs peut être une gêne suivant le type d'essai mécanique effectué. Cette version nous a tout de même permis d'améliorer la méthode de dépôt du mouchetis qui n'était pas optimale et de vérifier que les échantillons étaient bien serrés par les mors.

En fin d'année 2007, il nous a été possible, d'utiliser Correli-Q4 [36, 37], qui avait été développée en 2005. Cette nouvelle version a été choisie car, comparée à Correli-Q1, elle a une meilleure résolution pour une incertitude fixée et, inversement, elle a une meilleure incertitude pour une résolution spatiale fixée. En effet, si nous représentions l'incertitude de déplacement en fonction de la taille de la ZOI, nous obtiendrions, pour les deux approches, des courbes ayant la forme [16] :

$$\log \sigma_u = A + \alpha \log l_{ZOI} \qquad \textbf{Eq. 5-11}$$

où σ_u est l'incertitude de déplacement, l_{ZOI} est la taille de la zone d'étude, A et α sont des constantes. Cette représentation est révélatrice de la performance de Correli.

Dans le cas de la version Correli-Q1, $\alpha \approx -1$. Pour ce qui est de la nouvelle approche, Correli-Q4 (Quadrilatère à 4 nœuds), $\alpha \approx -2$, ce qui montre une plus grande précision avec cette dernière. Cette amélioration est indispensable pour avoir une bonne précision sur la mesure du déplacement d'une zone très localisée en tête de fissure.

Les analyses, qui seront décrites par la suite, ont été faites au moyen de l'algorithme Correli-Q4.

Il ne sera pas nécessaire de détailler tout l'algorithme puisque cette version reprend une bonne partie du traitement que nous avons décrit. L'approche de Correli-Q4 consiste à décrire les déplacements par des fonctions de forme de type bilinéaire à 4 nœuds (le maillage est constitué de quadrangles avec les fonctions de forme : $(1 - x).(1 - y)$, $x(1 - y)$, $(1 - x)y$ et xy), i.e. Q4, appliquées en simulation par éléments finis. **Le maillage Correli dispose donc d'une base éléments finis Q4 et peut être comparé à un maillage de même base calculé suivant la loi de comportement du matériau considéré.**

Après avoir décrit l'historique d'évolution de la technique de corrélation d'images numériques et présenté le principe du logiciel CORRELI^{LMT}, ainsi que ses différentes versions, nous pouvons décrire le protocole expérimental utilisé dans l'étude des élastomères chargés.

5.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le déroulement des étapes expérimentales est résumé dans la Figure 5-7. La technique de corrélation d'images nécessite peu de matériel, mais elle demande une préparation méticuleuse : la mise en place du mouchetis à la surface de l'objet, le réglage de l'alignement avec l'échantillon, la disposition de la lumière, la définition des paramètres initiaux avant le lancement du logiciel Correli-Q4.

L'étude par corrélation d'images a été divisée en deux approches : une approche en basse résolution (en termes de résolution du capteur CCD), ceci pour se faire une première idée de l'allure des champs de déplacement, et une approche en haute résolution pour préciser la mesure Correli.

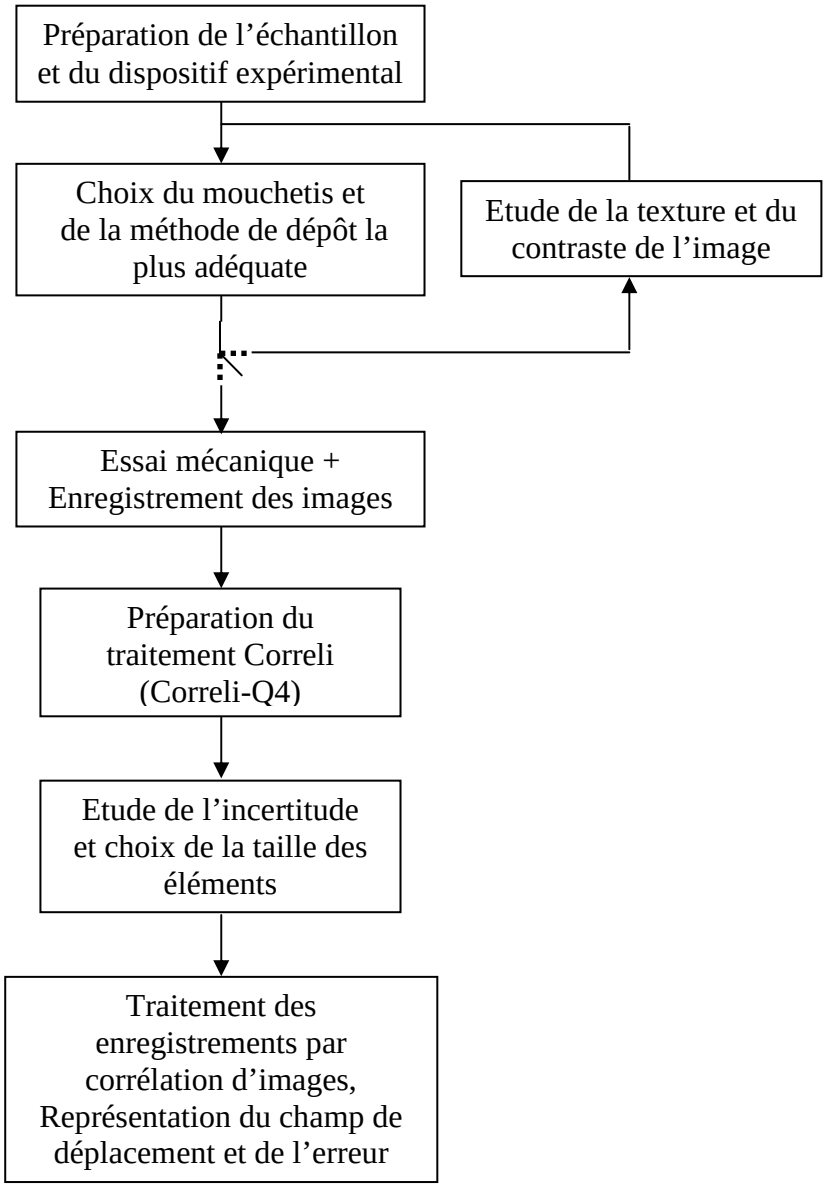


Figure 5-7. Organigramme des différentes étapes expérimentales

5.2.1 Matériel et installation du dispositif

Le dispositif d'essais mécaniques est l'appareil de fatigue présenté au Chapitre 4. Le matériel pour la prise de vue et pour l'acquisition, est composé de (Figure 5-8 (a)) :

- Un capteur CCD : pour des essais préliminaires à basse résolution, nous avons utilisé la caméra rapide PULNIX (Chapitre 4), avec une résolution de 0,31 Mégapixels. En haute résolution, pour améliorer la précision de mesure par Correli, nous avons utilisé un appareil photo numérique de marque CANON EOS 40D (appareil reflex, avec une résolution de 10,1 Mégapixels, 3888x2592). L'appareil photo était fixé sur un trépied.

- Un objectif correspondant à l'appareil photo : en basse résolution, nous avons utilisé l'objectif de la PULNIX (ROD MAKRO CCD 0,8-4 ; distance de travail : 9,8cm) qui permettait d'obtenir une longueur d'écran d'observation de 6mm (taille du pixel : 10µm). En haute résolution, il s'agissait d'un macro-objectif 100/2,8 avec bagues allonge. L'intérêt des bagues allonge était de réduire la taille du champ de vision pour ainsi avoir la taille de pixel la plus petite possible (taille du pixel : 2,7µm). La taille minimum du champ de vision que l'on pouvait obtenir était de 1,5cm. Il a également été possible d'utiliser une binoculaire pour réduire encore plus la taille du pixel (taille du pixel : ~1,6µm). La taille du champ de vision ainsi obtenue était donc de 6,5mm. Dans la suite, **la plupart des clichés présentés et exploités ont été obtenus à l'aide de l'appareil CANON EOS 40D et de la binoculaire**.

- Une source de lumière froide (Schott, modèle KL 1500 LCD), déjà utilisée au chapitre 4, ayant une puissance de 150W (disposant d'une ampoule halogène de 150W). Cette source contient un filtre permettant de conserver la même température de couleur (entre 2800K et 3200K) même en diminuant l'intensité lumineuse d'utilisation (indispensable pour la photo).

- Des fibres optiques semi-rigides, adaptées à la source lumineuse, permettant d'orienter et de focaliser le faisceau lumineux.

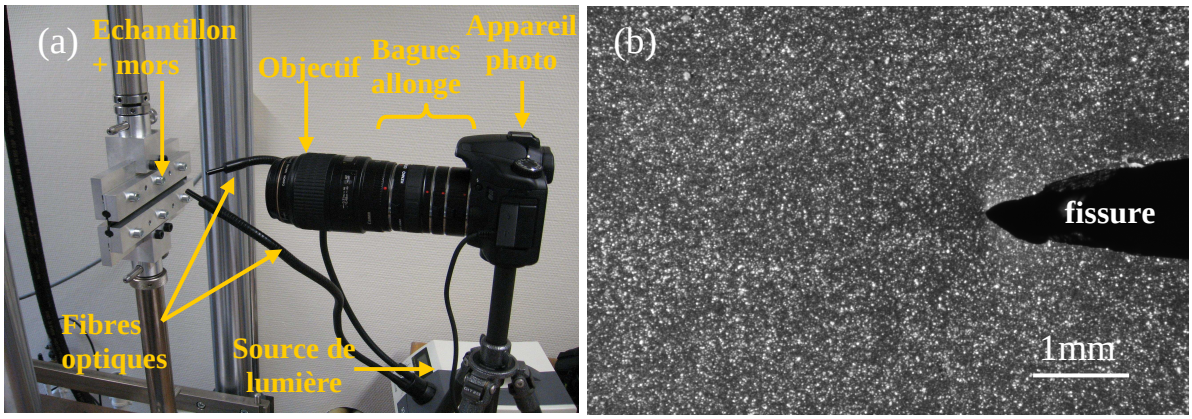


Figure 5-8. (a). Dispositif expérimental, (b). Exemple d'image obtenue en utilisant une binoculaire (la longueur du champ de vision est de 6,75mm).

5.2.2 Choix du mouchetis et de la méthode de dépôt

Pour mesurer les champs de déplacements, la technique de corrélation d'images ne peut disposer que de la direction des gradients d'intensité, c'est-à-dire des variations de niveaux de gris. Il faut que la répartition des niveaux de gris soit la plus homogène possible, qu'il n'y ait pas beaucoup de zones totalement blanches ou noires pour lesquelles la corrélation d'image ne peut faire de mesure de déplacement. L'utilisation de marqueurs (mouchetis) devient donc, dans le cas de notre étude, indispensable étant donné que tous nos échantillons sont noirs. Il existe différents marqueurs, suivant la surface du matériau étudié (Exemple de la Figure 5-9), qui produisent différentes textures :

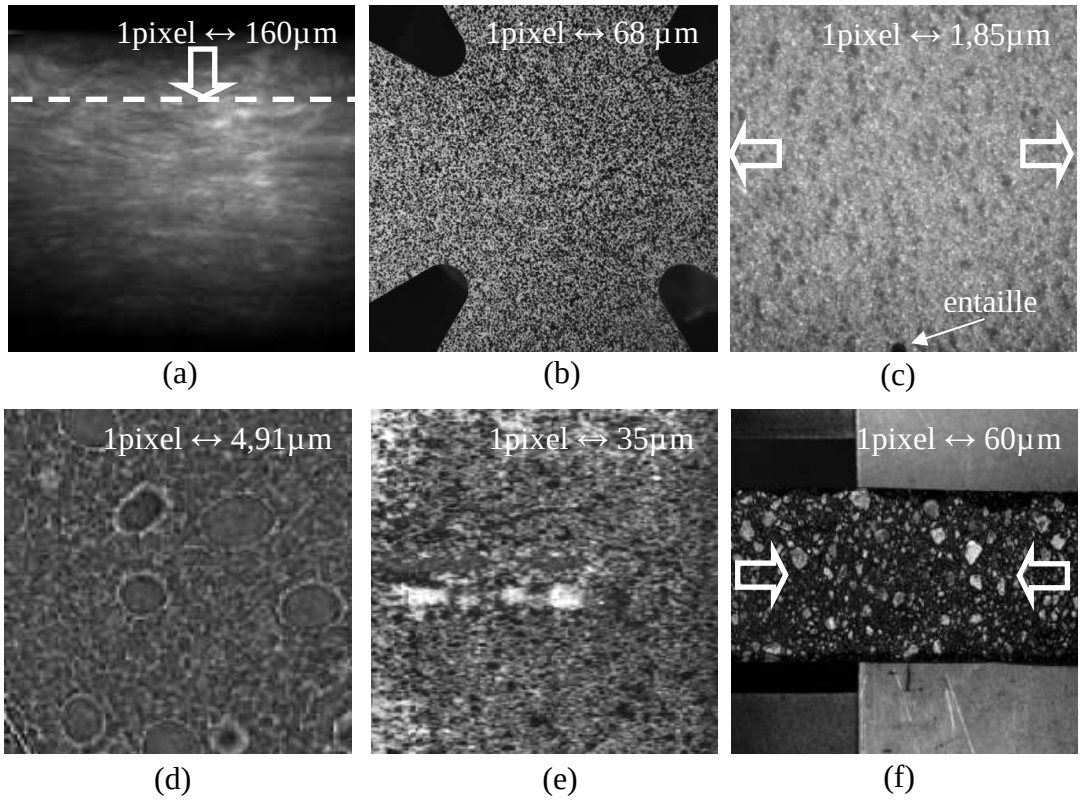


Figure 5-9. Variété de textures obtenues avec différents types de mouchetis, naturels ou artificiels, à la surface de divers matériaux : (a). Laine de verre [9] (texture naturelle) lors d'un test de compression, (b).Composite [38] (mouchetis artificiel) soumis à une traction biaxiale, (c). Carbure de silicium [37] (texture naturelle) lors d'un test de rupture par flexion 3 points, (d). Mousse solide [39] (texture naturelle, image obtenue par tomographie RX) lors d'un test de rupture, (e). Bois (mouchetis artificiel : peinture) [40], (f). Enrobé bitumeux (texture naturelle) en compression [40].

Dans cette figure, la conversion pixel↔µm, qui a été utilisée pour la corrélation d'images, montre les différentes échelles qui peuvent être traitées, quelle que soit la texture de l'image. Par ailleurs, pour que la répartition du marqueur soit la plus homogène possible, il faut que la taille du marqueur soit petite (mais pas trop : quelques pixels).

Pour savoir si la répartition des niveaux de gris est bonne, il suffit d'étudier l'histogramme de la région d'étude (Figure 5-10) :

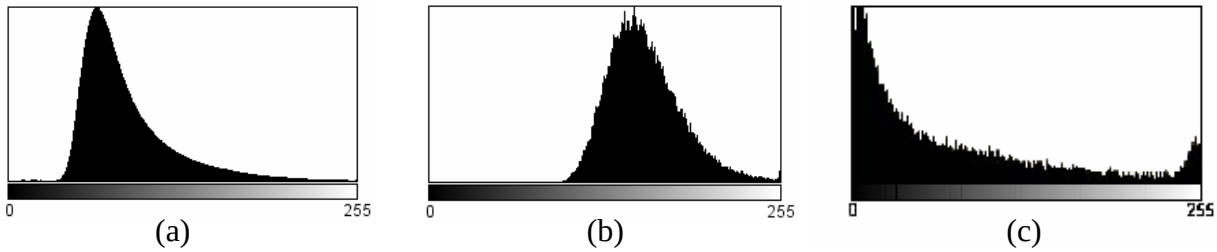


Figure 5-10. Exemples de répartitions de niveaux de gris : (a). Bonne répartition, (b). Répartition acceptable, (c). Répartition dont la validité par corrélation est incertaine.

A partir du moment où il n'y a pas de saturation vers le blanc ou le noir, qui se manifesterait par un pic écrantant le reste de l'histogramme (cas de la Figure 5-10 (c)), la répartition a de grandes chances d'être acceptable pour des essais de corrélation.

Il faut se demander quel mouchetis et quelle méthode de dépôt peuvent être proposés pour les élastomères chargés.

Une étude sur la corrélation d'images appliquée aux élastomères [41], réalisée chez Michelin, présente l'utilisation d'une variété de mouchetis : de la silice, de la craie, du MTBS, du kaolin. Les critères de choix du bon mouchetis sont : un temps de préparation court, une taille de particule petite, une bonne adhésion avec la surface de l'échantillon (car si les particules se décollent lors de la sollicitation, la texture peut changer d'une manière importante et la corrélation peut être faussée). L'étude a montré que pour un certain nombre de ces poudres, l'histogramme était convenable, mais dans certains cas la taille de particule était trop grande (ou bien les particules s'agrégeaient), dans d'autres cas les particules se décollaient. Ces marqueurs ne semblaient pas être les plus appropriés pour l'étude en fatigue. Un autre type de mouchetis nous avait été proposé : le talc. Ce dernier nous est apparu le plus prometteur car il suffit d'en saupoudrer la surface pour avoir une bonne distribution, la taille des particules est petite (de l'ordre de 10µm) et le talc adhère bien au caoutchouc (interactions électrostatiques + Van der Waals + effet capillaire).

Pour ce qui est de la méthode de dépôt, nous nous sommes rendus compte que le fait de badigeonner la poudre faisait empirer la répartition des niveaux de gris (Figure 5-11). Le mieux reste de saupoudrer le talc au pinceau et ensuite de retirer les particules qui adhèrent mal à la surface de l'objet en tapotant légèrement ou en soufflant.

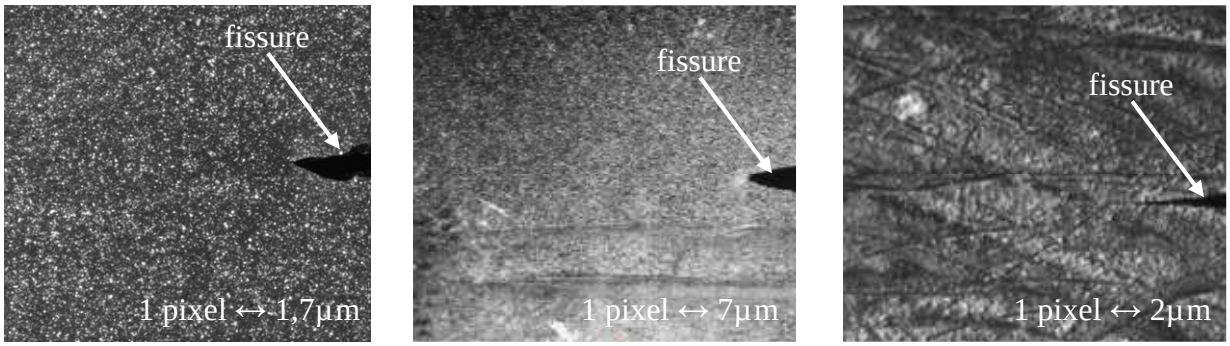


Figure 5-11. Exemple de mouchetis répartis par différentes méthodes de dépôt sur un élastomère :(a). Talc saupoudré, (b). Craie saupoudrée [41], (c). Craie badigeonnée [41].

Un autre élément important à considérer est l'éclairage qui va mettre en valeur le contraste créé par le mouchetis et influer sur l'intensité. Nous avons remarqué que disposer les fibres optiques à 45° par rapport à l'échantillon et des deux côtés de l'appareil photo mettait bien en valeur le contraste créé par le marqueur.

Après avoir choisi le type de marqueur, la méthode de dépôt, et vérifié que la texture et le contraste étaient convenables, nous pouvons à présent exposer les conditions d'enregistrement.

5.2.3 Essais mécaniques et conditions d'enregistrement

Les acquisitions ont été effectuées sur des échantillons PS et miniPS lors de la propagation de fissures en statique et en fatigue. Dans le cas de la propagation d'une fissure en statique, il s'agissait de voir comment évoluait le champ de déplacement lors de la propagation en prenant comme image de référence l'éprouvette fissurée juste avant la propagation. Quant à la propagation en fatigue, nous pouvions faire deux types d'enregistrements (Figure 5-12 et Figure 5-13) sur des éprouvettes préalablement accommodées, (cf. Chapitre 4).

5.2.3.1 Enregistrement statique à différents niveaux de déplacement

- Acquisition avant fatigue (avant émoussement) d'une photo de la surface pour différents déplacements ;

- Acquisition après fatigue (c'est-à-dire après l'émoussement et après que la fissure se soit propagée d'environ 1mm).

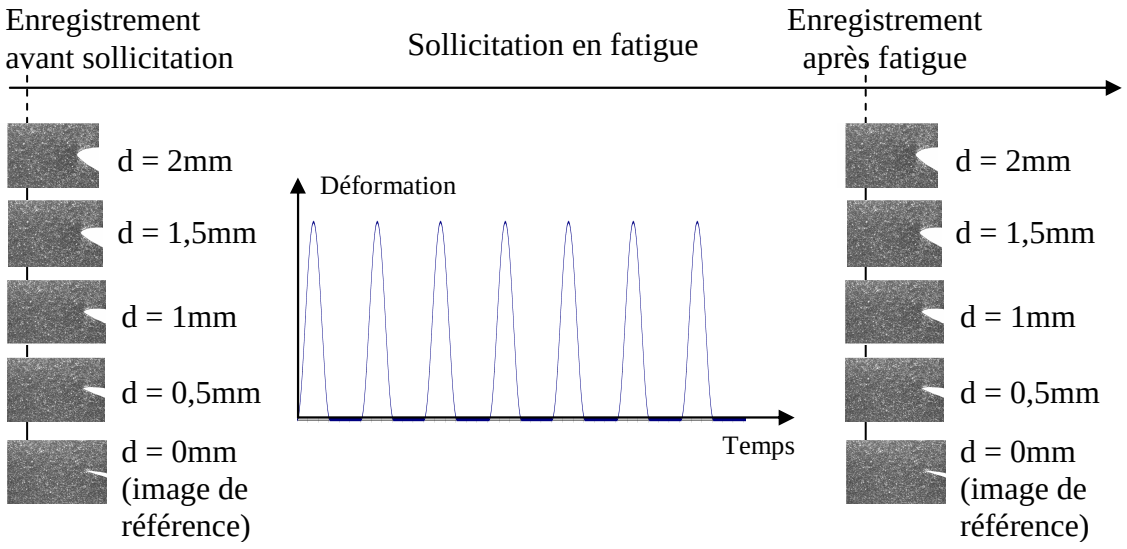


Figure 5-12. Phases d'enregistrement statique à différents niveaux de déplacement. Exemple traité pour un déplacement maximum de 2mm.

Les enregistrements pouvaient dans ce cas être faits en haute résolution avec l'appareil photo.

5.2.3.2 Enregistrement dynamique

L'acquisition se fait en continu durant le test de fatigue (10Hz) avec la caméra rapide PULNIX, la résolution est alors beaucoup moins importante. Dans la séquence obtenue, il est ainsi possible d'extraire des images d'un cycle ouverture/fermeture de fissure pour les traiter avec Correli, mais cette démarche reste très laborieuse et il arrive que des variations de contraste et de luminosité, entre les images, augmentent l'erreur de mesure.

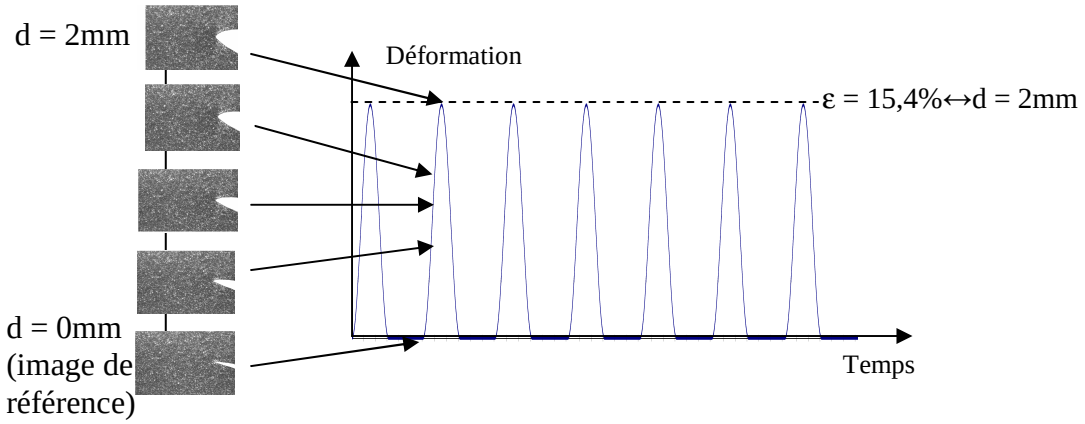


Figure 5-13. Enregistrement dynamique (cas d'un déplacement maximum en fatigue de 2mm).

Pour pouvoir faire un comparatif des champs de déplacement entre les différents mélanges, il nous paraissait plus approprié de travailler à iso-ε qu'à iso-$\mathcal{G}$. En effet, à iso-$\mathcal{G}$, le déplacement global est très différent entre les mélanges surtout aux grands $\mathcal{G}$. Par exemple, à 2000J/m², dans le cas des éprouvettes PS, il faudrait appliquer un déplacement global 5,2mm ($\varepsilon \approx 40\%$) pour le mélange 3CB_8XL ; 3mm ($\varepsilon \approx 23\%$) pour 17CB_8XL ; 2,6mm ($\varepsilon \approx 20\%$) pour 20CB_8XL ; 2,5mm ($\varepsilon \approx 19\%$) pour 20CB_15XL ; et 2,3mm ($\varepsilon \approx 17{,}6\%$) pour 20CB_19XL. Cela veut dire des différences d'un facteur 2 entre les déplacements appliqués aux mélanges. Il deviendrait alors difficile de comparer les champs de déplacement locaux.

Pour chaque mélange, les photos ont donc été prises avec un écart en déplacement global de 0,5mm. Quoi qu'il en soit, les informations obtenues à iso-ε pourront toujours être extrapolées à iso-$\mathcal{G}$ étant donné que ces deux paramètres sont liés (Chapitre 4).

Il y a un autre point important qui concerne la disposition de la caméra CCD lors de l'enregistrement. En effet, pour de petits déplacements globaux (jusqu'à 2mm), la caméra peut rester fixe, la zone qui sera analysée par Correli sera toujours observable sur les images enregistrées. En revanche, lorsque l'on commence à travailler à des déplacements plus importants, certaines parties de la région (la ROI) que nous souhaitons étudier seront en dehors du champ de la caméra entre l'image de référence et l'image déformée (Figure 5-14 (a)). Correli ne pourra alors fournir qu'une mesure sur une plus petite portion de la ROI. La taille de la région étudiée peut se voir réduite de moitié. C'est pourquoi pour chaque enregistrement, il nous a fallu déplacer la caméra CCD (Figure 5-14 (b)) et faire en sorte que la pointe de fissure se trouve au même endroit sur l'image pour des raisons de symétrie. La caméra restera fixe, lors des enregistrements dynamiques et statiques, pour les petits déplacements (Figure 5-14 (c)).

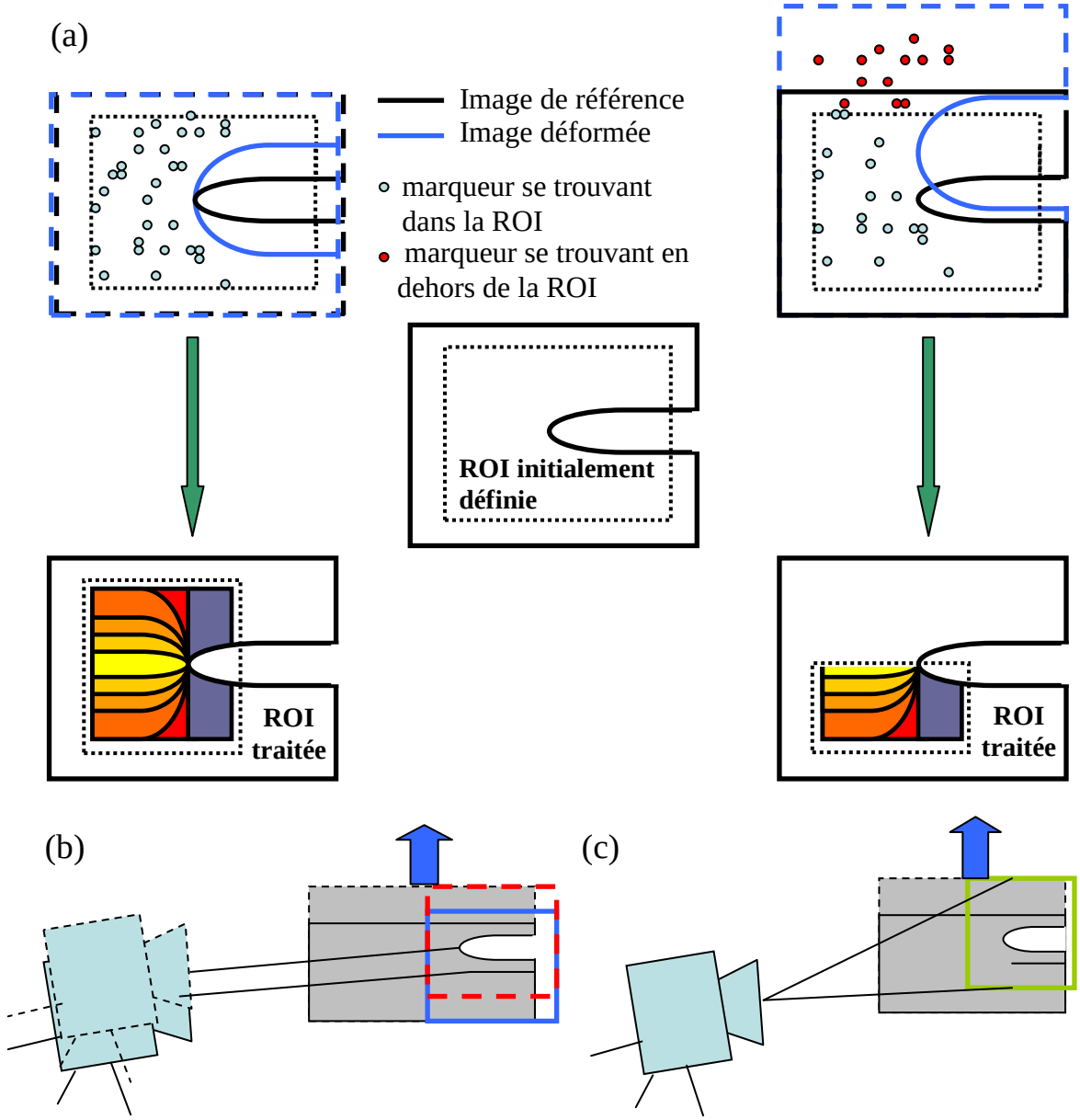


Figure 5-14. Méthode d'enregistrement des images pour le traitement Correli : (a). Conséquence de la méthode d'enregistrement sur la taille de la ROI aux grands déplacements (à gauche : lorsque la caméra se déplace avec la pointe de fissure, à droite : lorsque la caméra reste fixe) (b). Déplacement vertical de la caméra CCD à chaque déformation appliquée, (c). La caméra CCD reste fixe durant les enregistrements.

Après avoir effectué toutes les acquisitions, le traitement par corrélation d'images nécessite, avant d'être lancé, que divers paramètres soient définis par l'utilisateur. Nous ne détaillerons ni les différents modes de configurations ni les protocoles de vérification. Les lecteurs souhaitant en savoir plus peuvent se référer à l'annexe 3.

5.3 RESULTATS OBTENUS

Comme nous venons de le voir, l'utilisation de la corrélation d'images permet de bénéficier de diverses informations, en particulier de **la décomposition du champ de déplacement suivant une composante verticale (d_1) et une composante horizontale (d_2)** :

$$\vec{d} = \vec{d}_1 + \vec{d}_2 \qquad \textbf{Eq. 5-12}$$

Dans la suite, si cela n'est pas précisé : il s'agit d'éprouvettes PS fissurées qui ont été étudiées après fatigue, c'est-à-dire après l'émoussement et après que la fissure se soit propagée de 1mm. De plus, les clichés ont été obtenus suivant la méthode d' « Enregistrement statique à différents niveaux de déplacement ».

5.3.1 Allure des résultats

Des exemples de champs de déplacement d_1 et d_2, obtenus à partir d'images d'une éprouvette PS fissurée du mélange 20CB_8XL, déformée de 4%, sont représentés en Figure 5-15 :

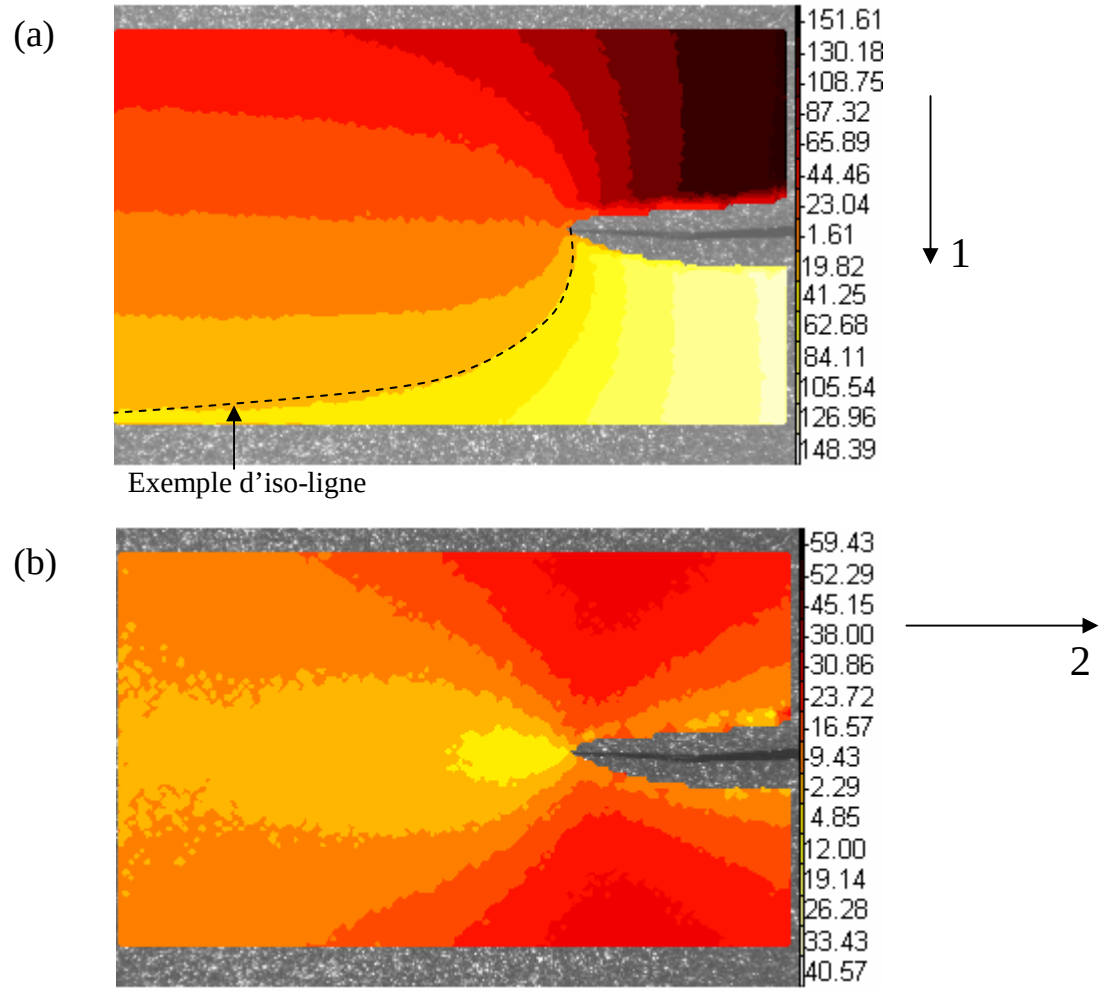


Figure 5-15. Allure des champs de déplacement obtenus par Correli $\mathbf{d}=\mathbf{d_1} + \mathbf{d_2}$ *(cas d'une éprouvette PS fissurée déformée de 4%, soit un déplacement global de 0,5mm) : (a). Suivant l'axe vertical,* d_1*, (b). Suivant l'axe horizontal,* d_2*. Les déplacements indiqués près des échelles de couleur sont en pixels. L'image en arrière-plan est l'image de référence.*

Nous attirons l'attention sur l'allure des lignes de champ (ou iso-lignes) qui sont représentatives de toutes les observations faites avec Correli pour tous les mélanges de l'étude. Dans le cas du déplacement d_1, loin de la fissure, les lignes de champ sont séparées et quasi-parallèles à l'axe horizontal. En revanche, près de la pointe de fissure, elles se resserrent et ont tendance à y converger. Il nous est déjà possible de percevoir la forte localisation des grands déplacements générée par le fond de fissure. Le déplacement au-dessus et en dessous de la fissure suit bien le sens que l'on s'attendrait à observer lors de la séparation des deux surfaces de rupture. Nous faisons remarquer que les déplacements mesurés, dans l'exemple de la Figure 5-15, vont de 150 pixels (~240µm suivant le sens de l'axe 1) à -150 pixels (~240µm dans le sens opposé à l'axe 1).

Pour ce qui est du déplacement d_2, nous constatons que la matière située au niveau de l'axe de la fissure se déplace suivant l'axe 2. En revanche, en haut et en bas de la fissure, la matière se dirige à l'opposée de l'axe 2. Ceci rejoint la vision que nous pouvons nous faire d'une légère rotation induite par la séparation des surfaces de rupture lors de la déformation. Comme pour le déplacement d_1, nous pouvons faire remarquer la différence de déplacement mesurée pour d_2 qui va de 5 pixels (~ 8µm suivant le sens de l'axe 2) à -30 pixels (~ 48µm dans le sens opposé à l'axe 2). Cette gamme d'amplitude de déplacement est petite par rapport à celle du déplacement d_1.

Signalons que l'erreur de corrélation autour de la fissure est de quelques %. Au bord de la fissure, elle peut atteindre plus de 10%, surtout à l'arrière de la pointe de fissure parce que les ZOIs concernées se trouvent à la frontière entre la zone grise (caoutchouc) et la zone noire (fissure).

La première question que nous pouvons nous poser est de savoir si l'allure des champs de déplacement est conforme, qualitativement, à la vision que nous nous faisons de l'allure générale en tête de fissure. Une modélisation par éléments finis a été créée, considérant un morceau d'éprouvette PS fissuré auquel on applique un déplacement global de 0,5mm (Figure 5-16). Cette modélisation, effectuée par D. Berghezan à l'aide d'un code interne Michelin, est basée sur une loi de comportement représentative des élastomères chargés. Dans l'exemple de la Figure 5-16, le mélange considéré est 20CB_8XL.

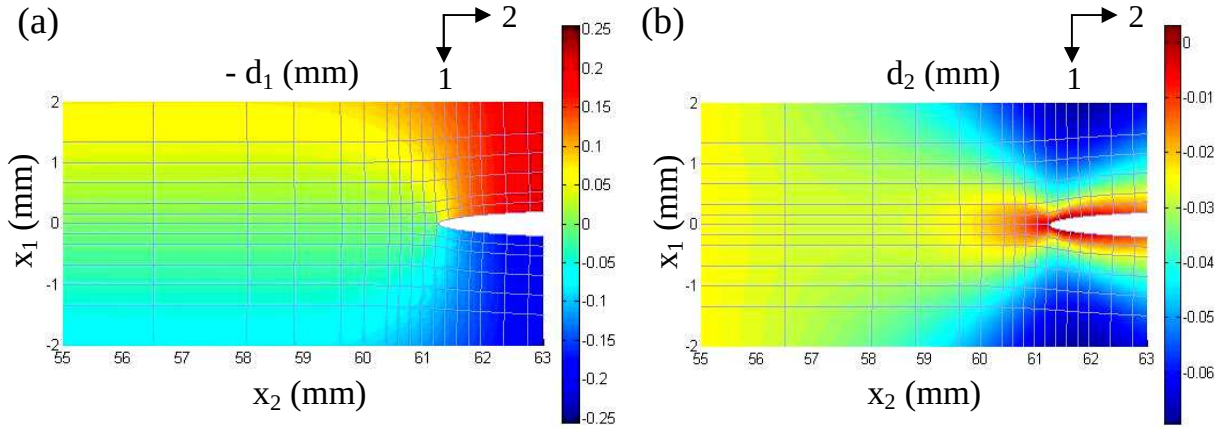


Figure 5-16. Allure des résultats fournis par la modélisation éléments finis sur un morceau d'éprouvette PS subissant un déplacement global de 0,5mm (4% de déformation) : (a) Champ de déplacement suivant l'axe 1 (en mm), (b) Champ de déplacement suivant l'axe 2 (en mm).

Le résultat fourni par le modèle et celui obtenu par Correli se rejoignent qualitativement dans le sens où les iso-lignes suivant le déplacement d_1 sont horizontaux et parallèles loin de la fissure et se rejoignent au niveau de la pointe de fissure. Des ressemblances qualitatives peuvent aussi être faites pour ce qui est des isolignes de déplacement d_2.

Par ailleurs, les amplitudes de déplacement calculées sont proches de celles mesurées par Correli (entre -250 µm et 250 µm pour d_1, et entre -60µm et quelques µm pour d_2).

L'allure du champ de déplacement correspond bien à ce que l'on s'attend à obtenir dans le cas d'un matériau fissuré et déformé suivant l'axe vertical. Ce champ de déplacement est d'autant plus important qu'il a des conséquences directes sur le champ de déformation par dérivation (augmentation de l'erreur).

Concernant l'allure du champ de déformation que fournit Correli, voici un exemple, Figure 5-17, obtenu sur un échantillon PS fissuré déformé de 15% (soit un déplacement global de 2mm) pour le mélange 20CB_8XL :

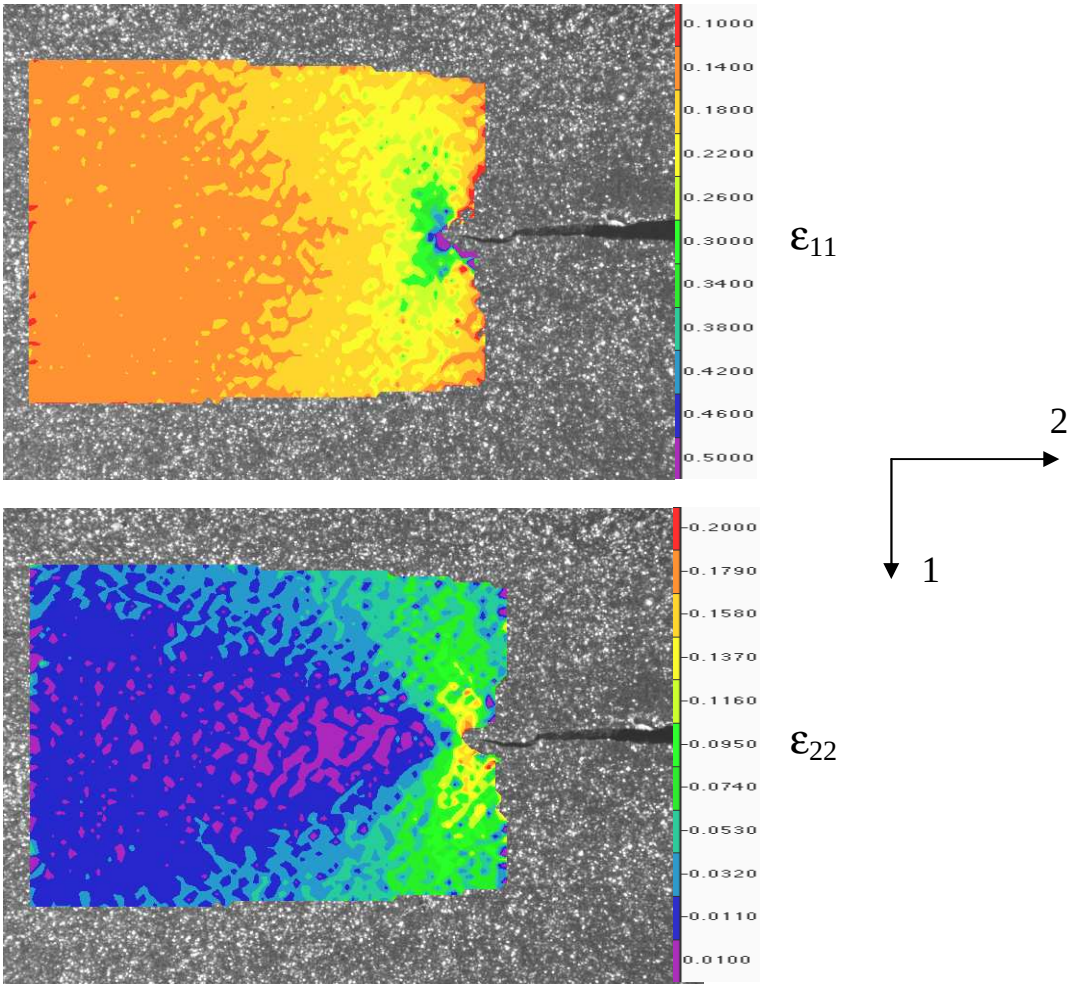


Figure 5-17. Champs de déformation nominale obtenus par Correli sur une éprouvette PS déformé de 15% (soit un déplacement global de 2mm) : ε_{11} et ε_{22}. Le maillage, auquel sont attribuées les valeurs de la déformation, est le maillage de référence (mélange 20CB_8XL).

La représentation de ε_{12}, également possible par Correli, n'est pas essentielle dans ce type d'étude et n'atteint pas des amplitudes importantes.

Dans la Figure 5-17, l'aspect « bruité » des champs de déformation est dû au fait que Correli calcule par différences finies (méthode basée sur la discrétisation des opérateurs dérivation/différenciation, c'est-à-dire que la formulation des dérivées/différentielles est approximée en chaque point du maillage).

Nous pouvons tout d'abord remarquer, dans le cas de ε_{11}, que la déformation loin de la fissure a une amplitude proche de la déformation globale (de l'ordre de 15%). Puis, tout près de la fissure, l'amplitude de déformation peut atteindre plus de 100%. Cette représentation du champ de déformation met en évidence **la forte localisation des grandes déformations en pointe de fissure** que nous étudierons plus en détail par la suite.

Nous observons d'autre part que les amplitudes de déformation ε_{11} (qui sont de l'ordre de 14 % loin de la fissure à plus de 100 % près de la pointe de fissure dans la Figure 5-17) sont beaucoup plus grandes que ε_{22} (allant de 1% loin de la fissure à plus de 10% très près de la fissure).

Mais, comparer les mélanges au moyen des champs de déformation est délicat car, comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre 4), la forme des fissures n'est pas la même pour chaque mélange, les pointes de fissure ne sont pas à la même position sur l'image, ni orientées de la même façon. Il est tout à fait possible de comparer des champs Correli par des méthodes d'interpolation, mais les différences géométriques compliquent la comparaison.

On peut se demander comment les mélanges peuvent être comparés en terme de déformation, sans passer par la comparaison des maillages entiers, et quelles informations sont les plus importantes à extraire.

L'approche simple que nous proposons est de relever **la déformation nominale dans l'axe de la fissure** (En analogie avec la Figure 3-3, il s'agit de représenter la déformation en fonction de r, pour $\theta = 0$).

5.3.2 Définition des courbes de déformation

5.3.2.1 Existence d'une zone hautement déformée localisée en pointe de fissure

La méthode de détermination de la déformation suivant l'axe de la fissure consiste à extraire les déplacements d_1 et d_2 et à relever les pentes qui vont correspondre aux déformations nominales ε_{11} et ε_{22}. Les valeurs des déplacements sont récupérées à partir des fichiers résultats fournis par Correli. Ces fichiers contiennent les coordonnées des nœuds du maillage de référence et la valeur du déplacement pour chaque nœud.

Prenons l'exemple des champs de déplacement obtenus pour un matériau fissuré déformé de 23% (soit un déplacement global de 3mm) et étudions les déplacements suivant l'axe vertical, d_1, qui permettent l'estimation d'un ε_{11} (voir Figure 5-18), et les déplacements suivant l'axe horizontal, d_2, qui permettent l'estimation d'un ε_{22}, (voir Figure 5-19).

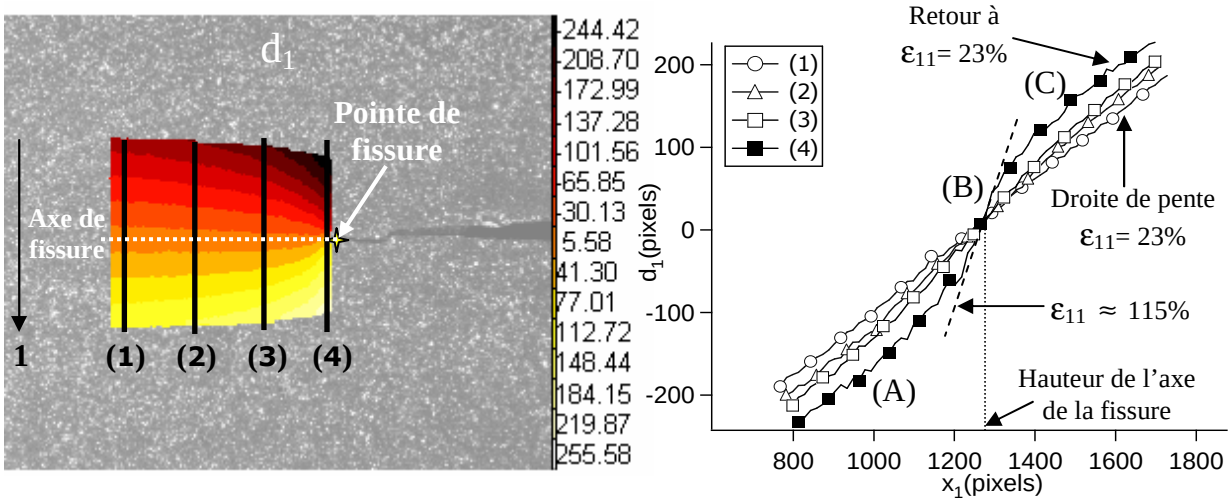


Figure 5-18. Relevé vertical des déplacements d_1 le long de l'axe de la fissure (champ de déplacement obtenu pour une éprouvette PS fissurée avec une déformation globale de 23%, soit un déplacement vertical global d = 3mm). Exemple du mélange 20CB_8XL.

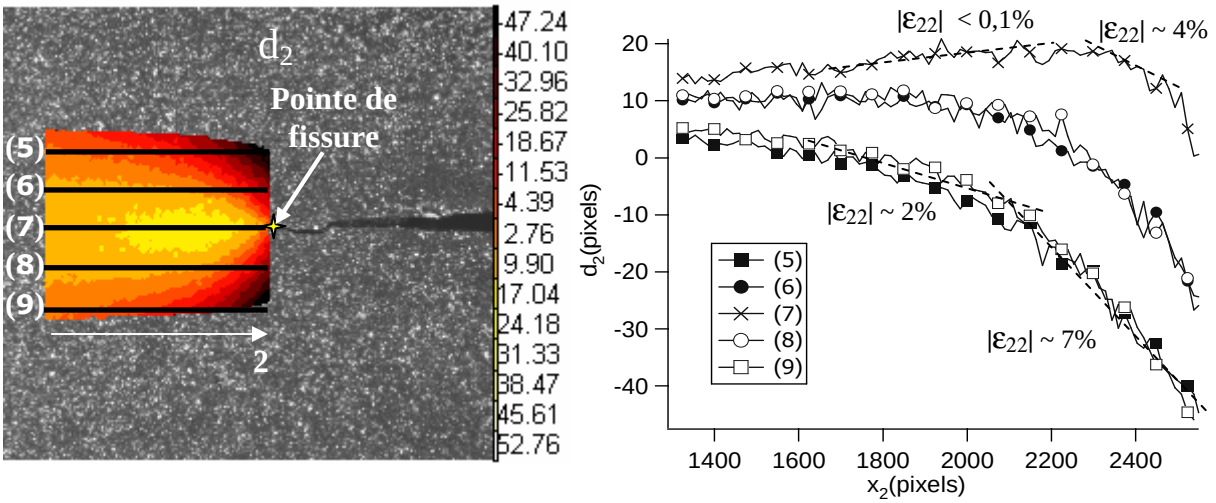


Figure 5-19. Relevé horizontal des déplacements d_2 le long de l'axe 2 (champ de déplacement obtenu pour une éprouvette PS fissurée avec une déformation globale de 23%, soit un déplacement vertical global d = 3mm). Exemple du mélange 20CB_8XL.

Concernant la Figure 5-18, nous attirons tout d'abord l'attention sur le changement d'allure de la courbe de déplacement au fur et à mesure que nous nous rapprochons de la fissure. Loin de la fissure (par exemple sur la droite (1)), la courbe des déplacements d_1 est une droite dont la pente correspond à la déformation globale appliquée au reste de l'échantillon, soit 23% dans l'exemple précédent. Lorsque nous nous rapprochons de la fissure (droite (4)), la courbe de déplacement change de forme et trois zones de comportement peuvent être distinguées très près de la fissure :

- une zone à la hauteur de la fissure, (B), où l'on observe clairement un changement de pente, par rapport à la droite (1), avec une déformation correspondante qui peut atteindre plus de 100% ;

- deux zones, (A) et (C), en haut et en bas de la fissure qui tendent à rejoindre la déformation globale à 23%.

Le changement de pente entre la droite (1) et la droite (3) indique qu'il y a une transition entre l'état Pure-shear et la zone en déformation près de la fissure. Cette information importante nous renseigne sur la longueur de la zone d'influence de la fissure. Quant à la Figure 5-19, elle montre d'une part la symétrie du champ de déplacement d_2 par rapport à l'axe de la fissure et d'autre part que l'amplitude de déformation ε_{22} est faible par rapport à ε_{11}. Nous nous intéresserons donc plus particulièrement à l'évolution de ε_{11}.

La démarche suivante consiste à relever les pentes des déplacements d_1 suivant l'axe de la fissure (cf. Figure 5-18) pour représenter ε_{11} en fonction de x_2 (Figure 5-20) :

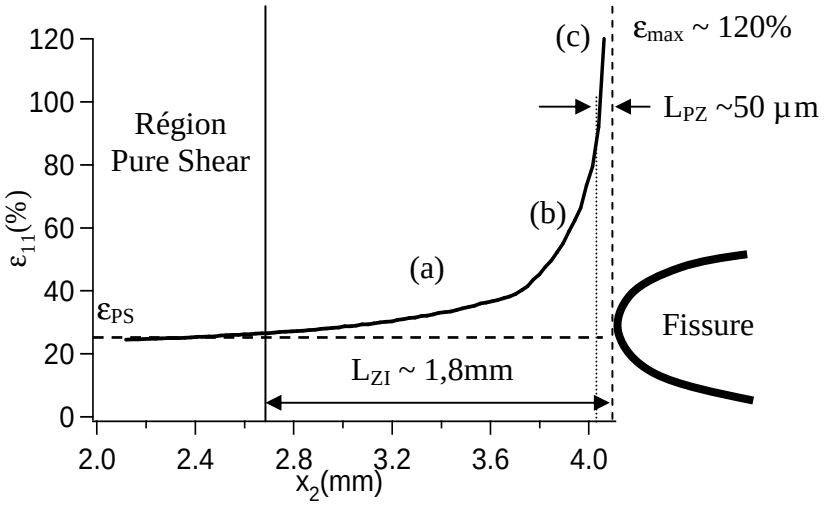


Figure 5-20. Représentation de la déformation suivant l'axe 2 à partir du relevé des déplacements d_1. La déformation globale appliquée est de 23% (déformation de la région Pure Shear). L_{PZ} est la longueur de la « process zone », et L_{ZI}, celle de la zone d'influence. Cas du mélange 20CB_8XL.

Nous pouvons faire plusieurs commentaires concernant la courbe $\varepsilon_{11}(x_2)$ de la Figure 5-20 :

- La **zone Pure shear** indiquée est la zone où la déformation mesurée est de l'ordre de la déformation globale appliquée, ε_{PS}, soit 23% dans l'exemple précédent. Normalement, si l'éprouvette Pure Shear n'était pas fissurée, les lignes de déplacement d_1 seraient toutes horizontales (sauf aux extrémités de l'échantillon à cause des effets de bord). Dans cette zone, la fissure n'a aucune influence et elle nous permet de délimiter la zone d'influence de la fissure.

- La **zone d'influence** peut être décomposée en 3 zones. Il y a une zone (a), où la déformation est faible, proche de ε_{PS}. Elle augmente légèrement à mesure que l'on se rapproche de la fissure. Ensuite, dans une zone (b), la déformation augmente de manière abrupte (la pente de la déformation a été presque multipliée par 10 en passant de la zone (a) à la zone (b)). Nous définissons la limite supérieure de la zone (b) à 100%, qui est le niveau à partir duquel les grandes déformations apparaissent. La combinaison des zones (a) et (b) représente 90% de la taille de la zone d'influence.

Enfin, il y a une zone (c) dans laquelle la déformation est supérieure à 100%. Elle est très courte (~50µm) mais l'évolution de la déformation y est très abrupte. Elle peut être considérée comme **une « process zone »**. Ceci nous montre encore une fois **la localisation des grandes déformations près de la pointe de fissure**.

D'un point de vue schématique, la mise en évidence de ces deux zones pourrait se faire en soustrayant le champ de déformation de l'éprouvette non fissurée à celui de l'éprouvette fissurée (Figure 5-21).

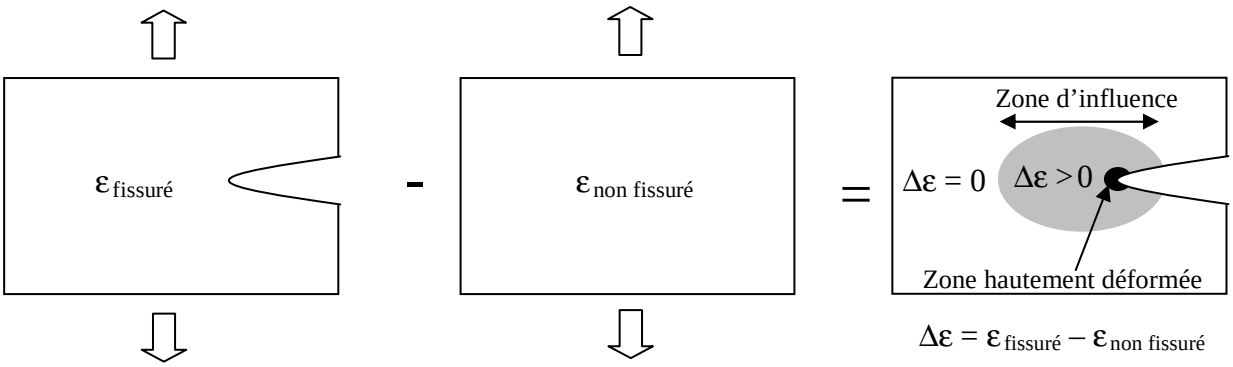


Figure 5-21. Représentation schématique de la zone d'influence d'une fissure. On considère que les éprouvettes fissurée et non-fissurée subissent la même déformation globale.

- Le résultat important est aussi que la déformation dans la zone (c) augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale, ε_{max}, en pointe de fissure. La déformation aurait très bien pu aboutir à une valeur maximale puis rester constante sur une petite distance (ce qui se passe en général en présence d'une zone plastique). Mais, il se peut aussi que le plateau de déformation ne soit pas visible à l'échelle de la ZOI (qui a une taille de 26µm).

- La décomposition de la zone d'influence suggère que lors de la propagation de la fissure en fatigue, la matière se trouvant dans l'axe de la fissure va voir sa déformation progressivement augmenter (zone (a)) puis brusquement atteindre de grandes déformations (zone (c)). Cela veut dire que l'hystérèse des cycles de fatigue que va « voir » ce morceau de matière sera bouleversée par un retour de l'effet Mullins (Chapitre 2). En effet, lorsque la déformation maximale augmente, il y a de nouveau un adoucissement de contrainte, soit un effet Mullins, qui va induire de l'endommagement et de l'anisotropie.

- Etant donné la distribution des déformations, nous nous rendons compte que l'application d'une sollicitation cyclique induit des inhomogénéités en termes de vitesse de déformation dans la zone d'influence ; la matière en tête de fissure subira une grande vitesse de sollicitation en plus d'une grande déformation comparée à celle se trouvant dans la zone Pure shear. Par exemple, si nous appliquons une déformation de 20% avec une fréquence de 10Hz et que la déformation maximale mesurée en tête de fissure est supérieure à 100%, la vitesse de déformation loin de la fissure sera de 400%/s, alors que près de la fissure, elle sera de 2000%/s, soit une différence d'un facteur 5.

Comme nous venons de le voir dans la Figure 5-18, très près de la fissure, la courbe de déplacement d_1 a une forme différente de celle dans la zone Pure Shear. 3 zones verticales (A), (B) et (C) ont pu être relevées. Mais, nous pouvons aussi déterminer une dimension approximative de la zone (B), contenant les grandes déformations. En d'autres termes, il est possible de délimiter verticalement la zone hautement déformée en fond d'entaille.

5.3.3 Possible localisation des grandes déformations suivant l'axe vertical

En se référant à la Figure 5-18, on se rend compte qu'il est possible de délimiter, par rapport à l'axe vertical, la zone des grandes déformations (Figure 5-22).

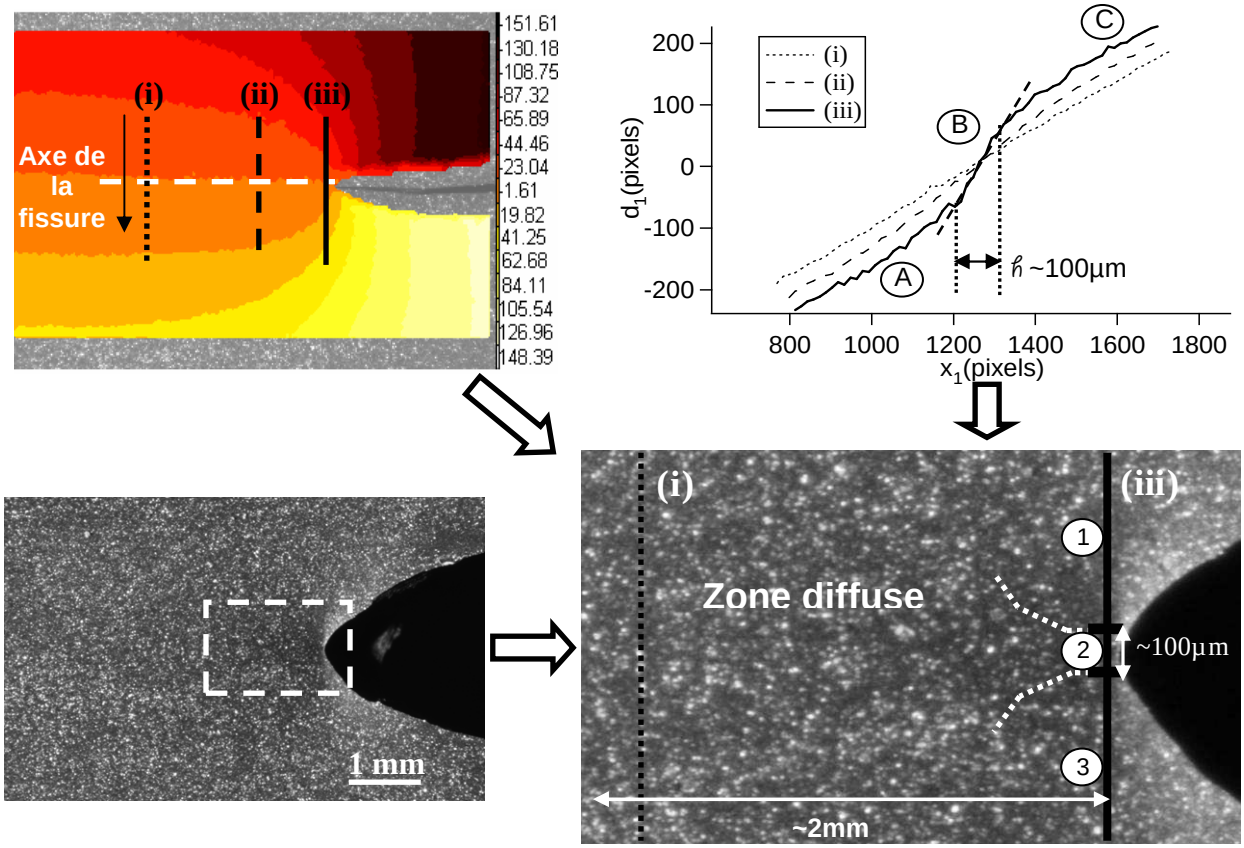


Figure 5-22. Délimitation verticale possible des grandes déformations près de la pointe de fissure. Exemple pris pour l'éprouvette PS fissurée du mélange 20CB_8XL déformée de 23%.

Dans la Figure 5-22, on peut diviser la courbe de déplacement $d_1(x_1)$ suivant la droite (iii) en 3 zones où la déformation est « quasi-constante ». Cette division permet d'avoir une délimitation verticale approximative de la zone des grandes déformations. **Pour la suite, nous appellerons ℏ, la hauteur délimitant les grandes déformations en pointe de fissure**. On peut effectuer cette division des courbes de déplacement d_1 jusqu'à ~ 100µm de la pointe de fissure. Au-delà, la délimitation, entre les lignes (i) et (iii), devient incertaine. La courbe $d_1(x_1)$ est une droite dont la pente est supérieure à ε_{PS}. On se trouve alors dans une zone diffuse.

A RETENIR

Ce premier dépouillement des résultats montre donc l'**existence d'une zone d'influence de la fissure**, mais aussi celle d'**une zone hautement déformée** (dans laquelle la déformation dépasse les 100 %), **orientée, localisée à proximité immédiate de la pointe de fissure** (« process zone »). L'exemple précédent montre, pour le mélange 20CB_8XL, que la taille de cette zone localisée est de l'ordre de 50µm x 100µm. La forte localisation des grandes déformations n'est visible qu'à partir d'un certain niveau de déformation globale qu'il sera intéressant de définir. La déformation maximale au niveau de la pointe de fissure (dans l'exemple précédent, elle est estimée à ~120% à quelques dizaines de µm du fond d'entaille) n'est pas évidente à déterminer à cause de la position, de la forme et des dimensions du fond d'entaille.

Avant de comparer les mélanges, nous allons étudier la forme et les éléments caractéristiques des courbes $\varepsilon_{11}(x_2)$ obtenues à différentes ε_{PS} appliquées, et proposer une méthode de détermination de ε_{max} en pointe de fissure.

5.3.4 Etude plus précise du profil de déformation

Comme il a été vu précédemment, la déformation suivant l'axe 1 est la plus importante et est susceptible de piloter la vitesse de propagation de fissure en fatigue. Il faudra donc s'intéresser tout particulièrement à ce paramètre, ainsi qu'aux dimensions des zones localisées en fond de fissure. Les résultats présentés ont été obtenus dans le cas d'éprouvettes PS fissurées du mélange 20CB_8XL.

5.3.4.1 Evolution des dimensions de la zone d'influence pour différentes ε_{PS}

La même démarche pour relever $\varepsilon_{11}(x_2)$ peut s'appliquer pour différentes déformations globales. La Figure 5-23 regroupe des courbes $\varepsilon_{11}(x)$ (où x est la distance à la pointe de fissure) obtenues en appliquant un déplacement global entre les mors allant de 1mm à 4mm.

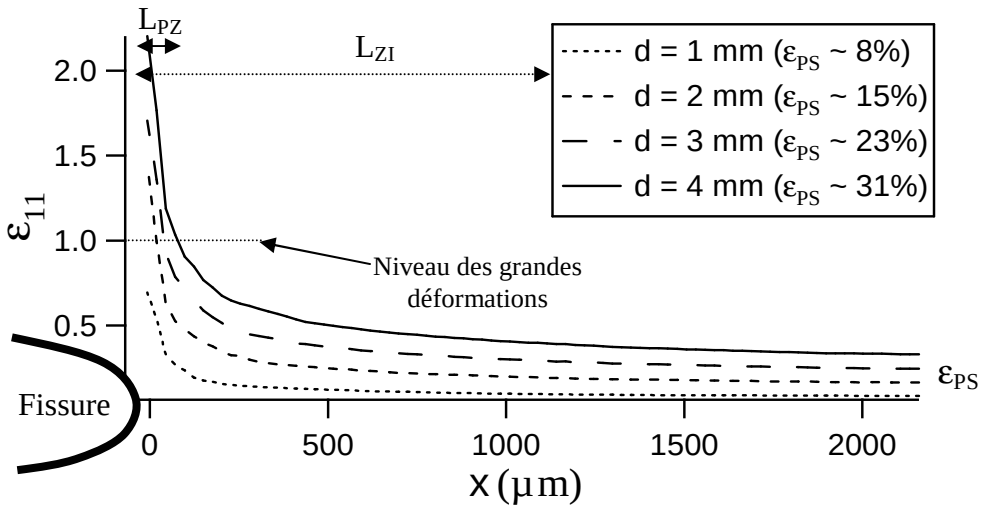


Figure 5-23. Représentation de $\varepsilon_{11}(x)$ pour différents déplacements globaux d appliqués. L_{PZ} est la longueur de la « process zone », et L_{ZI}, celle de la zone d'influence (mélange 20CB_8XL).

Cette figure montre tout d'abord que la zone d'influence a une longueur (L_{ZI}) de ~ 800 µm pour d = 1mm et ~ 2,1 mm pour d = 4 mm (L_{ZI} est définie comme la longueur à partir de laquelle $\varepsilon_{11} > \varepsilon_{PS}$. Plus précisément, lorsque $\varepsilon_{11}/\varepsilon_{PS}$ dépasse 1,4 aux petits déplacements et 1,1 aux grands déplacements car la déformation dans la région Pure Shear fluctue de $\pm 0{,}02$). On peut aussi observer l'apparition de la zone des grandes déformations (que nous définissons comme la zone à partir de laquelle $\varepsilon_{11}>1$), de longueur L_{PZ}, pour d > 1mm. Le matériau en pointe de fissure va alors présenter différents comportements suivant le déplacement global qui sera imposé à l'éprouvette PS.

Nous pouvons relever les dimensions de la zone d'influence (L_{ZI}) et de la zone hautement déformée en fond de fissure (L_{PZ}) en fonction de la déformation globale appliquée (Figure 5-24 (a)). Une représentation de ces longueurs en fonction du taux de restitution d'énergie apparent $\mathcal{G}$ (Figure 5-24 (b)) peut aussi être faite, étant donné la relation existant entre ce dernier et la déformation globale (Chapitre 4).

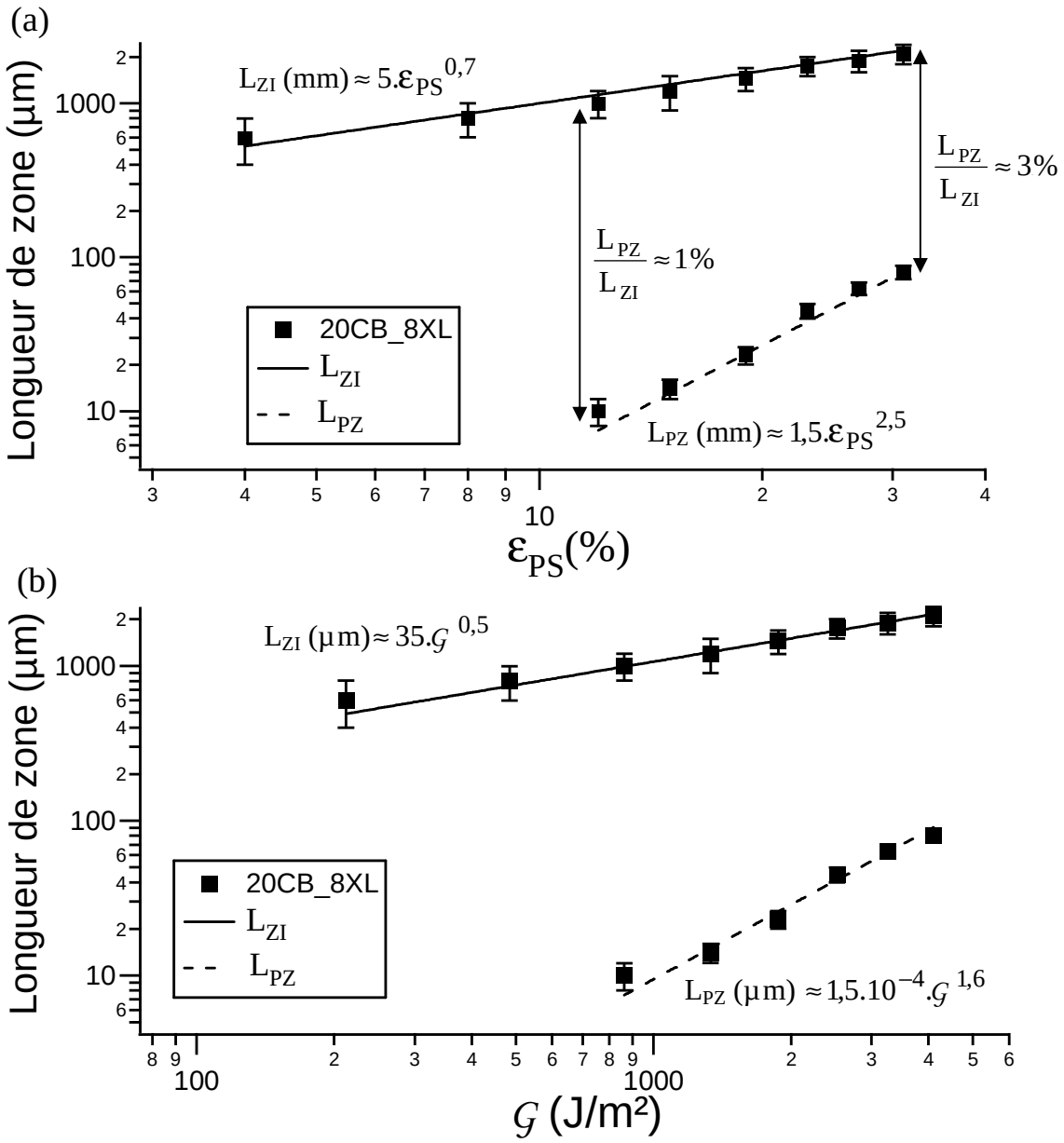


Figure 5-24. Evolution des longueurs L_{ZI} et L_{PZ} en fonction de : (a). La déformation globale appliquée ε_{PS}, et (b). Le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ pouvant correspondre en fatigue. Cas du mélange 20CB_8XL.

Cette figure montre, tout d'abord, que les longueurs L_{ZI} et L_{PZ} varient en loi de puissance de ε_{PS} et de $\mathcal{G}$, et augmentent avec ces derniers. La zone hautement déformée en fond de fissure apparaît à partir de ε_{PS} ~ 10-13% (soit pour $\mathcal{G}$ ~ 900 J/m²). Sa longueur représente 1-5% de L_{ZI} pour une gamme de déformation globale généralement étudiée en fatigue. Si nous voulions extrapoler ces mesures jusqu'au niveau de déformation macroscopique où la fissure amorce sa propagation en statique (cf. Chapitre 4), c'est-à-dire lorsque ε_{PS} atteint ~80% pour le mélange 20CB_8XL, nous aurions L_{ZI} ~ 4mm et L_{PZ} ~ 700µm. L_{PZ} atteint alors 20% de L_{ZI}.

Mises à part les dimensions de ces zones, il peut être intéressant d'analyser le profil de déformation ε_{11} suivant le déplacement global d appliqué.

5.3.4.2 Evolution du profil de déformation ε_{11} pour différentes ε_{PS}

En analogie avec les profils calculés en Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire (Chapitre 3), nous pouvons fitter les courbes $\varepsilon_{11}(x)$, par une loi de puissance en x^{α}. Pour cela, nous allons représenter les courbes de la Figure 5-23 en log-log (Figure 5-25) :

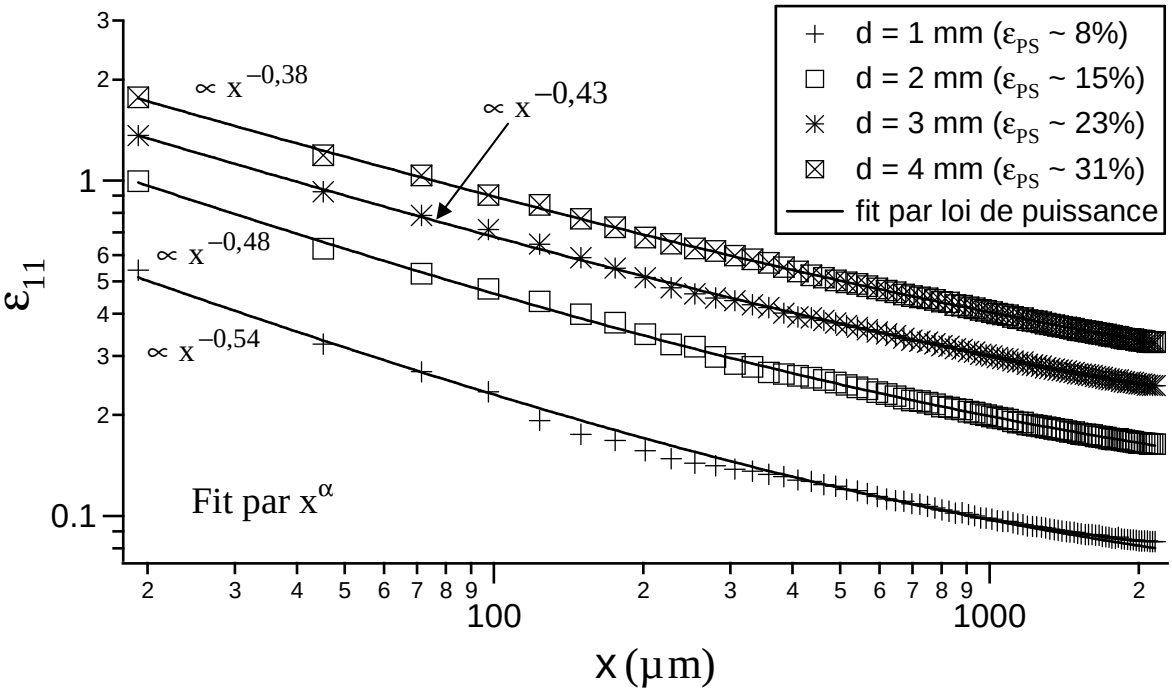


Figure 5-25. Modélisation des courbes $\varepsilon_{11}(x)$ par une loi de puissance de la forme x^{α}. Cas du mélange 20CB_8XL.

L'exemple de cette figure montre que l'exposant α, servant à modéliser les courbes $\varepsilon_{11}(x)$, peut varier entre -0,3 et -0,6. Il faut signaler que l'exposant -1/3 correspond au comportement élastique non-linéaire et l'exposant -1/2 correspond à un comportement élastique linéaire (Chapitre 3). Il pourrait être intéressant, pour des analyses futures, de comparer, cette fois-ci, les champs de déformations locaux mesurés avec des champs, calculés par éléments finis, correspondant au comportement élastique non-linéaire de l'élastomère. Nous remarquons aussi que plus la déformation globale appliquée est grande, plus l'exposant α diminue pour se rapprocher de l'exposant -1/3. Ce qui paraît concevable étant donné que la zone des grandes déformations, qui accentue le comportement non-linéaire, devient de plus en plus grande.

Après l'étude du profil et des dimensions de la zone d'influence, on peut se poser la question de la détermination de ε_{max} en pointe de fissure.

5.3.4.3 Estimation de ε_{max} en pointe de fissure

Comme il a été dit précédemment, la déformation maximale au niveau de la pointe de fissure est généralement difficile à déterminer précisément à cause de la forme et des dimensions du fond de fissure. La valeur « relevée en pointe de fissure » (Figure 5-20) peut se trouver à une distance de plus ou moins une taille d'élément par rapport à la pointe de fissure. En effet, lors du traitement de corrélation d'images, il peut arriver que la pointe soit difficile à repérer, et qu'elle se retrouve entre deux nœuds (Figure 5-26). Or, le déplacement, qui est indiqué sur chaque nœud du maillage, est une moyenne calculée sur tout un élément. Pour un traitement Correli effectué avec une taille de ZOI de 16 pixels, la position de ε_{max} peut être, au plus, de 25µm par rapport à la pointe de fissure.

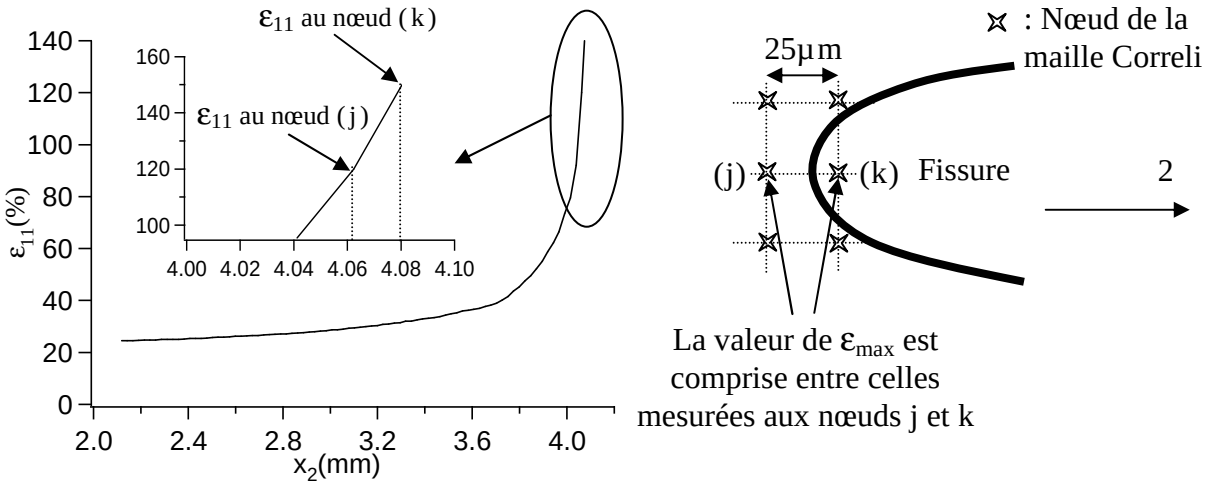


Figure 5-26. Démarche d'estimation de ε_{max} en fond de fissure.

Dans cette figure, la valeur de ε_{max} serait alors comprise entre 120 % et 150 %. L'erreur d'estimation va augmenter à mesure que l'on augmente la déformation. Si on connaît la position de la pointe de fissure, la valeur de ε_{max} peut être extrapolée suivant la droite reliant les valeurs de ε_{11} attribuées aux nœuds (j) et (k). En suivant cette méthodologie, l'estimation de ε_{max} est alors possible. Comme pour l'étude de L_{ZI} et de L_{PZ}, nous pouvons représenter ε_{max} en fonction de ε_{PS} (Figure 5-27) et de $\mathcal{G}$ (Figure 5-28).

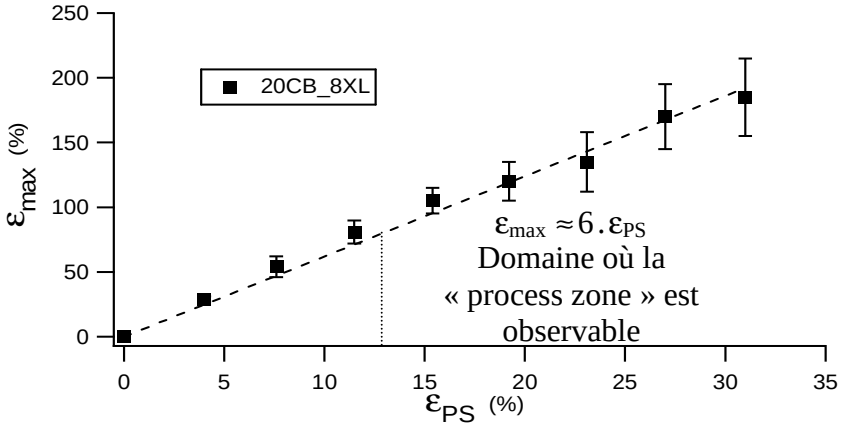


Figure 5-27. Evolution de ε_{max} en fonction de ε_{PS}. Cas du mélange 20CB_8XL.

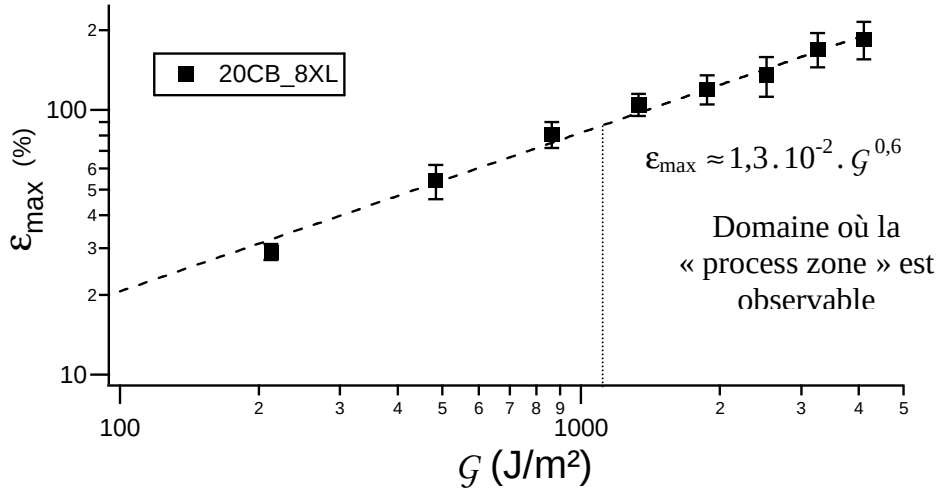


Figure 5-28. Evolution de ε_{max} en fonction de $\mathcal{G}$. Cas du mélange 20CB_8XL.

Les deux figures précédentes montrent clairement l'augmentation de ε_{max} avec ε_{PS} et $\mathcal{G}$. Ces courbes peuvent être extrapolées jusqu'aux valeurs critiques de ε_{PS} et de $\mathcal{G}$ obtenues en statique (Chapitre 4), c'est-à-dire lorsque la fissure commence à se propager : à ε_{PS} = 77 % - 92 % ($\mathcal{G}$ = 19-26 kJ/m²), dans le cas de 20CB_8XL, $\varepsilon_{max} \approx$ 460 % - 580 %. Nous rappelons qu'au Chapitre 2, nous avons tenté d'estimer l'extensibilité limite ξ du réseau vulcanisé. Nous avons vu qu'il était difficile de déterminer précisément la valeur de ξ, nous avons alors proposé un encadrement approximatif de ξ par des valeurs minimale, ξ_{min}, et maximales, ξ_{max}. Nous avons aussi introduit une valeur moyenne ξ_{moyen}. Nous remarquons que la valeur de $1+\varepsilon_{max}$ est comprise entre ξ_{min} ($\approx$4,6) et ξ_{moyen} ($\approx$7,8).

Il est également intéressant de représenter la relation entre dc/dN (vitesse de propagation de fissure en fatigue, Chapitre 4) et ε_{max} (Figure 5-29). On suppose que, pour une amplitude de déformation donnée, dans le régime quasi-stationnaire, la pointe de fissure garde une déformation ε_{max} constante.

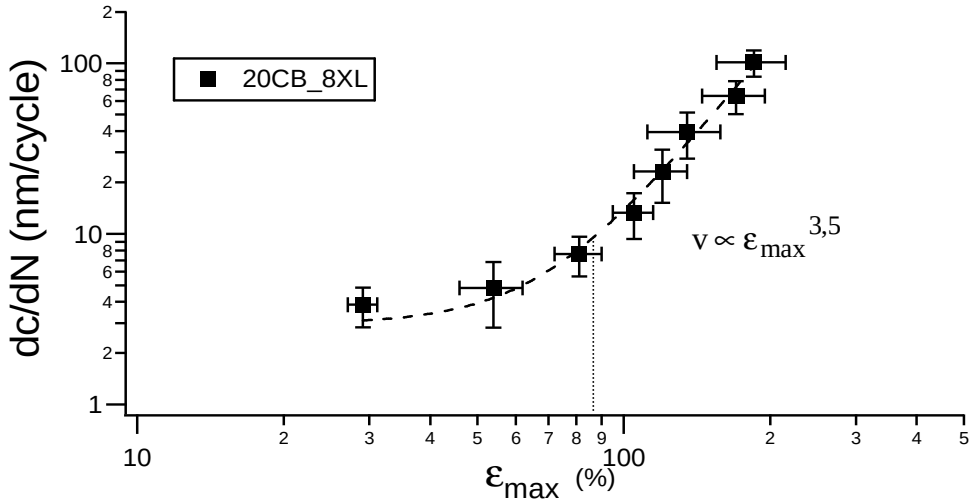


Figure 5-29. Evolution de dc/dN en fonction de ε_{max}.Cas du mélange 20CB_8XL.

La Figure 5-29 semble présenter, pour le mélange 20CB_8XL, deux régimes de propagation suivant la déformation maximale en fond de fissure. Ce changement de régime peut être lié à la présence de la zone des grandes déformations (« process zone ») dont la taille augmente à mesure que la déformation globale augmente (Figure 5-24 (a)).

A RETENIR

Nous avons donc **délimité et estimé la longueur de la zone d'influence et de la zone des grandes déformations en fond de fissure. Ce type d'approche n'a, à notre connaissance, jamais été proposé dans le cas de matériaux viscoélastiques fissurés.** Ceci en grande partie à cause des difficultés techniques que rencontre la caractérisation de cette zone localisée. Nous avons pu voir que **le profil de déformation près de la fissure suivait une loi de puissance de x** (x étant la distance par rapport à la pointe de fissure), se rapprochant d'un comportement élastique linéaire aux petits ε_{PS} et d'un comportement élastique non-linéaire aux grands ε_{PS}. **Une estimation de la déformation maximale en pointe de fissure, ε_{max}, a été proposée.** Ce paramètre semble révéler **deux types d'évolution de dc/dN en présence ou non de la zone des grandes déformations.**

Une comparaison entre les mélanges peut maintenant être faite en utilisant la même démarche que celle employée pour le mélange 20CB_8XL.

5.3.5 Comparaison entre les mélanges

Une première démarche peut consister à comparer les profils de déformation près d'une fissure, pour tous les mélanges, à iso-ε_{PS}. La Figure 5-30 est un exemple de superposition obtenue pour les différents mélanges. La comparaison des profils peut être envisagée car, comme il a été vu au Chapitre 4, les rayons de fond de fissure sont proches pour les mélanges chargés à iso-ε.

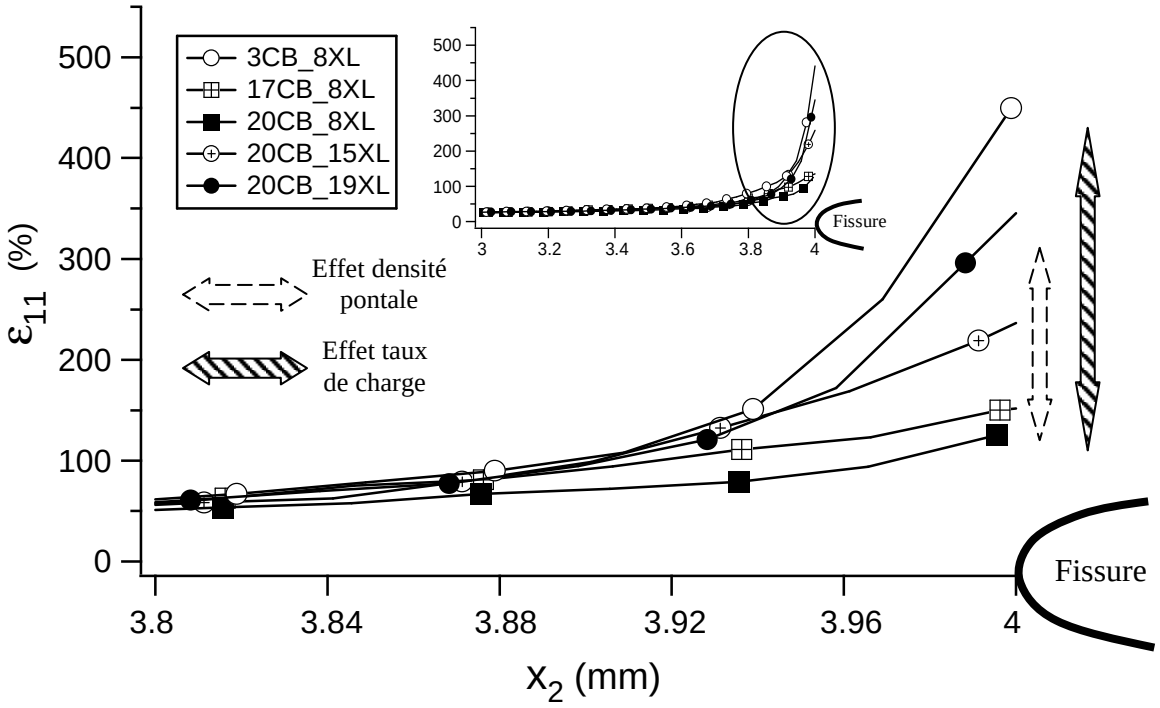


Figure 5-30.Exemple de superposition des profils de déformation $\varepsilon_{11}(x_2)$, près d'une fissure, de tous les mélanges, pour une déformation globale ε_{PS} = 23%.

La Figure 5-30 montre des différences importantes entre les mélanges en terme de profil de déformation et en terme de déformation maximale en fond de fissure, ε_{max}. Mais il faut bien se rappeler, d'après la partie précédente, que plus ε_{max} est grand, plus les barres d'erreur sont importantes. Il faut noter que ces mélanges sont regroupés suivant le classement mentionné dans les Chapitres 2 et 4. A iso-ε_{PS}, le mélange 3CB_8XL présentent la déformation en fond de fissure la plus élevée (en considérant que les rayons de fond de fissure sont très proches,

pour tous les mélanges). Les mélanges 20CB_15XL et 20CB_19XL présentent une déformation et une longueur de « process zone » plus élevées que 20CB_8XL et 17CB_8XL. Mais ces derniers présentent une longueur de zone d'influence plus importante. Pour analyser plus en détail l'évolution de ces paramètres, nous allons utiliser la démarche exposée précédemment en représentant L_{ZI}, L_{PZ}, et ε_{max} en fonction de ε_{PS} , $\mathcal{G}$, et dc/dN (Il faut rappeler que, pour 3CB_8XL, 20CB_15XL et 20CB_19XL, la fissure se propage à partir de ε_{PS} ~30% pendant l'acquisition des images).

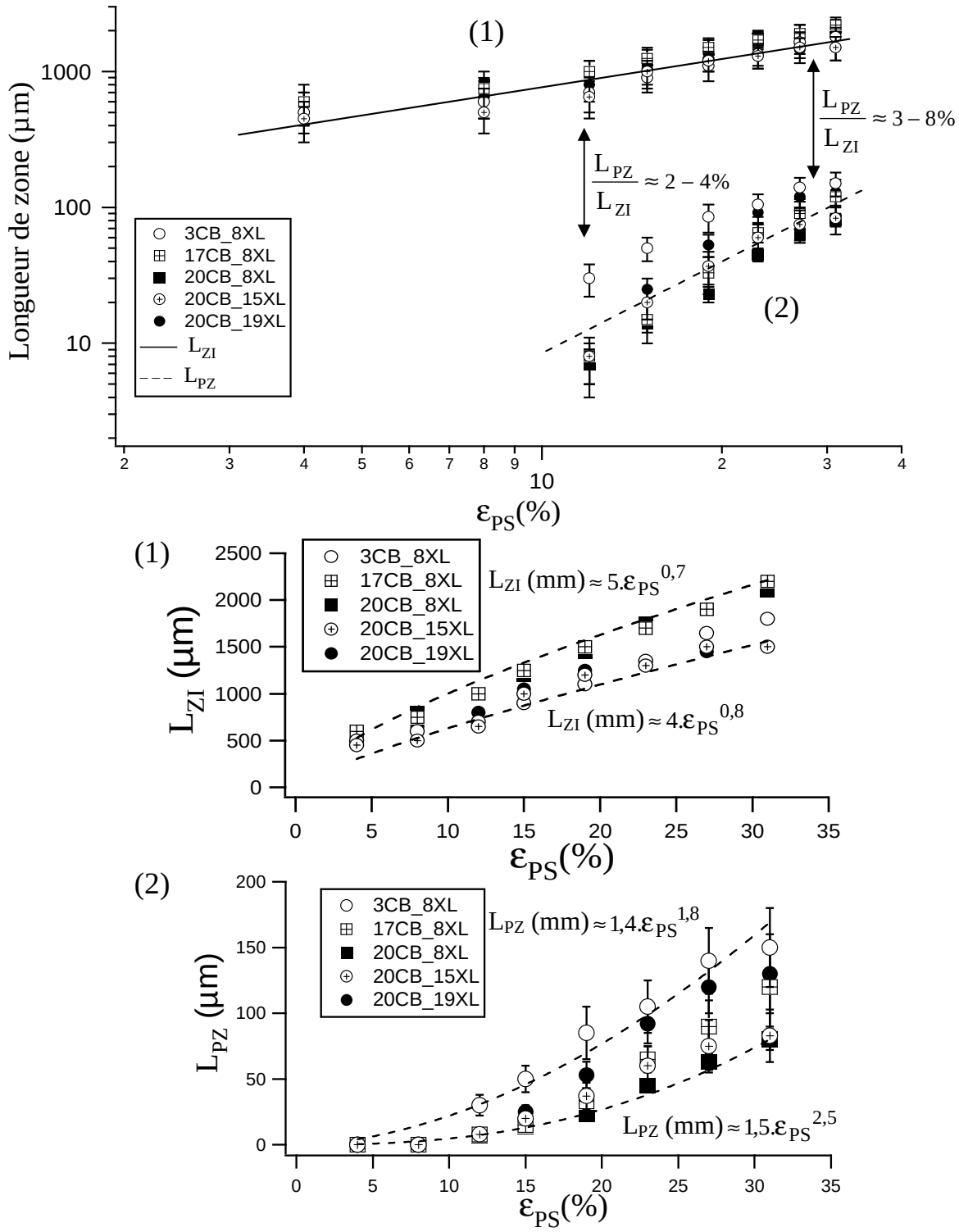


Figure 5-31. Evolution des longueurs L_{ZI} et L_{PZ} en fonction de la déformation globale appliquée ε_{PS}, pour tous les mélanges.

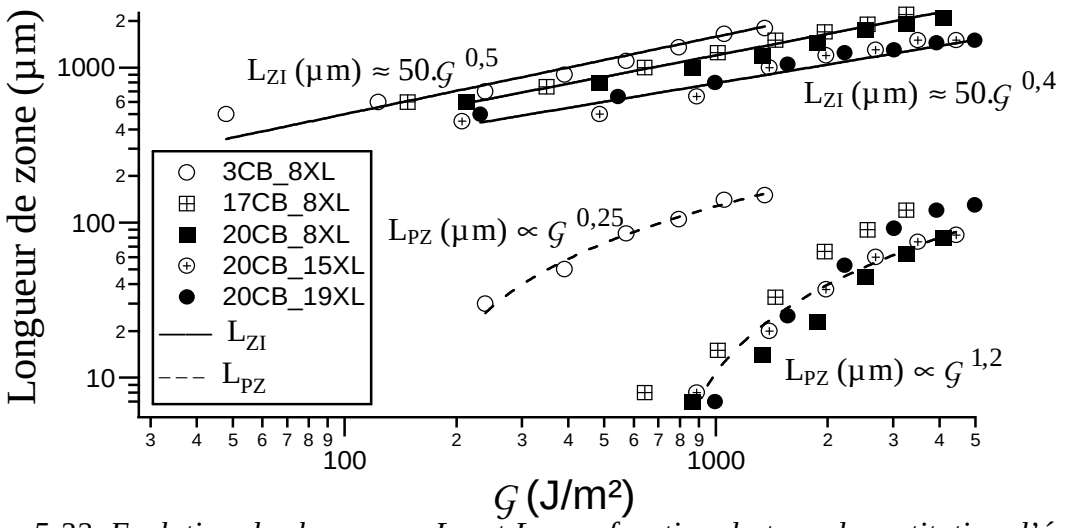


Figure 5-32. Evolution des longueurs L_{ZI} et L_{PZ} en fonction du taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$, pouvant correspondre en fatigue, pour tous les mélanges.

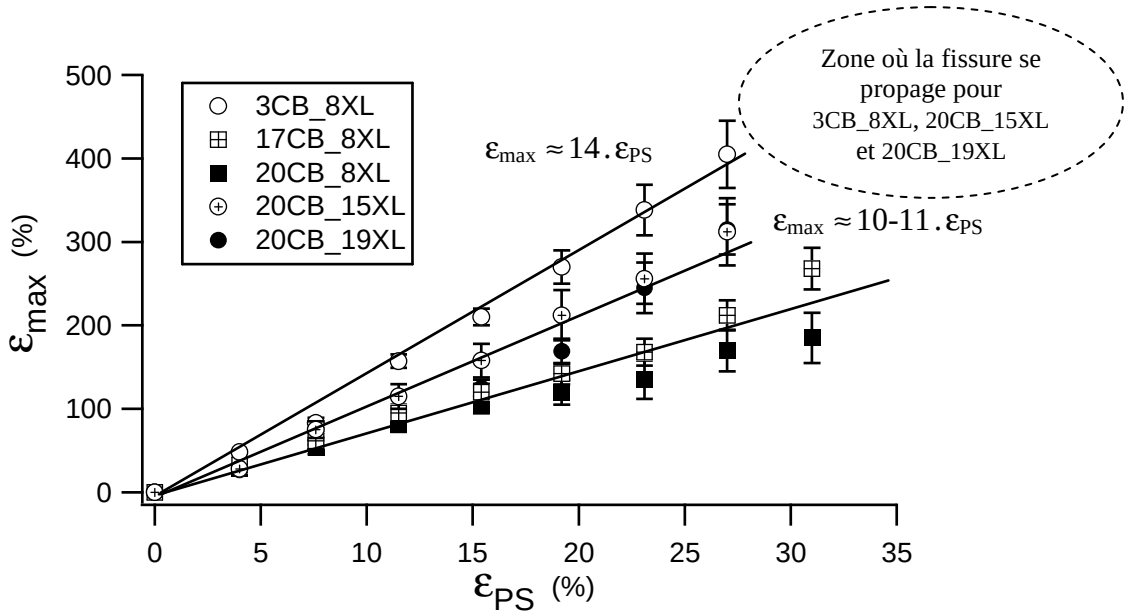


Figure 5-33. Evolution de ε_{max} en fonction de ε_{PS} pour tous les mélanges.

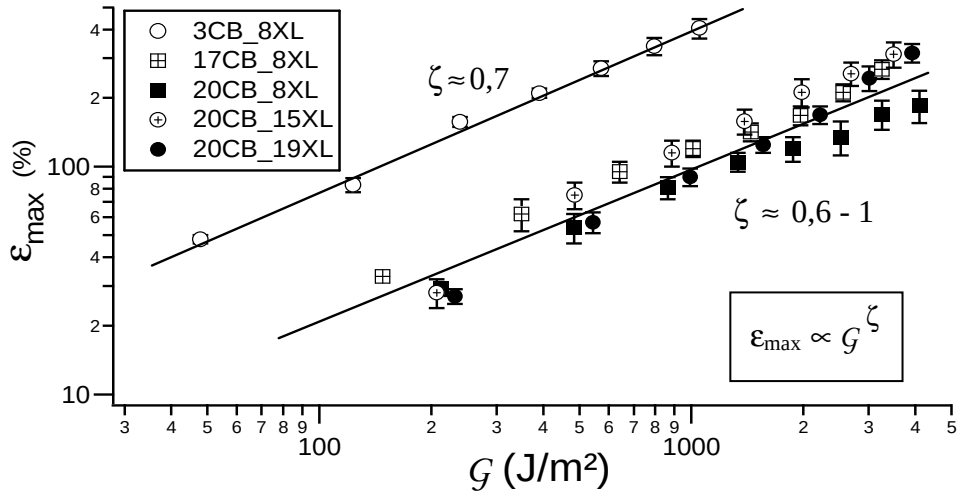


Figure 5-34. Evolution de ε_{max} en fonction de $\mathcal{G}$ pour tous les mélanges.

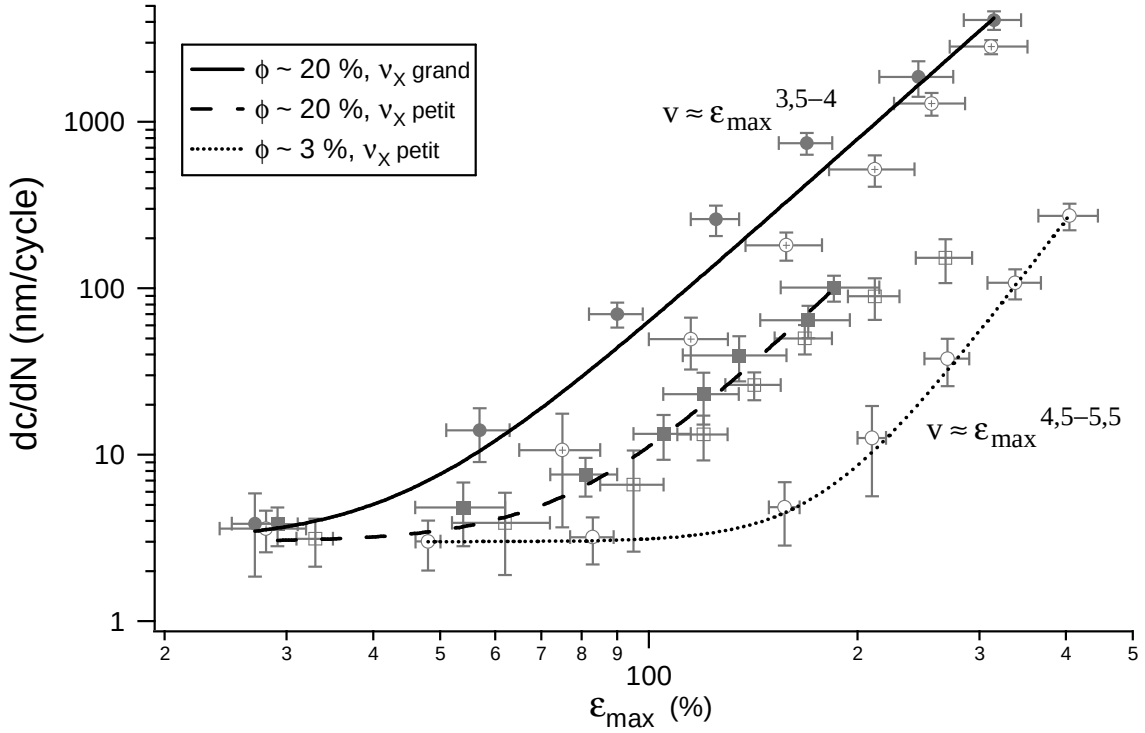


Figure 5-35. Evolution de dc/dN en fonction de ε_{max} pour tous les mélanges.

Nous attirons l'attention sur les Figures 5-33 et 5-35. La représentation des longueurs de zone et de ε_{max} en fonction de $\mathcal{G}$ est très importante car elle montre clairement **l'importance de l'effet « charge » à iso-$\mathcal{G}$**. En effet, les valeurs de L_{PZ}, et ε_{max} sont beaucoup plus élevées pour le mélange 3CB_8XL que pour les autres (jusqu'à 1décade). De plus, **à iso-$\mathcal{G}$, il y a peu (voire pas) d'effet lié à la densité pontale sur les dimensions de la zone de process et sur la valeur de ε_{max}**, ce qui est une information très importante.

D'autres informations importantes peuvent être extraites des figures précédentes :

- **L_{ZI}, L_{PZ}, et ε_{max} augmentent avec ε_{PS}, $\mathcal{G}$, et dc/dN en loi de puissance**.

- Dans la gamme de déformation globale utilisée en fatigue, **L_{ZI} ~ 1-2mm, L_{PZ} ~ 50-150µm (~ 10-15% de L_{ZI}) et ε_{max} ~ 10ε_{PS}**.

- A iso-ε_{PS}, les mélanges chargés peu réticulés semblent présenter des zones d'influence et de process beaucoup plus grandes comparées aux autres mélanges. En revanche, les mélanges chargés très réticulés ont une déformation maximale ε_{max} plus importante.

- **A iso-$\mathcal{G}$, tous les mélanges chargés suivent pratiquement la même tendance en terme de L_{ZI}, L_{PZ}, et ε_{max}.**

- **Le mélange 3CB_8XL montre, en règle générale, des valeurs de L_{ZI}, L_{PZ}, et ε_{max} élevées comparées aux autres mélanges, aussi bien à iso-ε qu'à iso-$\mathcal{G}$.**

- La Figure 5-35 est très intéressante. Elle montre qu'**à iso-ε_{max} en pointe de fissure les vitesses de propagation de fissure sont très différentes, les mélanges sont classés, en terme de dc/dN, suivant l'importance de leur contribution énergétique** (Signalons que la même répartition des mélanges est observable, en terme de dc/dN, en fonction de L_{ZI} ou de L_{PZ}). La question qui se pose alors est de savoir si la vitesse de propagation de la fissure en fatigue peut être reliée à l'énergie dissipée par un morceau de matière qui finit par atteindre, en pointe de fissure, la déformation ε_{max}. Une étude de dc/dN en fonction des différentes

densités d'énergie existant lors d'une sollicitation cyclée peut alors être envisagée. On considère le travail W fourni pour aboutir jusqu'à ε_{max}, et nous supposons qu'en fond de fissure, la matière est soumise à une traction uniaxiale (Figure 5-36).

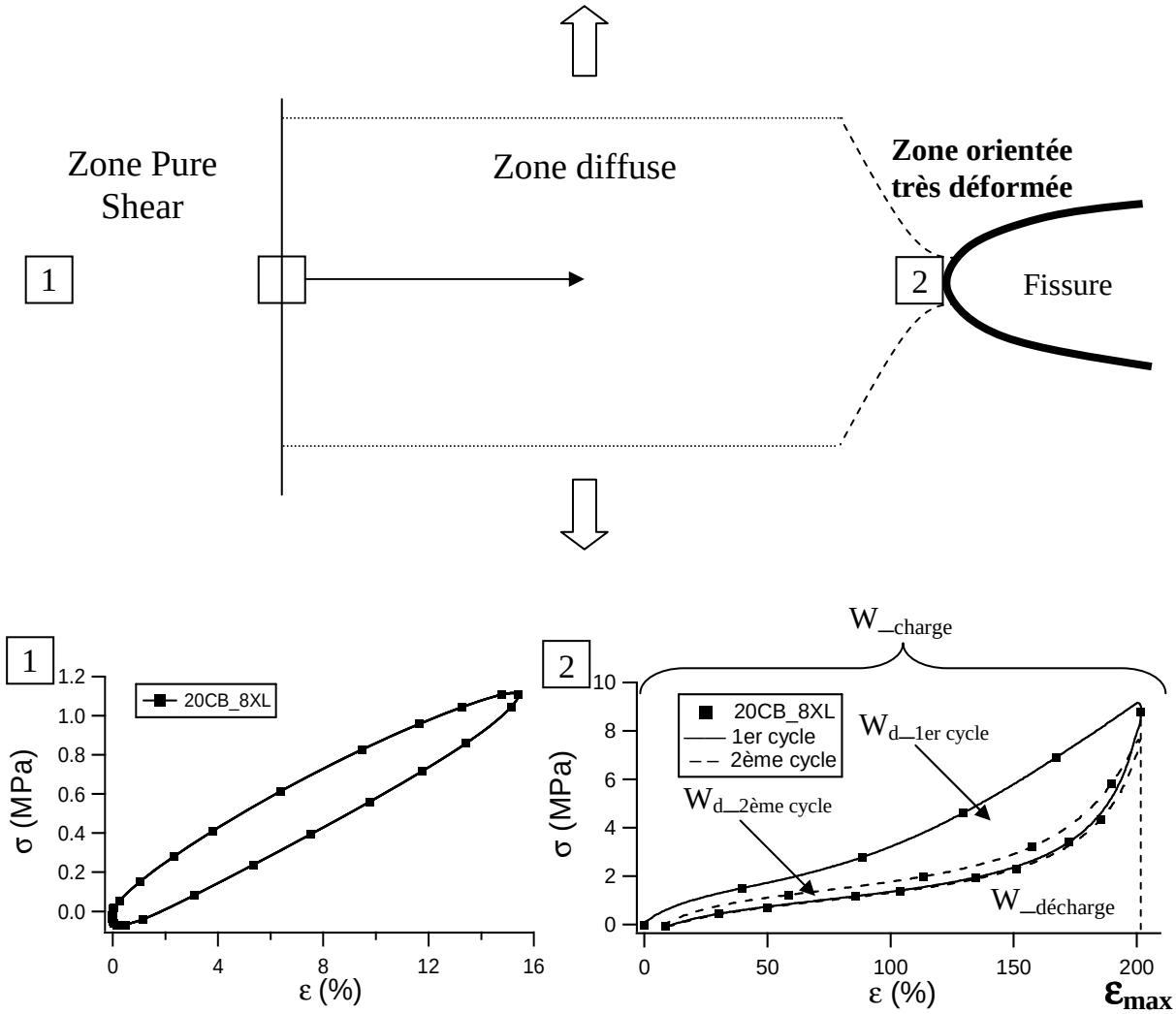


Figure 5-36. Représentation des courbes σ-ε pouvant refléter la sollicitation subie par un morceau de matière se trouvant dans l'axe de la fissure.

Nous allons maintenant représenter dc/dN en fonction de la densité d'énergie stockée ou dissipée dans le matériau en traction uniaxiale au niveau de déformation ε_{max}. Nous avons utilisé trois mesures différentes de densité d'énergie qui nous paraissaient intéressantes : $W_{d_1er\ cycle}(\varepsilon_{max})$, $W_{d_2ème\ cycle}(\varepsilon_{max})$, $W_{_charge}(\varepsilon_{max})$ (c'est-à-dire l'aire totale en dessous de la courbe de charge du 1er cycle), ou de $W_{_decharge}(\varepsilon_{max})$ (Figure 5-37). Dans la Figure 5-37, $W_{_1er\ cycle}(\varepsilon_{max})$, $W_{_charge}(\varepsilon_{max})$ et $W_{_decharge}(\varepsilon_{max})$ ont été estimées à partir des courbes obtenues en traction uniaxiale cyclée (Chapitre 2). Il n'est pas nécessaire de représenter dc/dN en fonction de $W_{d_2ème\ cycle}(\varepsilon_{max})$ car la répartition des mélanges est la même que dans la Figure 5-37 (a). Quant à la représentation en fonction de l'aire en dessous de la courbe de charge du 2ème cycle, elle n'est pas nécessaire car la répartition des mélanges est la même que dans la Figure 5-37 (b).

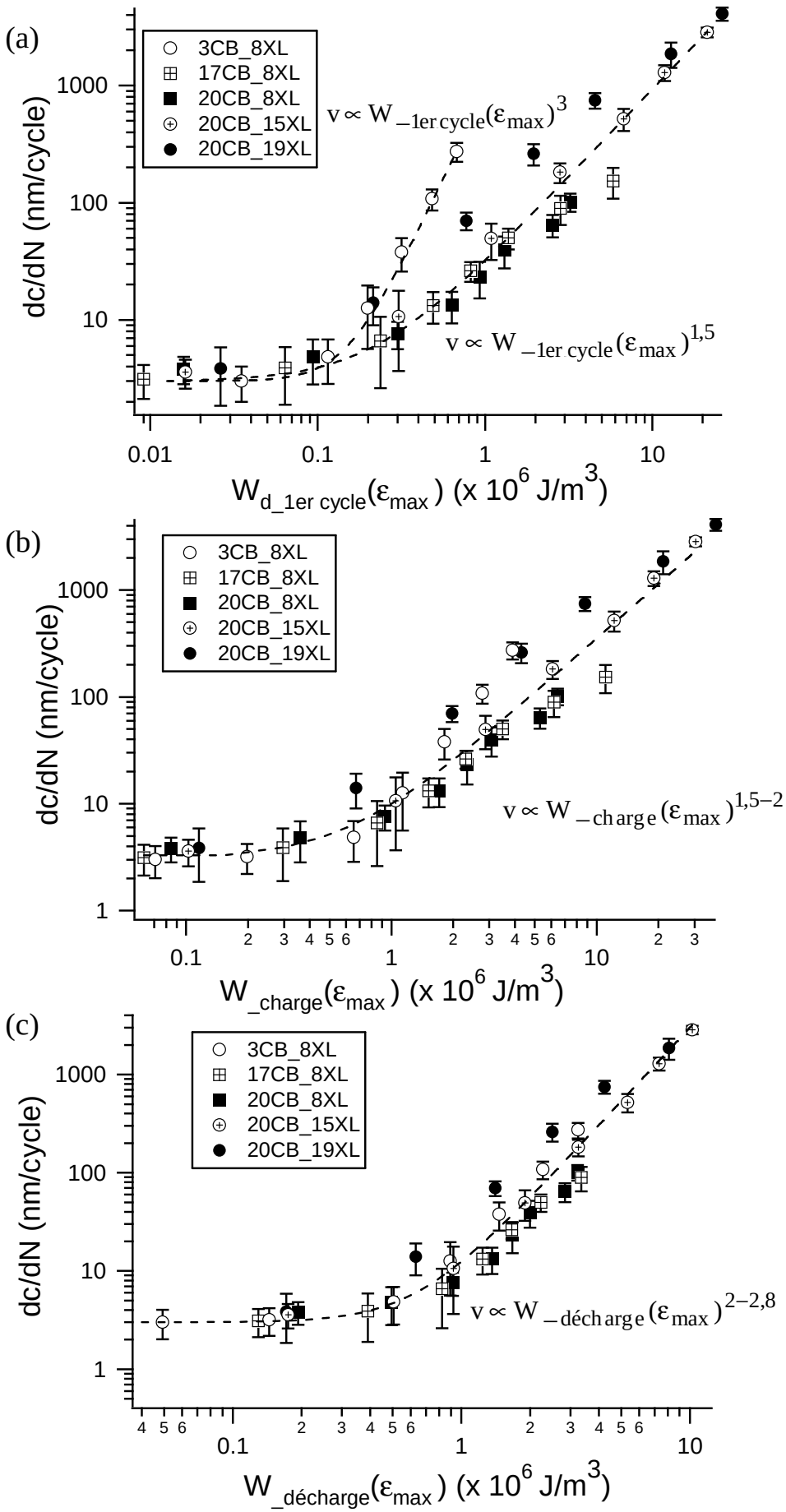


Figure 5-37. Représentation, pour tous les mélanges, de dc/dN en fonction de (a). $W_{d_1er\ cycle}(\varepsilon_{max})$, (b). $W_{_charge}(\varepsilon_{max})$, et (c). $W_{_décharge}(\varepsilon_{max})$.

A R E T E N I R

La Figure 5-37 (c) est particulièrement intéressante car elle montre un rassemblement des mélanges suivant une même tendance en $W_{_décharge}(\varepsilon_{max})$ (même le mélange le moins chargé suit cette tendance !). Physiquement la courbe de décharge de deuxième cycle est la meilleure représentation que nous ayons de la densité d'énergie élastique stockée dans l'élastomère à ce niveau de déformation.

Il est intéressant de voir que pour un passage d'une décade de $W_{_décharge}(\varepsilon_{max})$, dc/dN augmente de 2 décades. La densité d'énergie $W_{_décharge}$ peut donc aussi servir à relier la vitesse de propagation de fissure en fatigue (information macroscopique) à ε_{max} qui est une information locale. D'après cette figure, cela voudrait dire que, connaissant la relation entre dc/dN et $W_{_décharge}(\varepsilon_{max})$, **il suffit de disposer de deux informations (ε_{max} en fond de fissure après fatigue, et $W_{_décharge}$ après des mesures faites par une sollicitation cyclique) pour pouvoir estimer dc/dN, que ce soit pour un mélange chargé, peu chargé, réticulé ou peu réticulé.**

On se rend bien compte que l'utilisation d'une information locale comme ε_{max} peut impliquer la définition d'un critère local et pourquoi pas, comme dans l'approche de Brown (Chapitre 3), d'un taux de restitution d'énergie local, $\mathbf{g_{local}}$. Mais, pour passer d'un $W_{_décharge}(\varepsilon_{max})$ en J/m^3 à un g_{local} en J/m^2, il manque un paramètre ayant la dimension d'une longueur. Le paramètre qui semble le plus pertinent est celui délimitant verticalement la zone des grandes déformations que nous avons décrit précédemment et que nous appellerons $\hbar$. Tout comme ε_{max}, l'estimation de $\hbar$ est délicate et approximative à cause de la position et de la forme du fond de fissure, mais aussi à cause de la déformation suivant l'axe horizontal, ε_{22}, qui va augmenter l'erreur à mesure que la déformation globale appliquée va augmenter. Malgré tout, une estimation peut être proposée (Figure 5-38) en considérant que $\hbar$ correspond à la longueur x_1 où $\varepsilon_{11} > 0{,}9 \,.\, \varepsilon_{max}$. En effet, à cause du bruit de mesure, la pente de $d_1 = f(x_1)$ n'est pas strictement constante et la dérivée de d_1 peut connaître des fluctuations importantes. C'est pourquoi nous choisissons de délimiter $\hbar$ à partir de $\varepsilon_{11} > 0{,}9 \,.\, \varepsilon_{max}$ et non lorsque $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{max}$. La définition qui pourrait être faite de g_{local} serait donc :

$$g_{local} = W_{_décharge}(\varepsilon_{max}) \,.\, \hbar \qquad \textbf{Eq. 5-13}$$

La hauteur $\hbar$ varie généralement entre 100µm pour les petits ε_{PS} et 50-60µm pour les grands ε_{PS} (Figure 5-39). Dans la Figure 5-39, les hauteurs pour les mélanges 17CB_8XL et 20CB_15XL n'ont pas été représentées, mais leurs valeurs sont voisines de celles de 20CB_8XL. Nous observons donc une décroissance quasi-linéaire de $\hbar$ lorsque ε_{PS} augmente. Ce paramètre a peu d'influence dans l'expression de g_{local} aux grands ε_{PS}.

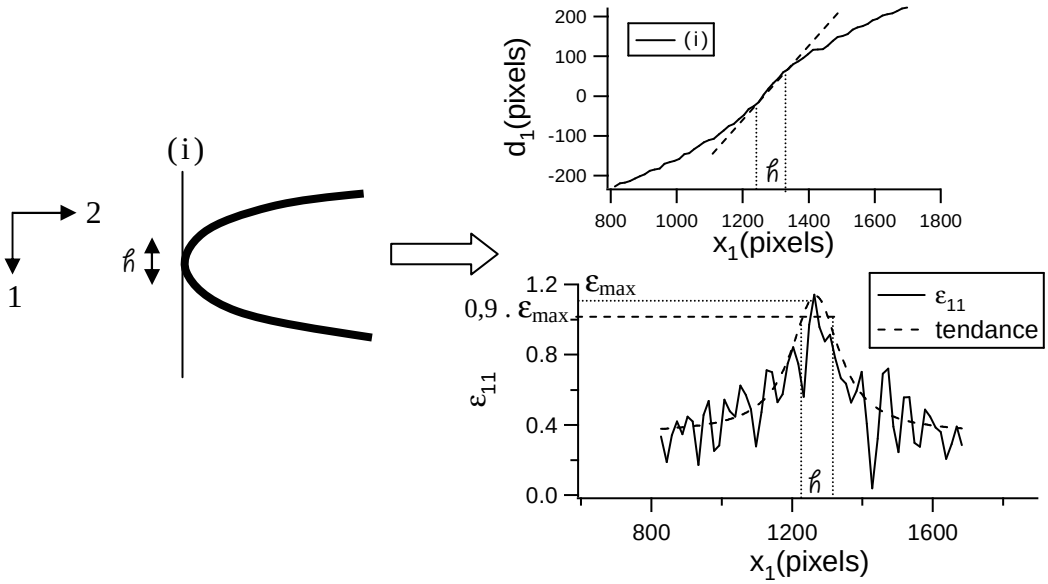


Figure 5-38. Méthode d'estimation de ℏ en pointe de fissure.

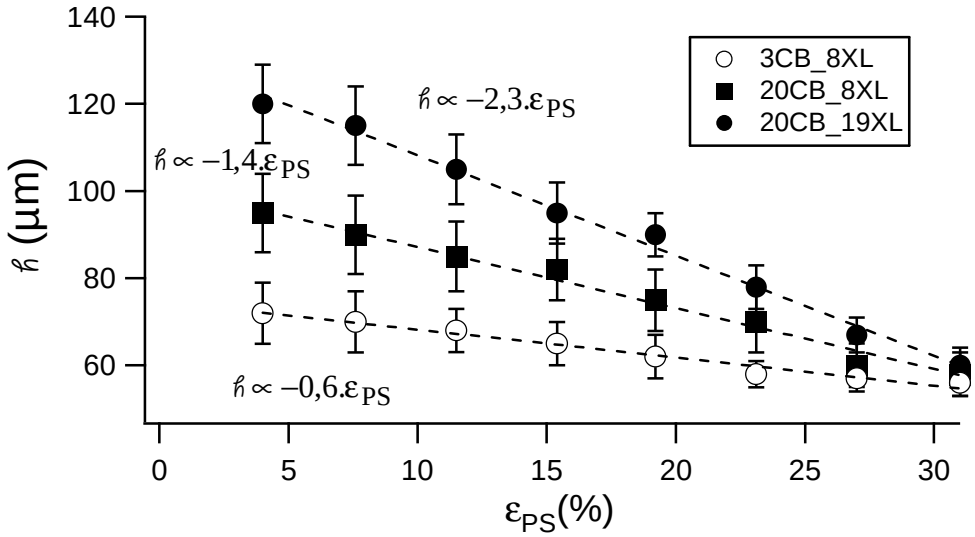


Figure 5-39.Evolution de ℏ en fonction de ε_{PS}.

Nous pouvons donc faire intervenir g_{local} dans la représentation de dc/dN et de $\mathcal{G}$ (Figure 5-40).

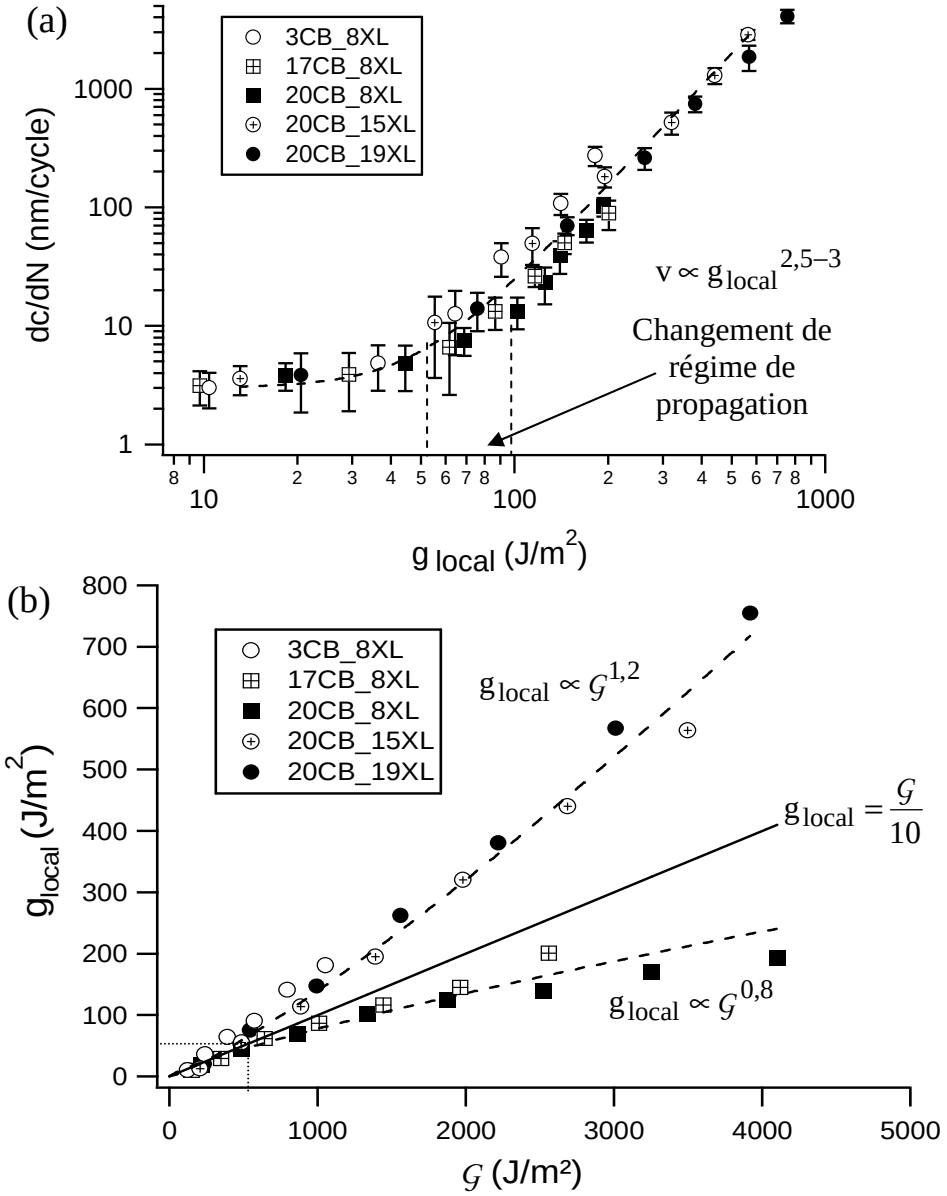


Figure 5-40. Représentation de (a). dc/dN en fonction de g_{local}, (b). g_{local} en fonction de $\mathcal{G}$.

La Figure 5-40(a) montre encore un rassemblement des mélanges, mais cette fois-ci suivant une loi de puissance de g_{local}. La Figure 5-40(b) révèle une différence nette entre 2 catégories de mélanges suivant s'ils sont au-dessus ou en dessous de la courbe $g_{local} = \mathcal{G}/10$. En effet, aux petits $\mathcal{G}$, les mélanges semblent suivre cette tendance jusqu'à un g_{local} = 50 J/m², soit pour un $\mathcal{G}$ = 500 J/m². A des $\mathcal{G}$ plus importants, les mélanges se séparent conformément à leur résistance à la fatigue, c'est-à-dire que les mélanges chargés peu réticulés (résistants à la fatigue) ont un $g_{local} < \mathcal{G}/10$. Quant aux mélanges chargés très réticulés et 3CB_8XL (peu résistants à la fatigue), ils ont un $g_{local} > \mathcal{G}/10$.

Nous ne détaillerons pas davantage l'approche locale. Sa définition sera discutée par la suite.

- Comme dans la partie précédente, nous pouvons extrapoler les données obtenues au cas où la fissure commence à se propager, d'après l'étude faite en statique (Tableau 5-2).

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
ε global nécessaire pour faire propager la fissure	30 %-46 %	50 % -77 %	77 %-92 %	27 %-38 %	27 %-38 %
ξ_{min} (%)	540	480	460	350	350
ξ_{moyen} (%)	820	790	780	575	525
$1+\varepsilon_{max}$ (%)	520 - 744	500 - 716	562 - 652	370 - 480	397 – 518
L_{ZI} (mm)	1,5 - 2,1	3,0 - 4,0	4,0 - 4,7	1,4 - 1,8	1,4 - 1,8
L_{PZ} (µm)	~ 150	~ 700	~ 1000	~ 100	~ 125
L_{PZ}/L_{ZI}	~ 7%	~ 20%	~ 20%	~ 6%	~ 8%

Tableau 5-2.Estimation des valeurs de L_{ZI}, L_{PZ}, et ε_{max}, pour tous les mélanges, lors d'une propagation de fissure en « statique ».

Les valeurs de $1+\varepsilon_{max}$, déduites pour une propagation en statique, peuvent être encadrées par celles de ξ_{min} et ξ_{moyen}. L'évolution de ε_{max} jusqu'à la propagation de la fissure en statique tend donc bien vers l'extensibilité limite du réseau. Il est intéressant de remarquer que L_{PZ} atteint, dans le cas de 20CB_8XL et 17CB_8XL, 20% de L_{ZI}.

5.3.6 Influence de ε_{max} et de g_{local} sur les paramètres précédemment étudiés

- Le rayon de fond de fissure

Il a été vu au Chapitre 4 que les tous les mélanges chargés présentaient en général des rayons de fond de fissure qui étaient très proches à iso-ε. Pour les discussions qui vont suivre, nous allons supposer que les rayons de fond de fissure R sont égaux, pour tous les mélanges (le cas du mélange 3CB_8XL est à considérer à part car il présente de grandes fluctuations de R en fatigue), à iso-ε (nous prenons par exemple les valeurs du rayon de 20CB_8XL). Il peut être intéressant de représenter l'évolution de R en fonction de ε_{max} et de g_{local} (Figure 5-41).

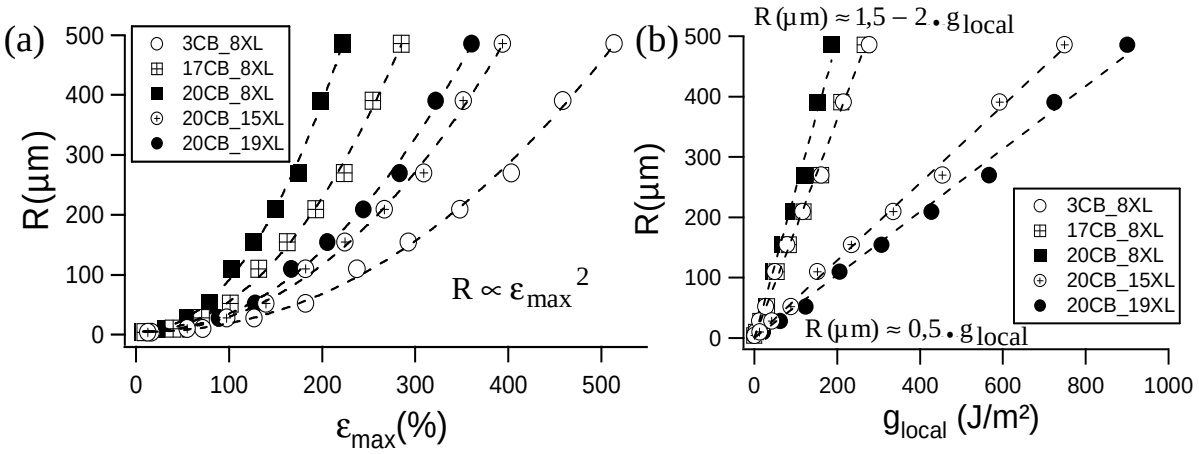


Figure 5-41. Représentation du rayon de fond de fissure R en fonction de (a). ε_{max} et de (b). g_{local}.

Nous remarquons qu'à **iso-g_{local}, les mélanges les moins réticulés présentent un rayon de fond de fissure 2 à 4 fois plus important que celui des plus réticulés**. Il faudra apporter ~ 2 fois plus d'énergie en fond de fissure pour les mélanges les plus réticulés pour que tous les mélanges aient un rayon de fond de fissure identique.

Cela résulte surtout du fait que les mélanges chargés les moins réticulés demandent l'application d'un $\mathcal{G}$ beaucoup plus élevé pour obtenir le même g_{local}.

- La température

Nous pouvons représenter la température maximale en pointe de fissure, T_{FDF}, en fonction de ε_{max} et de g_{local} ainsi que l'écart T_{FDF}-T_{bulk}, en fonction de g_{local} (Figure 5-42).

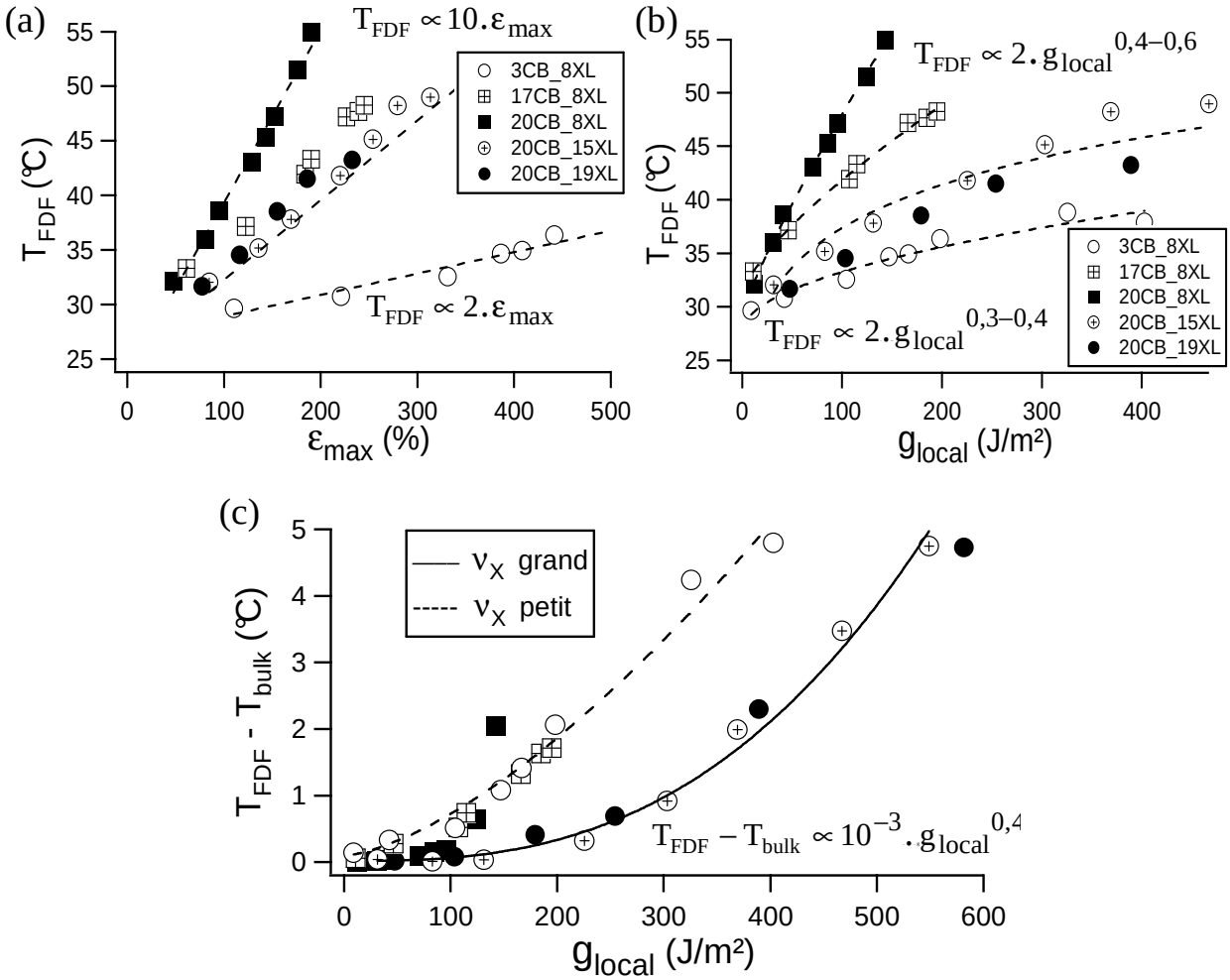


Figure 5-42. Représentation, pour tous les mélanges de T_{FDF} en fonction de (a).ε_{max}, et (b). g_{local} .(c). T_{FDF} - T_{bulk} en fonction de g_{local} .

D'après les Figures 5-43 (a) et (b), on retrouve un classement des mélanges suivant le taux de charge, mais le pilotage de la température T_{FDF} par ce dernier n'est plus aussi net. Il faut noter (Figures 5-43 (c)) qu'à **iso-g_{local}, l'écart de température entre le bulk et le fond de fissure est plus important pour les mélanges les moins réticulés** (même type d'analyse que pour le rayon R). La différence entre les mélanges peu réticulés et très réticulés est de ~ 2°C à iso-g_{local}. Cet échauffement local plus important en tête de fissure pour les mélanges les plus

résistants à la fatigue ne permet pas d'expliquer les résultats en termes de dc/dN. En effet les mélanges chargés peu réticulés et le mélange non chargé ont tous les deux un échauffement important mais pour des raisons différentes. Les premiers ont une zone d'influence occupant un volume important mais à ε_{max} plus faible et les deuxièmes ont une zone de déformation de volume plus petit mais avec un ε_{max} nettement plus élevé.

Nous avons donc étudié le profil de déformation près d'une fissure dans le cas d'une éprouvette PS et les éléments pouvant influer sur la propagation de fissure en fatigue (le lien entre dc/dN et $W_{décharge}(\varepsilon_{max})$, l'introduction de g_{local}). Ces considérations en énergie peuvent être testées de façon simple en étudiant une éprouvette homothétique de taille plus petite, la miniPS.

5.3.7 Cas des éprouvettes miniPS

Quelques analyses du champ de déformation local ont été faites sur les éprouvettes miniPS. La Figure 5-43 donne un exemple de profils obtenus à différentes déformations globales. La Figure 5-44 compare les profils de déformation $\varepsilon_{11}(x)$ des éprouvettes PS et miniPS, à iso-ε, ainsi que les valeurs de ε_{max} à iso-ε et iso-$\mathcal{G}$.

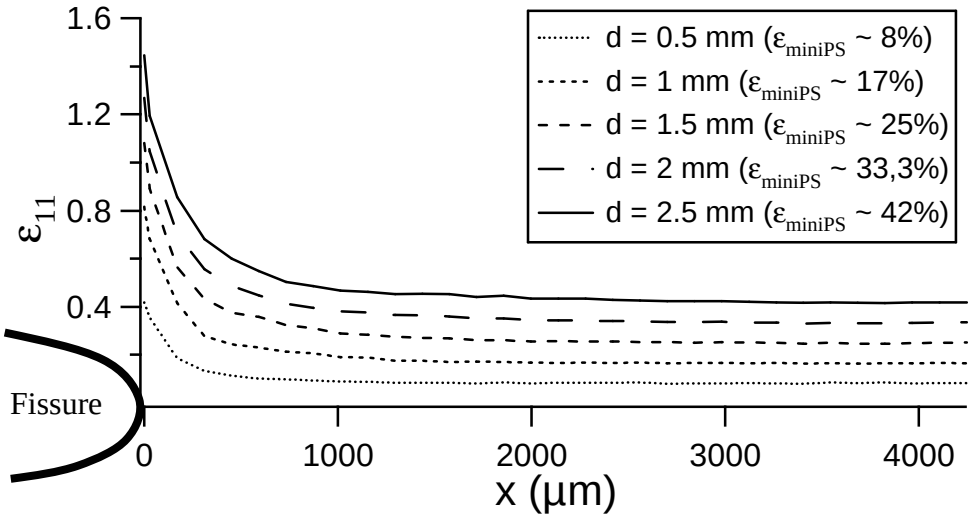


Figure 5-43. Représentation de $\varepsilon_{11}(x)$ pour différents déplacements globaux d appliqués. Eprouvette miniPS du mélange 17CB_8XL

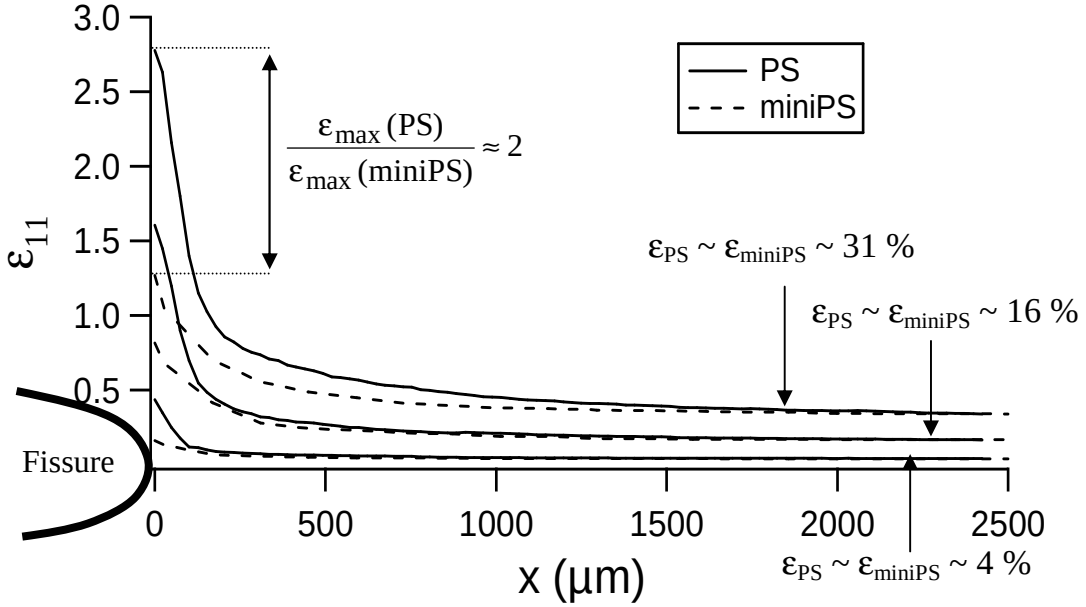


Figure 5-44. Superposition des profils de déformation $\varepsilon_{11}(x)$ pour les éprouvettes PS et miniPS à iso-ε. Cas du mélange 3CB_17XL.

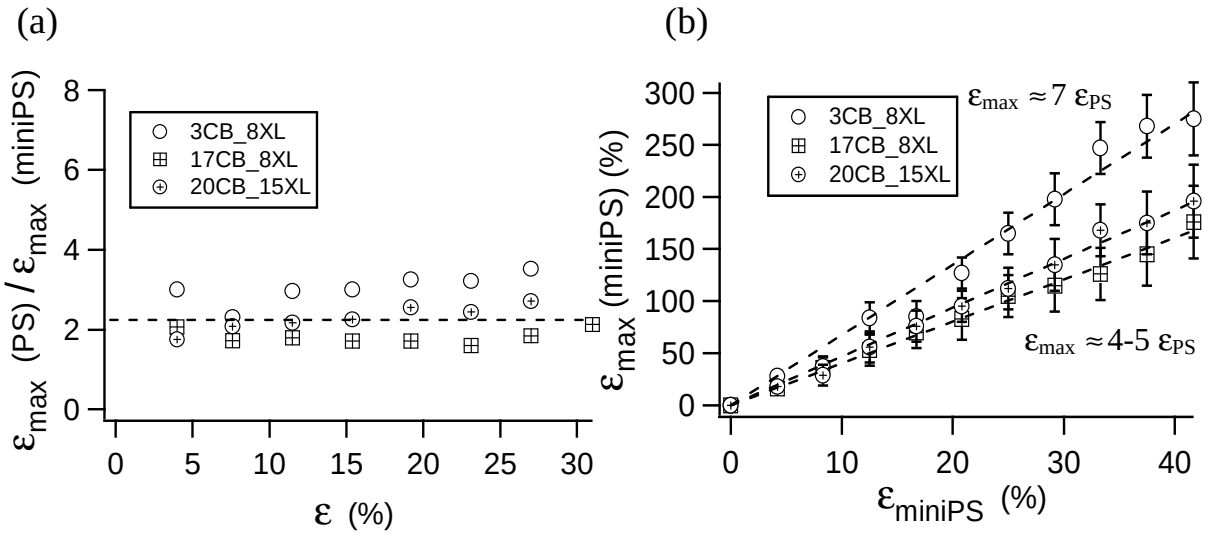


Figure 5-45. Représentation de (a).ε_{max}(PS)/ε_{max}(miniPS) en fonction de la déformation globale appliquée, (b). ε_{max}(miniPS) en fonction de ε_{miniPS}. Cas de 3CB_8XL, 17CB_8XL et 20CB_15XL.

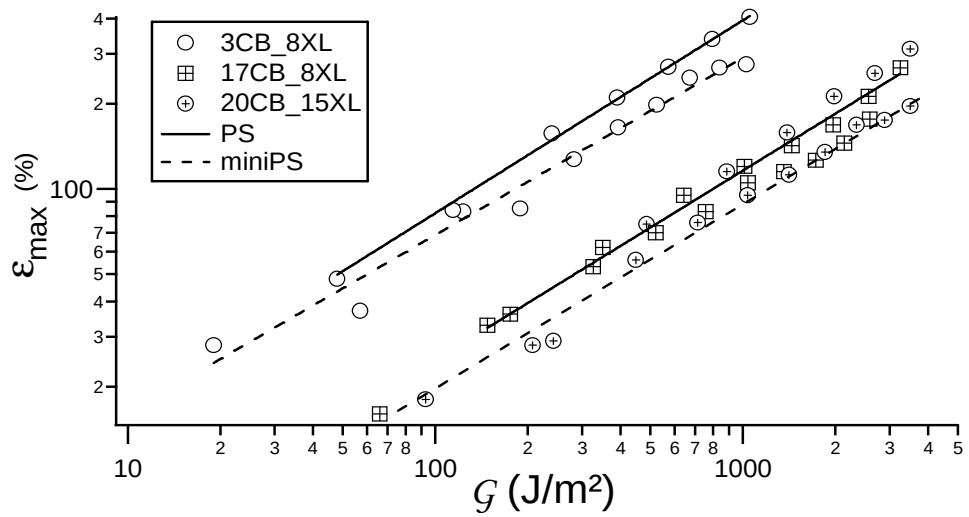


Figure 5-46. Evolution de ε_{max} en fonction de $\mathcal{G}$ pour les éprouvettes PS et miniPS. Cas de 3CB_8XL, 17CB_8XL, 20CB_15XL.

Les Figures 5-46 et 5-47 montrent que la déformation en tête de fissure ε_{max} des PS est deux fois plus importante que celle des miniPS. La répartition des valeurs de ε_{max}(miniPS), pour chaque mélange, est la même que celle de ε_{max}(PS) à iso-ε et iso-$\mathcal{G}$ (Figures 5-46 (b) et 5-47). Cela est cohérent avec les résultats du chapitre 4 qui montrent une quasi-superposition des courbes dc/dN = f($\mathcal{G}$) des PS et des miniPS. Ces résultats montrent donc que le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$, critère global s'il en est se traduit bien par un état de déformation identique au niveau local de la tête de fissure, ce qui explique simplement le fait que dc/dN dépende du $\mathcal{G}$. Il n'était pas du tout évident a priori que ce résultat classique de la mécanique de la rupture linéaire s'applique aux élastomères chargés. La différence importante entre le comportement de tous les chargés et celui du non chargé suggère par contre que le transfert de contrainte en tête de fissure se fait de façon très différente entre les deux familles de matériaux.

5.3.8 Prévision possible avant fatigue ?

Jusqu'à présent, nous avons toujours présenté les champs de déplacement après fatigue, c'est-à-dire après l'émoussement et après que la fissure se soit propagée de 1mm, dans le régime stationnaire. A cette étape, le champ de déplacement est stable et rencontre peu d'évolutions temporelles. Nous avons vu qu'il était possible de relier dc/dN à ε_{max} par une courbe rassemblant les mélanges suivant une même tendance. Suite à cette « courbe maîtresse », on peut se demander si la mesure de ε_{max} et $\hbar$ avant fatigue permettrait aussi d'aboutir à une courbe de rassemblement. En d'autres termes, peut-on se passer des mesures en fatigue pour remonter à dc/dN, connaissant la « courbe maîtresse » ?

Avant toute chose, on pourrait se demander si les valeurs de ε_{max} (après fatigue) ne sont que le résultat d'une relaxation statique, étant donné que nous prenons les clichés avec la méthode d'« Enregistrement statique à différents niveaux de déplacement ». En général, après avoir réglé l'appareil photo, la luminosité et la distance de travail, la prise des clichés ne prend qu'une dizaine de secondes (temps d'exposition) entre chaque pas de déplacement imposé. Il est donc peu probable que les différences observées entre les mélanges puissent être le résultat

d'une relaxation statique. Même si cette dernière influait, les déformations locales varieraient au plus de 10-20%.

En revanche, il est probable que les différences observées soient liées au conditionnement du matériau durant la fatigue (Figure 5-47). Les quelques analyses Correli faites avant fatigue montrent des valeurs de ε_{max} avant fatigue plus importantes qu'après fatigue. Mais, la différence ε_{max} (avant fatigue) / ε_{max} (après fatigue) varie d'une éprouvette à une autre pour chaque mélange. Il faut se dire que durant l'émoussement, le matériau va fluer (Chapitre 4), ce qui peut expliquer la différence entre les valeurs de ε_{max}. On peut donc se demander si les valeurs obtenues avec ε_{max} (après fatigue) ne sont que le résultat du fluage dynamique de l'éprouvette. Il est possible que l'on retrouve la courbe maîtresse dc/dN = f(g_{local}) en connaissant ε_{max} (avant fatigue) et les courbes de fluage dynamique.

Mais, il n'y a pas que le fluage dynamique qui peut expliquer les différences de ε_{max} avant/après fatigue. La relaxation statique a, cette fois-ci, plus de chance d'influer avant fatigue. A partir du moment où la matière en pointe de fissure n'a pas encore subi la sollicitation, le moindre écart de déplacement fera intervenir l'effet Mullins et une relaxation rapide. La meilleure solution pour éviter cet effet de relaxation est d'étudier le champ de déformation en dynamique, durant l'émoussement. Il faut se dire que, pendant l'émoussement, ε_{max} peut varier beaucoup dans le temps suivant le mélange étudié (cf. les courbes de fluage du Chapitre 2), sans compter qu'à cette étape, le matériau s'autoéchauffe et est en train de stabiliser sa température. L'hypothèse souvent émise est que les déformations ε_{max} avant et après fatigue dépendraient des courbes de fluage. Si cela se vérifiait, l'expérimentateur, qui connaît la courbe « maîtresse » de ses mélanges, pourrait prévoir dc/dN en ne relevant que ε_{max} avant fatigue.

Faute de temps, il n'a pas été possible d'étudier de façon systématique le champ de déformation durant l'émoussement mais la recherche de la relation ε_{max} (après fatigue) = f(ε_{max} (avant fatigue)) pourrait en principe apporter une économie de temps d'expérience considérable.

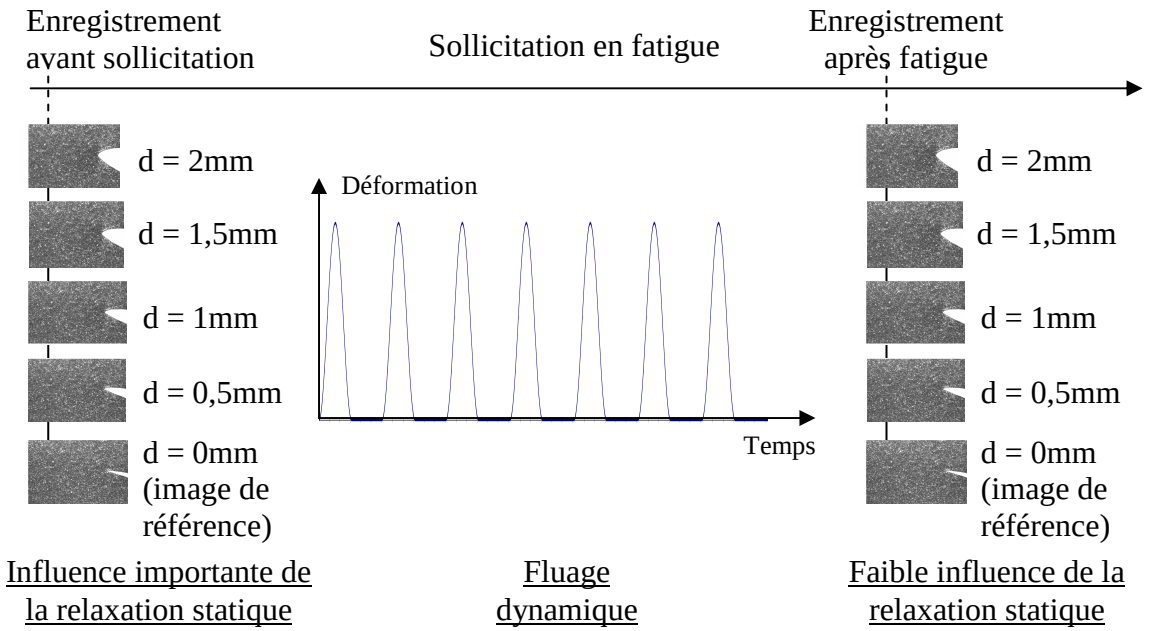


Figure 5-47. Phases d'enregistrement statique à différents niveaux de déplacement. Exemple traité pour un déplacement maximum de 2mm. Indication des effets possibles de la relaxation et du fluage.

A RETENIR

La Corrélation d'Images Numériques est donc un outil prometteur qui a mis en évidence l'existence d'une zone d'influence en pointe de fissure. A l'intérieur de cette zone se trouve celle des grandes déformations (ou « process zone »). Une estimation des longueurs de zone, de ε_{max} en fond de fissure et de la délimitation verticale des grandes déformations, $\hbar$, a pu être proposée dans le cas des élastomères chargés. A notre connaissance, ce type d'approche n'a jamais été suggéré (sans doute à cause des limitations techniques).

Il s'avère que les vitesses dc/dN de tous les mélanges suivent pratiquement la même tendance en fonction de $W_{décharge}(\varepsilon_{max})$, à la manière d'une « courbe maîtresse ». Pouvoir combiner une donnée moyenne macroscopique et une information locale nous a permis d'introduire un critère local basé sur un $g_{local} = W_{décharge}(\varepsilon_{max}) . \hbar$. La courbe $g_{local} = f(\mathcal{G})$ montre une répartition des mélanges suivant leur résistance à la fatigue. Le lien entre les échelles macroscopique et mésoscopique (dc/dN ↔ g_{local} ↔ $\mathcal{G}$) a pu être fait, mais il manque un critère de rupture physico-chimique qui puisse relier la microstructure (ϕ, ν_X) à g_{local} et à une probabilité de rupture des liaisons contrôlant dc/dN. Les résultats obtenus sur les éprouvettes miniPS tendent à montrer que à iso-$\mathcal{G}$, le champ de déformation, en tête de fissure reste constant validant l'idée d'un g_{local} ou d'une contrainte critique locale.

A cause de la démarche laborieuse et du temps de traitement, l'exploitation des images obtenues durant des essais en fatigue (c'est-à-dire par acquisition dynamique) n'a pas été faite de manière systématique. La méthode s'inspire de celle utilisée pour créer les vidéos de suivi de la propagation de fissure en fatigue (Chapitre 4). Il serait préférable qu'une routine d'automatisation du protocole soit programmée avant d'envisager une exploitation systématique. Il a quand même été possible d'étudier l'évolution d'un champ de déplacement en fatigue. Dans le cas où la fissure se propage, en régime stationnaire, de manière quasi-rectiligne, le champ de déplacement reste stable.

Comme nous l'avons vu, les profils de déformation des mélanges, près d'une fissure, ne sont pas très éloignés du comportement élastique linéaire (en $x^{-0,5}$). Mais, la démarche la plus efficace pour étudier les écarts de comportement est la comparaison du maillage Correli avec un maillage calculé avec une loi de comportement donnée. Les champs de déplacement et déformation Correli ont commencé à être confrontés à des champs calculés (Figure 5-48). La simulation est basée sur une loi de comportement caractéristique des caoutchoucs chargés. Le maillage près de la fissure a été développé par D. Berghezan. Bien entendu, la comparaison des champs se complique dès que l'on prend en compte la géométrie de la fissure.

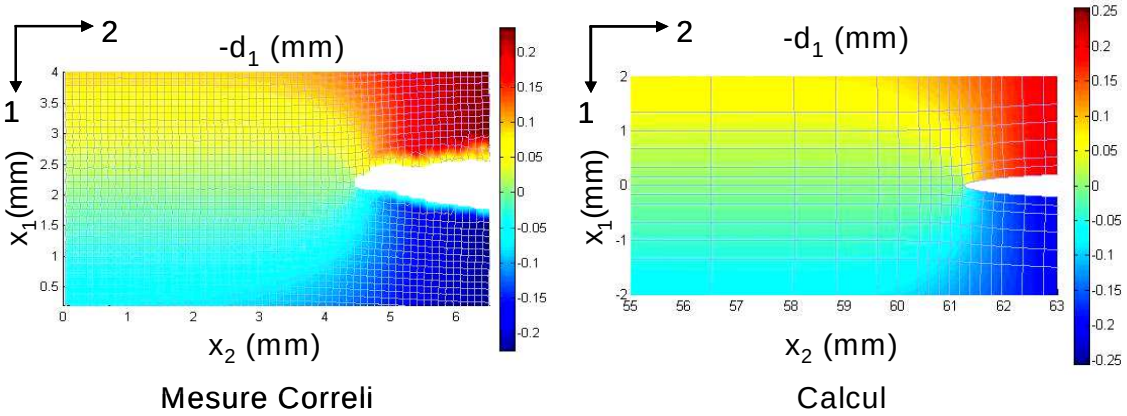


Figure 5-48. Champs de déplacements suivant l'axe 1, près d'une fissure, obtenus par la mesure Correli et par des calculs éléments finis. Le déplacement global est de 0,5mm.

5.4 CONCLUSION

Lorsqu'un échantillon de caoutchouc fissuré est déformé, il présente, autour de la pointe de fissure, un champ de déformation d'amplitude plus élevée que le reste du matériau. Il est ainsi possible de délimiter la zone d'influence de la fissure (de longueur L_{ZI} ~ 1-2mm). Ce périmètre d'influence contient deux zones :

- une zone diffuse, dont le niveau de déformation évolue peu. Sa longueur représente 90% du périmètre d'influence.

- une zone localisée en fond de fissure d'une longueur L_{PZ} ~ 50-100µm, orientée, très déformée (plus de 100 % de déformation), pouvant être assimilée à une « process zone ».

L_{ZI} et L_{PZ}, ainsi que la déformation maximale en fond de fissure, ε_{max}, augmentent avec ε et $\mathcal{G}$ suivant une loi de puissance. Ces paramètres peuvent servir à caractériser les éprouvettes fissurées représentant les mélanges de l'étude.

Des différences flagrantes peuvent être observées entre les mélanges à iso-ε et à iso-$\mathcal{G}$:

- A iso-ε, les mélanges sont répartis suivant leur résistance en fatigue, c'est-à-dire que les mélanges chargés très réticulés, ainsi que le mélange le moins chargé, présentent en général des longueurs de zone et des déformations ε_{max} plus élevées que les autres mélanges.

- A iso-$\mathcal{G}$, la déformation maximale mesurée localement en tête de fissure est presque identique pour tous les élastomères chargés mais très différente pour le non chargé, résultat très intéressant et dont l'interprétation n'est pas du tout intuitive.

Les vitesses de propagation de fissure en fatigue, dc/dN, de tous les mélanges, suivent une même tendance en $W_{décharge}(\varepsilon_{max})$. La « courbe maîtresse », ainsi obtenue, rend compte du lien entre les échelles macroscopique (dc/dN) et mésoscopique (ε_{max}). L'utilisation d'un critère local basé sur un $g_{local} = W_{décharge}(\varepsilon_{max}).\hbar$ (où $\hbar$ est la délimitation verticale des grandes déformations en fond de fissure) est alors possible.

Mais, il manque un critère de rupture qui pourrait faire le lien entre l'information locale et la microstructure (ϕ, ν_X). Le chapitre qui suit concerne l'étude des mécanismes de rupture en fond de fissure, par le biais d'observations macroscopiques et microscopiques, et va permettre de formuler des hypothèses quant au critère de rupture.

Références bibliographiques : Chapitre 5

[1] Peters, W.H. and W.F. Ranson, *Digital Imaging Techniques in Experimental Stress-Analysis.* Optical Engineering, 1982. **21**(3): p. 427-431.

[2] Sutton, M.A., et al., *Determination of displacements using an improved digital correlation method.* Image and Vision Computing, 1983. **1**(3): p. 133-139.

[3] Sutton, M.A., et al., *Application of an Optimized Digital Correlation Method to Planar Deformation Analysis.* Image and Vision Computing, 1986. **4**(3): p. 143-150.

[4] Sutton, M.A., et al., *Advances in two-dimensional and three-dimensional computer vision*, in *Photomechanics*, P.K. Rastogi, Editor. 2000, Springer: Berlin ; New York. p. xv, 471 p.

[5] Sutton, M.A., et al., *Effects of Subpixel Image-Restoration on Digital Correlation Error-Estimates.* Optical Engineering, 1988. **27**(10): p. 870-877.

[6] Sutton, M.A., J.-J. Orteu, and H.W. Schreier, *Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements basic concepts, theory and applications*. 2009, New York, N.Y.: Springer. 1 vol. (xx, 321 p.).

[7] Chen, D.J., et al., *Digital Speckle-Displacement Measurement Using a Complex Spectrum Method.* Applied Optics, 1993. **32**(11): p. 1839-1849.

[8] Hild, F., *CORRELI^{LMT} : A software for displacement field measurements by digital image correlation.* Internal report 254 january LMT-Cachan, 2002: p. 38.

[9] Hild, F., et al., *Multiscale displacement field measurements of compressed mineral-wool samples by digital image correlation.* Applied Optics, 2002. **41**(32): p. 6815-6828.

[10] Chevalier, L., et al., *Digital image correlation used to analyze the multiaxial behavior of rubber-like materials.* European Journal of Mechanics a-Solids, 2001. **20**(2): p. 169-187.

[11] Marya, M., et al., *Microstructural effects of AZ31 magnesium alloy on its tensile deformation and failure behaviors.* Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2006. **418**(1-2): p. 341-356.

[12] Pires, G.P., M.H. Robert, and R. Arrieux, *Studies on drawing of the aluminium A5052 alloy in the thixocast condition.* Journal of Materials Processing Technology, 2004. **157**: p. 596-603.

[13] Hof, P., *Stress determination on glass by digital image correlation (DIC).* IABSE Reports, 2006. **92**: p. 38-39.

[14] Jimenez-Pique, E., L. Dortmans, and G. De With, *Fracture and crack profile fictitious crack modeling of porous poly(methyl methacrylate).* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2003. **41**(10): p. 1112-1122.

[15] Ma, S.P., L.G. Wang, and G.C. Jin, *Damage evolution inspection of rock using digital speckle correlation method (DSCM).* Experimental Mechanics in Nano and Biotechnology, Pts 1 and 2, 2006. **326-328**: p. 1117-1120.

[16] Bergonnier, S., F. Hild, and S. Roux, *Digital image correlation used for mechanical tests on crimped glass wool samples.* Journal of Strain Analysis for Engineering Design, 2005. **40**(2): p. 185-197.

[17] Sung, H.J., S.H. Park, and M.S. Kim, *Accuracy of correlation-based image registration for pressure-sensitive paint.* Experiments in Fluids, 2005. **39**(3): p. 628-633.

[18] Murata, K. and M. Masuda, *Microscopic observation of transverse swelling of latewood tracheid: effect of macroscopic/mesoscopic structure.* Journal of Wood Science, 2006. **52**(4): p. 283-289.

[19] Muszinski, L., Dry. Technol., 2006. **24**(9): p. 1115-1120.

[20] Ukyo, S. and M.J. Masuda, J. Soc.Mat. Sci., Japan, 2002. **51**(4): p. 367-372.

[21] Sutton, M.A. and Y.J. Chao, *Computer Vision in Fracture Mechanics*, in *Experimental techniques in fracture*, J.S. Epstein, Editor. 1993, VCH SEM: New York. p. 59-94.

[22] Sutton, M.A., Y.J. Chao, and J.S. Lyons, *Computer vision methods for surface deformation measurements in fracture mechanics*, in *ASME-AMD Novel Experimental Methods in Fracture*, J.S. Epstein, Editor. 1993. p. 123-133.

[23] McNeill, S.R., W.H. Peters, and M.A. Sutton, *Estimation of Stress Intensity Factor by Digital Image Correlation.* Engineering Fracture Mechanics, 1987. **28**(1): p. 101-112.

[24] Sutton, M.A., et al., experimental Mechanics, 1991. **31**(2): p. 168-177.

[25] Dawicke, D.S. and M.A. Sutton, *Ctoa and Crack-Tunneling Measurements in Thin Sheet 2024-T3 Aluminum-Alloy.* Experimental Mechanics, 1994. **34**(4): p. 357-368.

[26] Han, G., M.A. Sutton, and Y.J. Chao, *A Study of Stationary Crack-Tip Deformation Fields in Thin Sheets by Computer Vision.* Experimental Mechanics, 1994. **34**(2): p. 125-140.

[27] Han, G., et al., *A Study of Stable Crack-Growth in Thin Sec Specimens of 304-Stainless-Steel by Computer Vision.* Engineering Fracture Mechanics, 1995. **52**(3): p. 525-&.

[28] Rethore, J., et al., *Extended three-dimensional digital image correlation (X3D-DIC).* Comptes Rendus Mecanique, 2008. **336**(8): p. 643-649.

[29] Limodin, N., et al., *In situ and real-time 3-D microtomography investigation of dendritic solidification in an Al-10 wt.% Cu alloy.* Acta Materialia, 2009. **57**(7): p. 2300-2310.

[30] Coker, E.G. and L.N.G. Filon, *A treatise on photo-elasticity*. 2d ed. 1957, Cambridge Eng.: University Press. 720.

[31] Bernard, F., L. Daudeville, and R. Gy, Revue I2M, 2005. **5**(1/2005): p. 1-16.

[32] Hui, C.Y., et al., *Crack blunting and the strength of soft elastic solids.* Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2003. **459**(2034): p. 1489-1516.

[33] Hild, F. and J.-N. Périé, *Mesure de champs de déplacements 2D par intercorrélation d'images : CORRELI2D.* Internal report 230, LMT-Cachan, 1999.

[34] Triconnet, K., *Identification des propriétés mécaniques à partir de mesures de champs dans un matériau multi-phasé*. Thèse de Doctorat, 2007, [s.l.]: [s.n.]. 1 vol. (222 p.).

[35] Hill, R., *Aspects of invariance in solid mechanics.* Adv. Appl. Mech., 1978. **18**: p. 1-75.

[36] Besnard, G., F. Hild, and S. Roux, *"Finite-Element" displacement fields analysis from digital images: Application to portevin-le chatelier bands.* Experimental Mechanics, 2006. **46**(6): p. 789-803.

[37] Roux, S. and F. Hild, *Stress intensity factor measurements from digital image correlation: post-processing and integrated approaches.* International Journal of Fracture, 2006. **140**(1-4): p. 141-157.

[38] Roux, S. and F. Hild, *Digital image mechanical identification (DIMI).* Experimental Mechanics, 2008. **48**(4): p. 495-508.

[39] Roux, S., et al., *Three-dimensional image correlation from X-ray computed tomography of solid foam.* Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**(8): p. 1253-1265.

[40] *Extrait des Travaux Pratiques de Corrélation d'Images, Atelier Photomécanique, 6-12 juillet 2004, Saint-Etienne.*

[41] *Projet de fin d'étude, Institut Français de Mécanique Avancée (IFMA), encadré par Xavier Balandraud*.

Chapitre 6. Les mécanismes de rupture

Les précédents chapitres ont été l'occasion d'étudier la propagation de fissures pour tous les mélanges, ainsi que le champ de déformation en tête de fissure. Mais, les approches expérimentales qui ont été utilisées jusqu'à maintenant se sont focalisées sur le profil de la fissure. Elles n'apportent pas toutes les informations sur les mécanismes de rupture.

La définition de ces mécanismes nécessite d'étudier le front de fissure en propagation, c'est-à-dire en regardant directement la zone où a lieu la fracture.

Des observations ont d'abord été faites en fatigue et en statique à l'échelle macroscopique. Une étude à l'échelle microscopique a ensuite pu être mise en place pour approfondir la définition de ces mécanismes.

6.1 SUIVI DU FRONT DE FISSURE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE

Les outils d'observations utilisés sont les mêmes que ceux mentionnés au Chapitre 4 : la caméra rapide et la caméra thermique. Ils permettront d'étudier, à l'échelle macroscopique, les mécanismes se produisant au niveau du front de fissure.

6.1.1 Différentes conditions d'observation

Les échantillons étudiés sont les éprouvettes PS. Le système mécanique utilisé est l'appareil de fatigue (MTS831). Les mors ont pu être pivotés (Figure 6-1) de sorte que le front de fissure soit directement observable avec la caméra rapide. L'objectif de la caméra a l'avantage d'avoir un champ de vision minimal de 2mm (la distance de travail est de 10cm). Les images de la zone, ainsi obtenues, ont une résolution correcte. Nous avons ainsi pu observer la propagation du front d'entaille en « statique » et en dynamique.

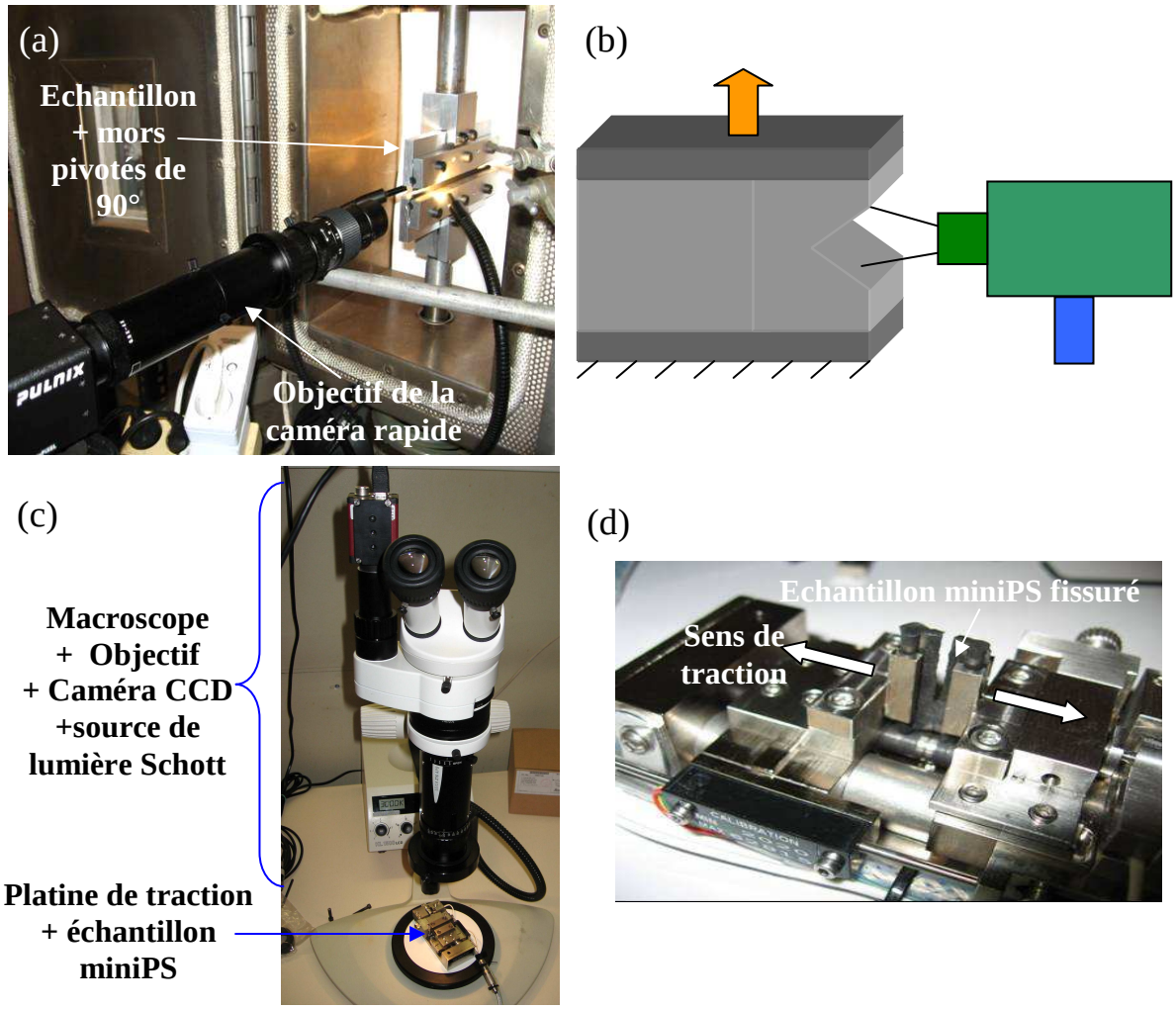


Figure 6-1. (a). Dispositif d'observation du front de fissure pour les éprouvettes PS, (b). Représentation schématique du dispositif, (c) Répartition des outils d'observation dans le cas des échantillons miniPS, (d). Disposition des miniPS sur la platine de traction.

Quant aux éprouvettes miniPS, pour avoir des images encore mieux résolues, nous avons utilisé un macroscope de marque LEICA et une petite platine de traction (Figure 6-1 (c)). L'étude de ces échantillons permet de vérifier si les mécanismes observés sont les mêmes que ceux correspondant aux éprouvettes PS.

6.1.2 Mécanismes de rupture observés

La première démarche a consisté à faire des études en « statique » (4.3.3), c'est-à-dire à étudier la propagation du front de fissure par relaxation (application d'une déformation constante). Les vidéos obtenues et les captures d'écran (Figures 6-2 et 6-3) montrent une différence de mécanisme nette entre les mélanges chargés et le mélange le moins chargé (3CB_8XL).

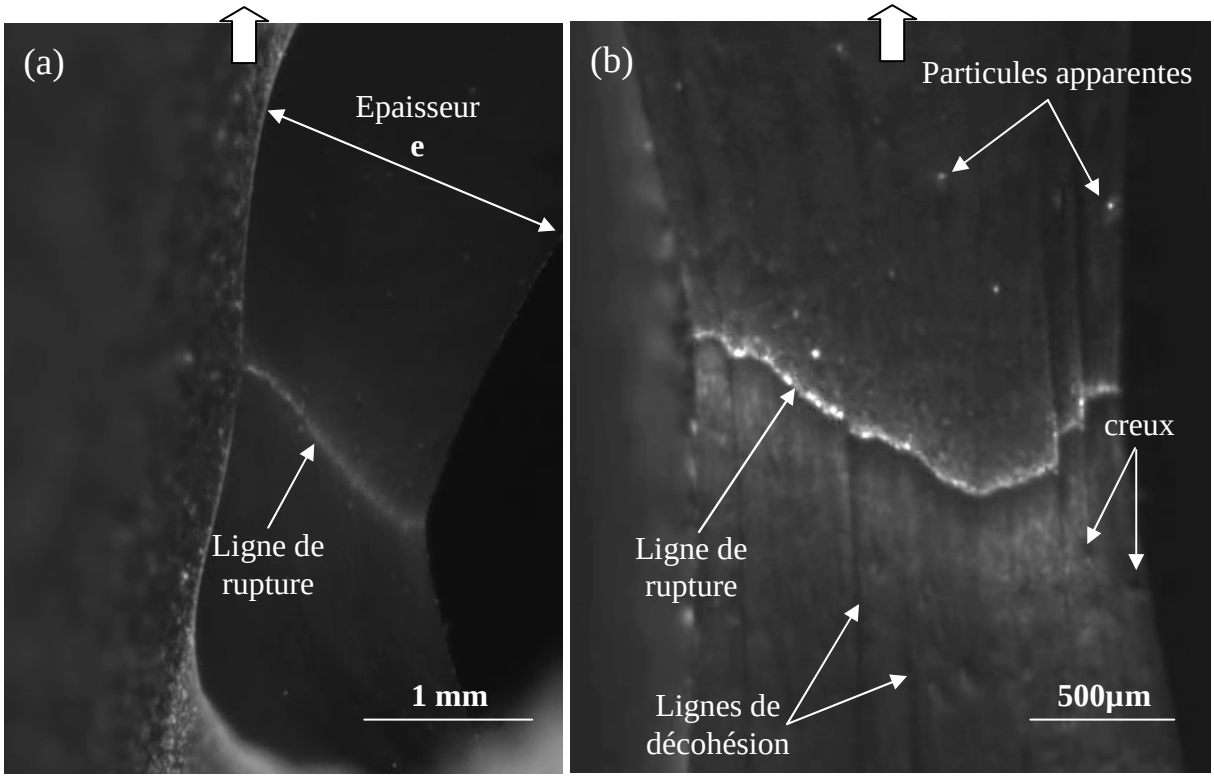


Figure 6-2. Deux exemples d'images de fronts de fissure obtenues en « statique » pour des mélanges chargés (éprouvettes PS) : (a). Cas du mélange 20CB_19XL avec une déformation globale de 30% (image prise légèrement de biais), (b). Cas du mélange 20CB_8XL avec une déformation globale de 80%.(les grandes flèches indiquent le sens de traction)

Pour tous les mélanges chargés (17CB_8XL, 20CB_8XL, 20CB_15XL et 20CB_19XL), nous remarquons systématiquement une ligne blanche réfléchissante qui se prolonge dans toute l'épaisseur (Figure 6-2(a)). Il s'agit du lieu de rupture qui s'apparenterait presque à une « ligne de pelage ». Comme si deux couches adhésives se séparaient progressivement.

La forme de la ligne montre que la fissure n'est pas dans un plan. Des deux côtés de l'épaisseur, les pointes de fissure ne sont pas rigoureusement à la même hauteur. Il peut donc y avoir une partie de la fissure qui se sera plus propagée que l'autre. Mais, la différence de déplacement parcouru, des deux côtés de l'épaisseur, est minime. La vitesse de propagation reste une moyenne caractéristique de la propagation de la fissure.

L'aspect 3D de la fissure montre clairement des hétérogénéités de rupture dans l'épaisseur soulignées par la présence de particules et de lignes de décohésion (décohésions, générées par

des défauts au niveau du front de fissure, qui ne se referment pas immédiatement et qui prennent la forme d'une ligne le long de la surface de rupture). Les creux de la surface de rupture opposée mettent davantage en évidence l'existence de ces particules. Signalons que les lignes de décohésion se referment progressivement à mesure que la fissure se propage. Ceci étant sans doute lié à la relaxation du matériau.

Malgré tout, l'existence de défauts ou de décohésions perturbe peu la forme de la ligne de rupture durant la propagation. La ligne gardera une certaine cohésion sur toute l'épaisseur, c'est-à-dire que si un morceau se propage, c'est toute la ligne qui se propage. Cet aspect de cohésion semble lié aux agrégats de charge qui servent d'éléments de jonction. Il est donc concevable que l'énergie produite à la rupture d'un élément soit transférée sur toute la ligne.

Même si nous introduisons une entaille droite sur plusieurs échantillons d'un même mélange, la forme de la ligne de rupture ne sera pas la même après que la fissure ait parcouru quelques centaines de µm. Ceci montre que cette forme dépend de l'hétérogénéité de composition du mélange.

La différence d'épaisseur observée (Figure 6-2 (a)) signale la présence d'une striction, que nous avions déjà décrite au Chapitre 4.

La faible épaisseur de la ligne de rupture (à première vue, quelques µm) laisse penser qu'il y a une forte concentration de contraintes localisée en un point précis en fond de fissure. L'approche à considérer serait, à première vue, déterministe avec un critère de seuil générant la rupture.

Il y a de la cavitation microscopique dans le matériau. Mais, d'après ce qui est observé, cela ne semble pas être le facteur prépondérant dans la propagation de la fissure. Les cavités auront sans doute une influence sur la forme de la ligne. Mais, leur rôle sur la vitesse de propagation de la ligne est moins sûr. D'autant plus que les particules de décohésion, qui génèrent des cavités (donc il y en a sans doute près du fond d'entaille), perturbent peu l'évolution de la fissure. Pour le moment, il est impossible de savoir ce qui se passe exactement dans la ligne de rupture. Il sera donc important de définir ce qui casse et d'approfondir les observations à une échelle microscopique.

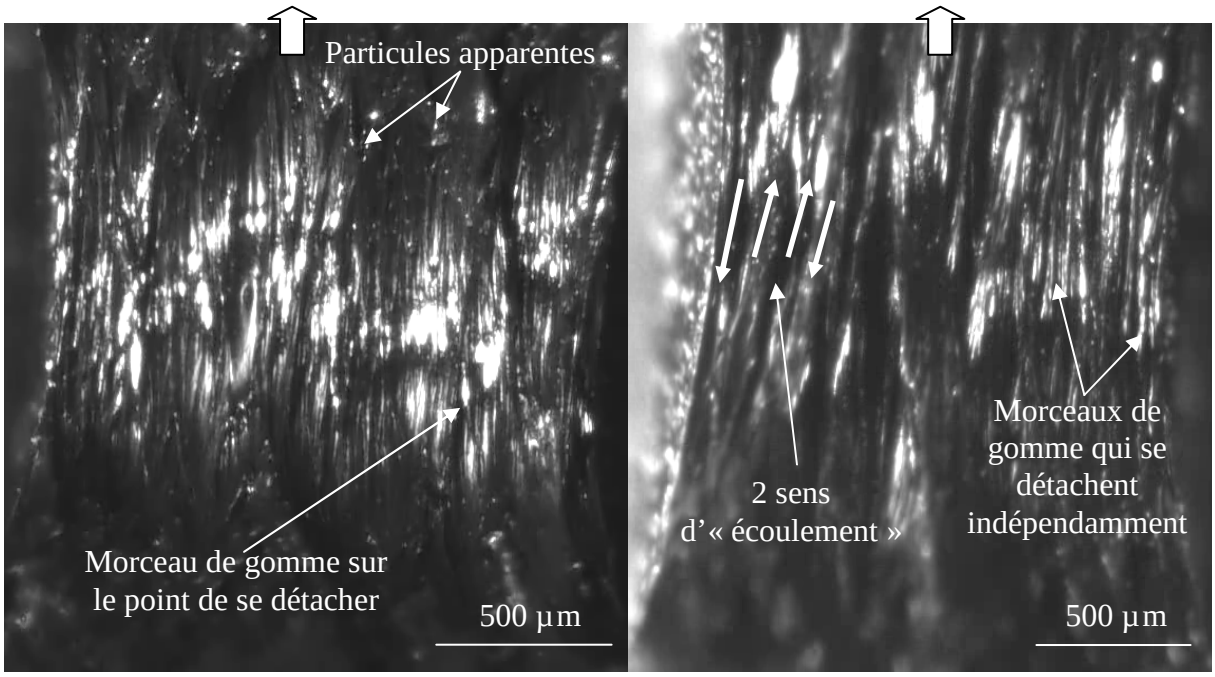


Figure 6-3. Deux exemples d'images de fronts de fissure (les grandes flèches indiquent le sens de traction) obtenues en « statique » (éprouvettes PS) pour le mélange le moins chargé.

Dans le cas du mélange le moins chargé (3CB_8XL), le front de fissure est beaucoup plus chaotique (Figure 6-3). Nous observons un ensemble de filaments de gommes, ou de ligaments, qui se détachent indépendamment sur toute l'épaisseur. Ces ligaments sont étirés jusqu'à une déformation seuil (probablement liée à l'extensibilité limite des chaînes) à partir de laquelle ils cassent. L'absence de cohésion suivant l'épaisseur peut être liée au faible taux de charge. Cela voudrait dire qu'il est plus facile d'avoir des décohésions, donc de la cavitation. On peut remarquer une évolution des morceaux de gomme suivant deux sens. C'est-à-dire que certains ligaments sont tirés vers le haut et d'autres vers le bas, mais sans aucun lien évident.

Le mécanisme de rupture observé sur les vidéos ressemble à du « crazing » comme dans le cas des polymères vitreux (Chapitre 3) : une craquelure composée de petits filaments qui se cassent indépendamment après avoir dépassé leur seuil de contrainte. Mais, il faut faire attention car la zone de rupture étudiée a une taille de quelques centaines de µm, ce qui est très grand comparé à la craquelure d'un polymère vitreux (quelques µm).

Cette fois-ci, la taille de la zone de rupture montre une fracture très diffuse, donc une concentration de contraintes en tête de fissure. Ceci laisse envisager une approche plus statistique avec un critère de seuil générant la rupture. Mais, cela ne veut pas dire que cette approche ne s'applique pas aux mélanges chargés. En effet, rien ne nous dit pour le moment de quoi est faite la ligne de rupture. Il peut être aussi concevable d'avoir une approche statistique pour tous les mélanges avec, par exemple, une distribution de probabilités de rupture dépendant du nombre de chaînes atteignant leur extensibilité limite. Dans ce cas, cette fonction de distribution serait beaucoup moins large pour les mélanges chargés.

Dans l'étude des échantillons miniPS, est-ce que le changement de dimension a un impact sur les mécanismes de rupture ? Nous retrouvons les mêmes mécanismes que ceux mentionnés précédemment (Figure 6-4).

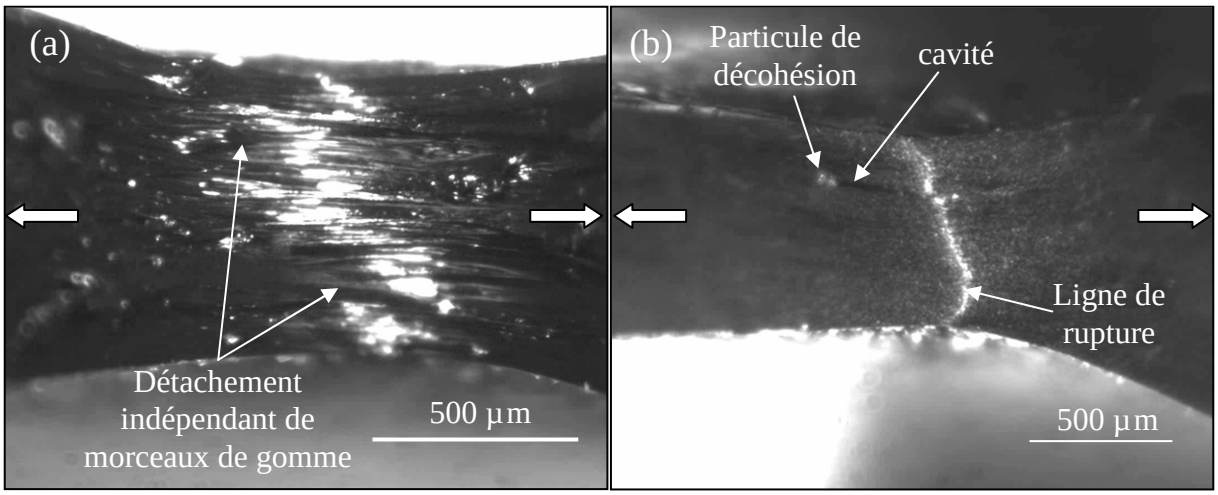


Figure 6-4. Images de fronts de fissures obtenues en « statique» sur des éprouvettes miniPS : (a). Cas du mélange 3CB_8XL (déformation : 67%), (b). Cas du mélange 20CB_15XL (déformation : 75%).

Ces échantillons peuvent donc être utilisés pour des études à l'échelle microscopique afin de comprendre les mécanismes se produisant dans le cas des éprouvettes PS.

Une certaine cohérence peut être soulignée entre l'aspect pointu du fond d'entaille des mélanges chargés, observé au Chapitre 4, et la ligne de rupture. Il en va de même pour la remarque faite sur la forte concentration de contraintes en pointe de fissure. La cohérence

entre le profil arrondi et la grande zone de rupture du mélange 3CB_8XL peut aussi être mentionnée.

Dans la littérature, nous pouvons citer les travaux de Borret [1], qui indique aussi la présence d'une ligne de rupture pour des SBR chargés, et ceux de Beurrot et al. [2], qui ont étudié le mécanisme de rupture dans le NR chargé.

Pour le moment, toutes les observations qui ont été présentées ont toutes été faites en « statique ». Or, la problématique concerne avant tout la fatigue. La question sera de savoir comment nous pouvons faire pour étudier la propagation du front de fissure en fatigue.

6.1.3 Etude des mécanismes de rupture en fatigue

La méthode de suivi du front de fissure en fatigue est similaire à celle décrite au Chapitre 4. Cette fois-ci nous ne faisons plus d'échantillonnage. Le principe est d'enregistrer en continu avec la caméra rapide, pendant 15-20 minutes, le temps que la fissure se soit bien propagée. Ensuite, avec l'outil de traitement vidéo, nous sélectionnons les images correspondant à l'ouverture maximale de la fissure. Ces images sont regroupées les unes à la suite des autres dans une séquence vidéo (Figure 6-5). Cette séquence sera, ainsi, une vidéo accélérée de la propagation du front de fissure en fatigue. Les images acquises par la caméra rapide seront moins bien résolues mais permettront d'identifier le mécanisme de rupture.

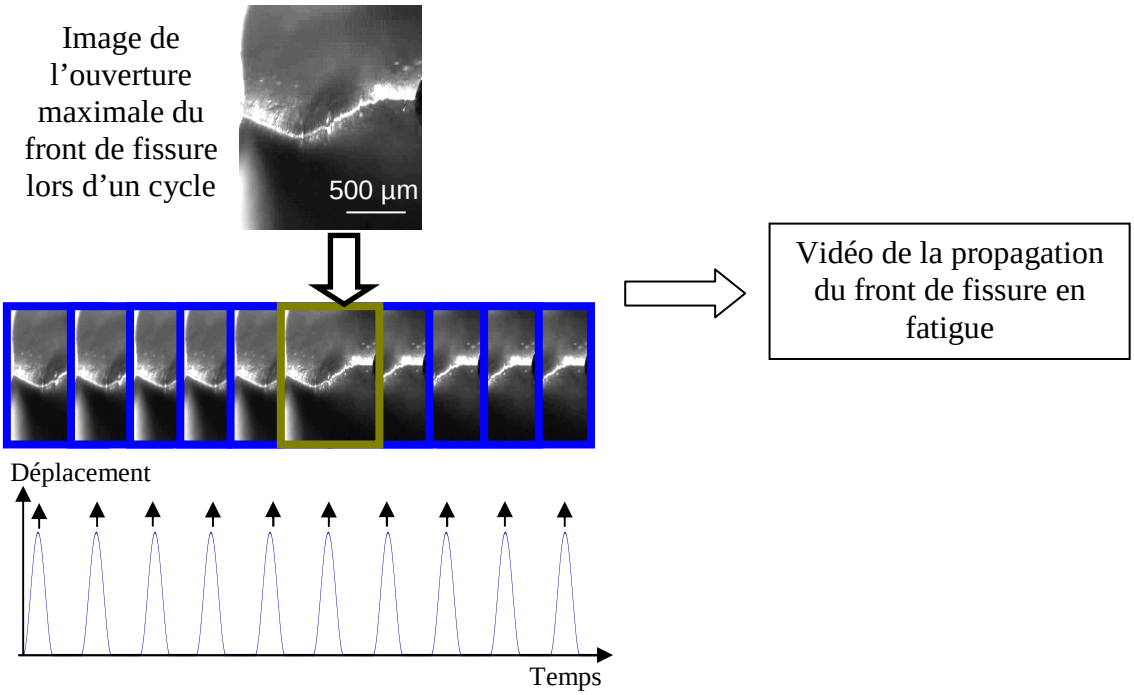


Figure 6-5. Principe du suivi de la propagation du front de fissure en fatigue.

Une chose surprenante est que les mécanismes observés sont exactement les mêmes que ceux précédemment décrits (Figure 6-6). C'est-à-dire une ligne de rupture pour les mélanges chargés, et une grande zone de rupture ligamenteuse pour le mélange le moins chargé.

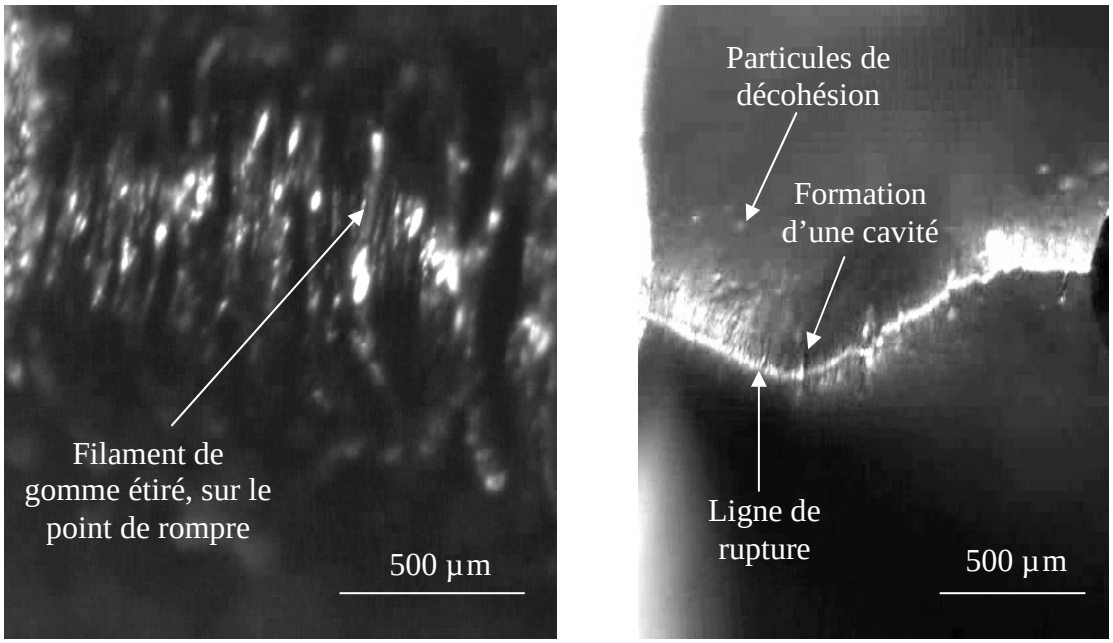


Figure 6-6. Exemples d'images tirées des vidéos du front de fissure obtenues en fatigue (éprouvettes PS) : (a). Cas du mélange 3CB_8XL, avec un temps d'acquisition de 500s et une amplitude de déformation de 18 %, (b). Cas du mélange 20CB_19XL, avec un temps d'acquisition de 900s et une amplitude de déformation de 18 %.

Nous aurions pu nous attendre, par exemple, à ce que la ligne de rupture des mélanges chargés, pendant la fatigue, perde sa cohésion suivant l'épaisseur. Or, au contraire, nous retrouvons le même comportement qu'en « statique ». Nous pouvons encore noter la présence de décohésions en fond d'entaille sans que cela impacte directement la vitesse de propagation de fissure. Si les vidéos faites en « statique » et en fatigue étaient mises côte à côte, nous aurions l'impression d'avoir fait les observations dans les mêmes conditions (en mettant de côté la faible résolution des vidéos obtenues en fatigue). Pourtant, ce qui distingue ces deux types d'essais, ce sont le niveau de déformation appliqué et le temps d'essai.

Par exemple, dans le cas du mélange 3CB_8XL, les acquisitions en « statique » ont pris 60s pour une déformation appliquée de 40 %, contre 500s et une amplitude de déformation de 20 % en fatigue. Pour parcourir 100µm, il aura fallu environ 10s à la fissure en « statique », contre environ 500s en fatigue.

La similitude des mécanismes de rupture statique/fatigue souligne l'importance du facteur temps dans le mode de propagation. De plus, elle nous évite de faire des observations microscopiques en condition de fatigue. D'autant plus que cela serait très délicat à faire, même à une fréquence de 1Hz. Faire de la fatigue à très faible fréquence au MEB, comme ce qui a été fait par Beurrot et al. [2], est équivalent à faire un essai en « statique ».

Avec cette information importante, quelques suppositions peuvent être faites sur le mécanisme ayant lieu dans la zone d'influence en fatigue. En effet, lors des essais en « statique », le seul élément responsable de la fracture est la grande déformation (et sans doute le fluage qui est accentué). Que se passerait-il dans le cas d'un morceau de gomme composé principalement de charges + ponts disulfure + chaînes ? Si nous étirons ce morceau de gomme, nous observerons surtout la séparation des particules de noir de carbone. Ceci va le fragiliser et ensuite entraîner la rupture qui peut être liée à la rupture des interactions charge/chaîne, des ponts disulfure, des enchevêtrements ou des liaisons covalentes. Or, d'après ce que nous voyons, ce mécanisme semble se produire en fatigue. Il avait déjà été

supposé, au Chapitre 4, que les agrégats de noir se déstructureraient dans la zone d'influence, en fatigue, avant de laisser apparaître le réseau réticulé. Ceci semble confirmer cette hypothèse.

Mais, rien ne nous dit que ce soit vraiment là que le matériau casse. Nous voyons des ligaments se détacher, mais peut-être qu'il y a une zone plus fragile au-dessus ou en dessous de la fissure, où la matière se casserait au préalable. Pour vérifier cela, nous avons utilisé la Thermographie Infrarouge qui peut révéler des régions chaudes pouvant être des lieux de rupture.

6.1.4 Echauffement au niveau du front de fissure

Le même protocole d'étude du front de fissure (Figure 6-7), par caméra thermique, a été proposé en pivotant les mors de 90°. La méthode est la même que celle présentée avec la caméra rapide. Mais, cette fois-ci, la mesure de la température n'est pas précise car la zone étudiée n'est ni plane ni lisse et peut donc présenter une émissivité inhomogène. Nous pourrons tout de même faire des observations qualitatives, en considérant une émissivité constante sur toute la zone d'étude. Les images thermiques seront aussi comparées avec les clichés obtenus dans le domaine visible.

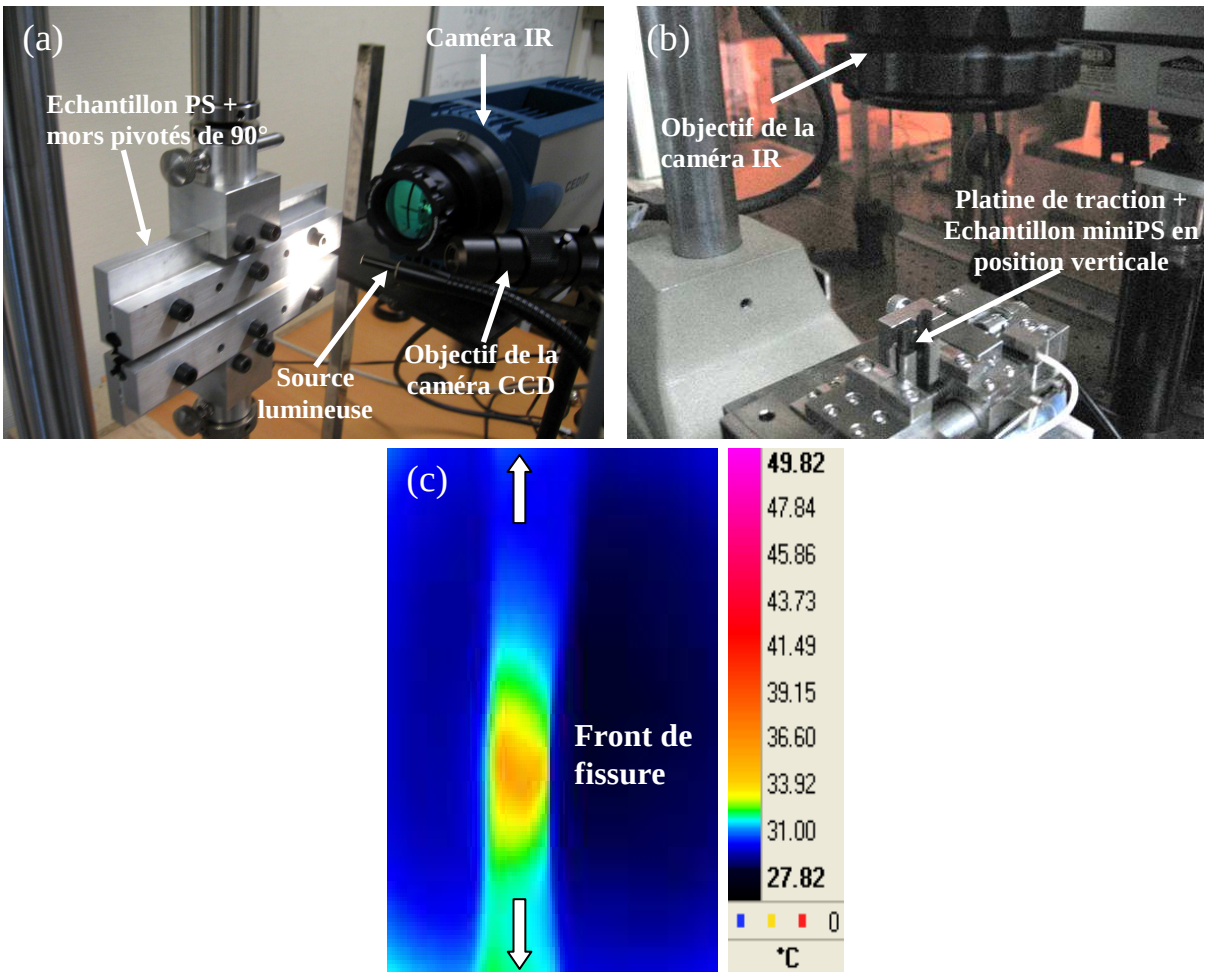


Figure 6-7. (a). Etude du front de fissure dans le cas des échantillons PS, (b). Etude du front de fissure pour les éprouvettes miniPS, (c). Exemple d'image thermique du front de fissure en propagation (les valeurs de température ne sont pas pertinentes dans ce cas).

Du point de vue de la forme des fronts de fissure, la différence est encore flagrante entre les mélanges chargés et 3CB_8XL (Figure 6-8).

Les mélanges chargés présentent une zone chaude bien localisée se situant au niveau de la ligne de rupture que nous avions précédemment décrites. Elle transfère la chaleur vers la matière à proximité. Pour ce qui est du mélange le moins chargé, les images thermiques montrent l'échauffement rapide de petits filaments qui finissent par rompre rapidement en transférant peu de chaleur au reste du matériau. Ceci montre les capacités de transfert thermique liées au renforcement et la différence de mode de rupture entre les deux matériaux.

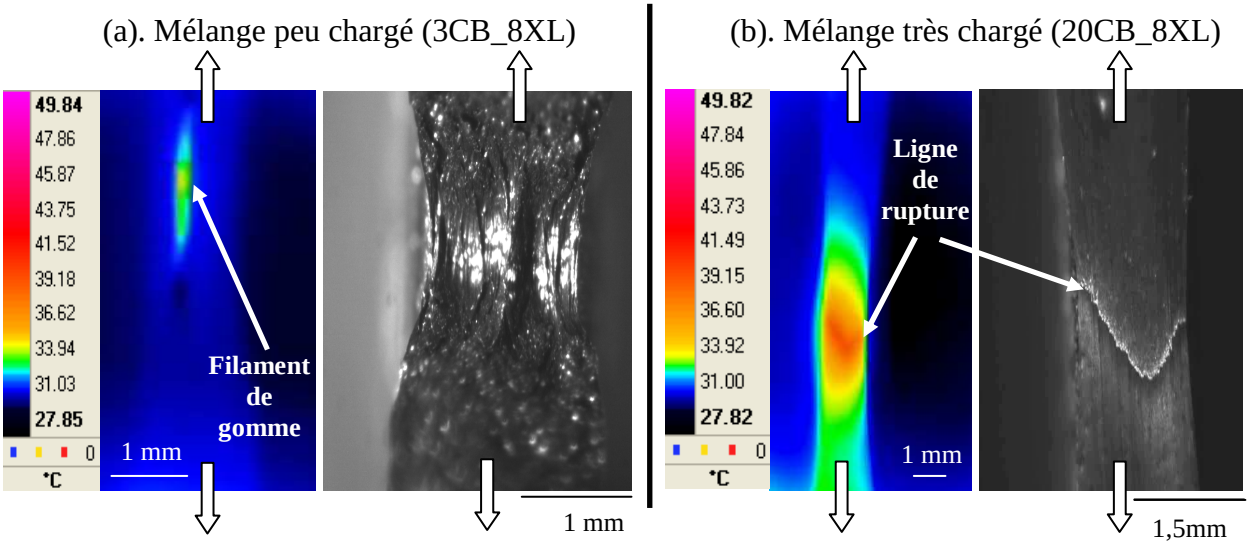


Figure 6-8. Comparaison des images thermiques avec les observations optiques. (a). Mélange peu chargé : Echauffement d'un filament de gomme avant sa rupture, (b). Mélange très chargé : Echauffement localisé au niveau de la ligne de rupture.

Les images thermiques montrent donc que les zones observées optiquement sont bien les zones de rupture et que le mécanisme d'échauffement de la zone de rupture n'est pas le même entre les mélanges chargés et 3CB_8XL.

Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas des miniPS.

A RETENIR

Les mécanismes de rupture ont donc été mis en évidence à l'échelle macroscopique. Une différence flagrante de mécanisme est observée entre les mélanges chargés et 3CB_8XL (que ce soit pour les PS ou les miniPS) :

- **Les mélanges chargés présentent une fracture très localisée**. **Une ligne de rupture très fine** se propage suivant toute l'épaisseur de l'échantillon.

- **Le mélange le moins chargé montre une fracture diffuse**. Il y a **une large zone de rupture d'aspect fibrillaire** où des filaments cassent indépendamment suivant leur position.

De plus, **les mêmes mécanismes sont observés en « statique » et en fatigue**.

Les mélanges chargés ne présentent aucune différence à l'échelle macroscopique. Mais il est difficile de savoir, à cette échelle, de quoi la ligne de rupture et les morceaux de gommes sont faits. Il est important de connaître les dimensions et la structure de la zone de rupture afin d'estimer l'énergie nécessaire à sa création. L'obtention de ces informations passe par des études à l'échelle microscopique. La technique d'observation la plus appropriée est, dans ce cas, la microscopie électronique.

6.2 ETUDES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Après les observations faites à l'échelle macroscopique, certaines informations concernant la zone de rupture restaient imprécises. L'obtention d'informations, telles que la morphologie et les dimensions de cette zone, impose de travailler à l'échelle microscopique. La microscopie optique et la microscopie électronique ont été utilisées. Pour obtenir les informations recherchées, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) s'est avérée être la technique la plus appropriée.

Il est, tout d'abord, important de savoir si les observations microscopiques confirment celles qui ont été faites à l'échelle macroscopique et jusqu'à quel niveau les mélanges peuvent être comparés.

Nous avons pu disposer, pour l'étude, de deux types de MEB, d'un système d'acquisition vidéo, ainsi que d'un outil de traction pouvant déformer les échantillons dans une chambre sous vide. Nous utilisons ces différents outils car il est difficile d'avoir une bonne idée des mécanismes de rupture en n'étudiant que des surfaces de rupture en post-mortem (après passage de la fissure).

6.2.1 Etude des élastomères à l'échelle microscopique

L'étude des mélanges élastomères à l'échelle microscopique a commencé, dans les années 60, avec les travaux de Walters et Keyte [3]. Ces derniers ont pu utiliser différentes extensions de la microscopie optique pour étudier ces matériaux. Malgré tout, l'observation faite sur des élastomères chargés s'est avérée plus difficile. C'est pourquoi Hess et al. [4] et Marsh et al. [5,6] durent passer par la microscopie électronique en gonflant, au passage, certains composants des mélanges pour espérer obtenir un bon contraste. La microscopie électronique fut utilisée de manière systématique dans les années 70. Lewis et al. [7] ont couplé cette technique avec des études autoradiographiques de mélanges gomme pure-élastomère chargé. Par la suite, Callan et al. [8] ont combiné la microscopie électronique à la GPC pour des études du même type.

Faire des observations au MEB peut nécessiter l'utilisation de différentes techniques de préparation telles que les répliques en carbone (« négatif » de la surface à étudier, elles évitent au matériau d'être exposé aux électrons), ou le durcissement dans l'ébonite.

Plusieurs techniques ont été proposées pour déformer, et figer la déformation, des élastomères lors d'observations par microscopie électronique : le traitement cryogénique [9] (le matériau est déformé, figé, dans l'azote liquide, puis est observé ou découpé par cryomicrotomie), le gonflement [10] (si le matériau contient plusieurs élastomères, on peut utiliser un solvant ayant une bonne affinité avec l'un d'eux), l'étirement de films polymères à la surface de l'eau [11], l'emploi d'outils de traction [10]. Concernant ce dernier point, il est intéressant de mentionner les travaux récents ayant utilisé un appareil de traction dans un MEB. En particulier, ceux de Borret [1], Le Cam et al. [10, 12], Beurrot et al. [2].

Ces différentes techniques peuvent être employées aussi bien pour le MEB que pour le MET (Microscope Electronique à Transmission). D'ailleurs, l'utilisation du MET avait été envisagée au début de l'étude. Mais, extraire et préparer des échantillons à partir de la matière déformée se trouvant à proximité d'une fissure est beaucoup plus laborieux qu'il n'y paraît. A moins de disposer d'une colonne cryo-MET et d'un système de découpe à froid d'éprouvettes fissurées déformées, ce type d'observation reste impossible. C'est pourquoi la Microscopie Electronique à Balayage reste la plus appropriée pour notre étude.

6.2.2 Dispositif expérimental

L'originalité des expériences menées au MEB fut l'utilisation d'une platine de traction à microdéplacements qui est contrôlable, par un câblage électronique, dans la chambre sous vide. Ceci nous a permis de faire des observations dynamiques de la propagation de fissures. La démarche consistant à utiliser une machine de tests mécaniques dans un MEB s'est développée il y a quelques années pour étudier différents matériaux [13,14] tels que les métaux ou les polymères.

Pour traiter les informations qui seront fournies, un rappel succinct du principe de fonctionnement du MEB s'impose. Ce rappel sera suivi par la description des MEB utilisés pour l'étude, de la méthode de préparation des échantillons et de la platine de traction.

6.2.2.1 Principe de Fonctionnement du MEB

L'image obtenue au MEB est formée en balayant un faisceau d'électrons (faisceau primaire) accéléré par une tension relativement faible (<1 à 30kV) et focalisé sur la surface de l'échantillon. Lorsque le faisceau d'électrons pénètre dans un échantillon solide, il subit des interactions (élastiques et inélastiques) qui provoqueront des modifications internes de la cible et différentes émissions. Ces mêmes émissions seront ensuite détectées et exploitées. Elles comprennent : les électrons secondaires (issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons orbitaux, ils possèdent une énergie de l'ordre de l'eV), les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, des paires électrons-trous, des photons, … Généralement, les électrons secondaires et rétrodiffusés (ou BSE : Back Scattered Electrons) sont les plus utilisés dans les observations MEB. La chambre du microscope, dans laquelle se trouve l'échantillon, est mise sous vide (voire sous vide partiel) pour supprimer les interactions parasites avec l'air environnant. Une bonne détection des électrons émis passe par une bonne conduction électrique de l'échantillon étudié. Dans le cas où le matériau est isolant, on métallise sa surface par dépôt d'une fine couche de particules d'or.

Les échelles accessibles au MEB sont comprises entre le nm et le mm (Figure 6-9).

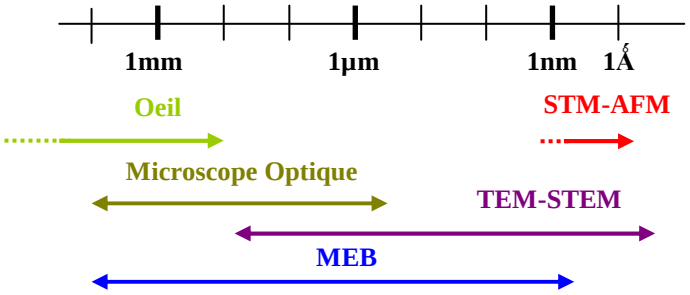


Figure 6-9. Echelles accessibles avec différents instruments.

Les principales caractéristiques de la microscopie électronique à balayage sont : une grande résolution spatiale (de l'ordre de 1nm), des possibilités de grandissement pouvant aller de x10 à x100.000 et plus, une grande profondeur de champ, la possibilité de faire des analyses chimiques élémentaires, un vaste domaine d'utilisation (de la métallurgie à la biologie).

Aujourd'hui, les meilleurs MEB atteignent une résolution de l'ordre de 0,5nm à 30kV.

Pour ce qui est des échantillons de l'étude, il est préférable d'appliquer un faible potentiel pour éviter de les échauffer et de participer à la propagation de la fissure. Le potentiel généralement utilisé est de l'ordre de 5kV.

Il existe différentes familles de MEB suivant le mode d'émission primaire utilisé et le type de vide appliqué dans la chambre d'étude. Deux MEB ont été utilisés dans le cadre de l'étude.

6.2.2.2 Performances et limites des MEB utilisés

Le premier MEB, utilisé à l'ESPCI, est un MEB Hitachi 3600 ayant une grande chambre à pression variable. L'émission du faisceau primaire se fait par le biais d'un filament en tungstène. Ce microscope permet de produire simplement et rapidement des images de haute qualité à haute et basse tensions. Ses caractéristiques principales sont : une résolution spatiale de 10 nm à 3kV (pour une détection d'électrons secondaires) et 4nm à 30kV et 6Pa (pour une détection BSE), une tension d'accélération pouvant aller de 0,3kV à 30kV, une gamme de grandissements allant de x5 à x300.000.

Le deuxième microscope a été utilisé au LIM (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux), à l'ENSAM (avec l'accord de B. Fayolle et F. Vales). Il s'agit d'un MEB Hitachi 4800 à émission de champ ou FEG (Field Emission Gun). Le système d'émission du faisceau primaire comporte une cathode en forme de pointe et un champ électrique (2 à 7 kV). Ce dernier va extraire les électrons de la pointe, puis les accélérer. Ce microscope est optimisé pour la haute résolution à haute et basse tensions. Il est idéal pour l'observation de matériaux fragiles sous le faisceau tels que certains polymères ou semi-conducteurs. Il est caractérisé par : une résolution spatiale de 1 nm à 15kV et 2nm à 1kV, une tension d'accélération allant de 0,1kV à 30kV, une gamme de grandissements allant de x20 à x800.000, la taille maximale des échantillons étudiés peut atteindre 200mm de diamètre, la possibilité d'appliquer une détection SE, BSE, voire travailler en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope).

L'utilisation d'un autre microscope tel que le MEB-FEG s'explique par la nécessité d'obtenir la meilleure résolution possible, à des forts grandissements, pour nos échantillons. Ce MEB est très efficace à partir du moment où les échantillons sont métallisés. Mais, dans le cas contraire (celui de nos échantillons), il est difficile de bien focaliser le faisceau primaire et d'obtenir une bonne résolution à de forts grandissements. D'autre part, le fait que la zone d'étude évolue constamment apporte une difficulté supplémentaire aux observations.

6.2.2.3 Préparation des échantillons

En l'absence de charge, il aurait été difficile d'observer la propagation du front de fissure. L'étude de matériaux isolants aurait compliqué la détection SE et BSE et il y aurait eu un échauffement local du matériau. La métallisation permet, en effet, d'améliorer la détection des électrons, mais à condition que la zone étudiée n'évolue pas trop. Or, dans le cas de notre étude, il s'agit de pouvoir observer le front de fissure en propagation, c'est-à-dire que le lieu de rupture change continuellement. Il faut donc, quoi qu'il arrive, se passer de la métallisation pour les observations dynamiques. Bien que la résolution soit moins bonne, cette étape a pu être évitée grâce aux particules de noir de carbone qui sont conductrices.

Au début de l'étude, la première démarche à consisté à observer des zones de fractures immobiles en maintenant le matériau déformé (dans ce cas, la métallisation pouvait s'appliquer).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux surfaces de rupture obtenues après fatigue (étude post-mortem) et au front de fissure en propagation par le biais d'une platine de traction contrôlable dans le MEB. Les échantillons étudiés sont des miniPS fissurées accommodées,

mais il était aussi possible de faire des observations pour des morceaux d'éprouvettes PS obtenues dans les mêmes conditions.

6.2.2.4 Platine de traction adaptée au MEB

Pour faire des observations dynamiques du front de fissure en propagation, il nous fallait disposer d'un outil contrôlable dans la chambre du MEB (qui est sous vide) permettant de déformer les échantillons. Nous avons pu bénéficier d'une platine de traction-compression développée par Deben (Figure 6-10) à laquelle nous avons adapté des mors respectant la forme d'éprouvettes miniPS fissurées accommodées. Deux installations sont possibles :

- Une installation horizontale où l'échantillon est perpendiculaire au faisceau primaire. L'étude du profil de fissure est alors possible.

- Une installation verticale permettant au front de fissure d'être la zone d'impact du faisceau primaire, et donc la zone d'observation (Figure 6-11). Cette deuxième configuration a été la plus utilisée.

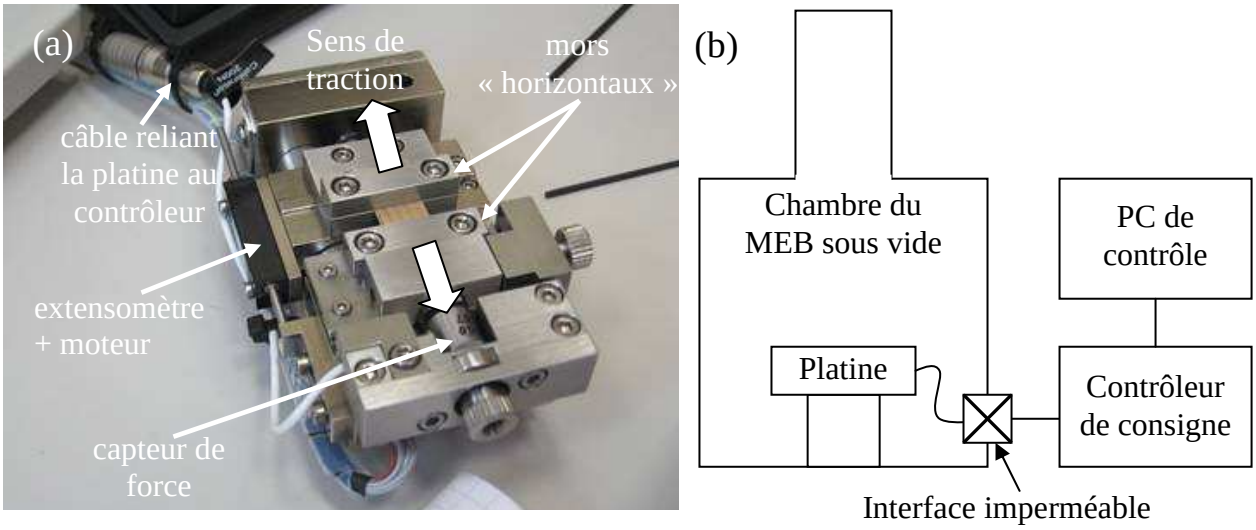


Figure 6-10. (a). Composition de la platine de traction, (b). Représentation schématique de l'installation de la platine.

La sollicitation est générée par une vis, située en dessous de l'échantillon, qui relie les mors dans le sens de la longueur de la platine. L'avantage de cette vis, reliée au moteur, est qu'elle engendre un déplacement simultané des 2 mors. Ceci fait que la zone étudiée bouge peu. L'utilisateur n'aura pas besoin de corriger constamment la position du porte-échantillon (et donc celle de la zone d'observation) lors de l'acquisition.

Cette platine est caractérisée par : une cellule de force d'une gamme de 200N, des mors pouvant effectuer un parcours maximum de 10mm, une vitesse de déplacement pouvant aller de 0,1 mm/min à 1,5 mm/min, un contrôle de la solliciation en mode force ou déplacement, une période d'acquisition des données allant de 100ms à 5s.

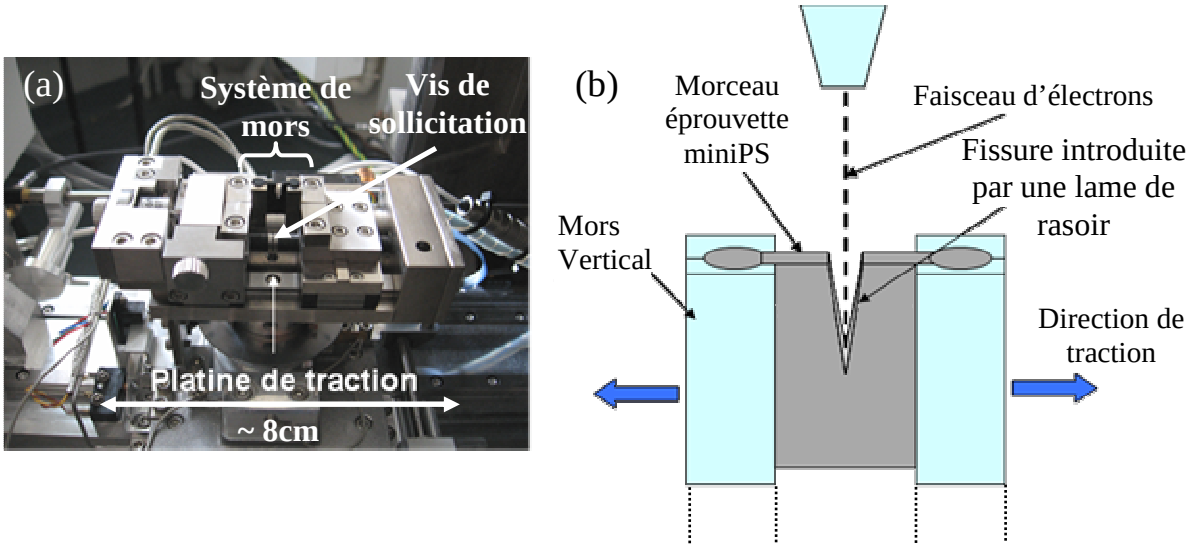


Figure 6-11. (a). Montage de la platine sur le porte-échantillon, (b). Schéma du principe d'observation du front de fissure.

Mises à part la préparation des échantillons et leur déformation par une platine de traction, il faut pouvoir disposer d'outils d'acquisition vidéo puisque le phénomène à étudier est dynamique.

6.2.2.5 Différentes conditions d'enregistrement

L'acquisition vidéo au MEB n'est pas très répandue dans les laboratoires de recherche. En général, les observations sont faites soit pour étudier des structures stables, ou qui évoluent peu dans le temps, soit pour analyser la surface d'un matériau en post-mortem (après une attaque chimique, un choc mécanique, …). Dans le cadre de l'étude, nous avons utilisé un système vidéo consistant à capturer le signal fourni par la carte vidéo du MEB.

Deux modes d'enregistrement ont été effectués de la manière suivante :

- Clichés photos des surfaces de rupture (en post-mortem) et de fronts de rupture maintenus déformés (utilisation de pinces en plastique au début de l'étude),

- Acquisition vidéo et clichés photos de fronts de fissure, lors de la déformation par la platine de traction.

Concernant l'acquisition dynamique, le principe a consisté à déformer le matériau fissuré jusqu'à observer un début de propagation, puis à arrêter le déplacement. L'intérêt étant de ralentir la fissure (qui continue sa propagation à cause de la relaxation du matériau) et de laisser le temps au faisceau primaire de balayer la zone. La zone d'observation a été fréquemment changée pour éviter d'échauffer la zone de rupture.

6.2.3 Résultat des observations au MEB

Nous n'avons pas eu besoin de métalliser les échantillons fissurés grâce aux charges, mais le faisceau d'électrons était parfois difficile à focaliser. L'absence de métallisation a tout de même un impact important sur la résolution aux forts grossissements. Malgré ces difficultés, l'acquisition vidéo de la propagation de fissures a pu se faire pour tous les mélanges à des grossissements importants.

6.2.3.1 Observations dynamiques

Des exemples de clichés MEB, obtenus pour tous les mélanges, ont été regroupés dans les Figures 6-11, 6-12, et 6-13. Tout d'abord, il faut noter que les phénomènes observés à l'échelle microscopiques sont conformes à ceux étudiés à l'échelle macroscopique.

Dans le cas des mélanges chargés (Figures 6-14 et 6-15), nous retrouvons la ligne de rupture, mais nous pouvons maintenant lui attribuer un aspect fibrillaire (Figures 6-14(b), (c), (d), (e)). Les fibrilles, qui suivent la direction de traction, ont un diamètre moyen de 1-5 µm. La zone de rupture a une épaisseur inférieure au µm. Les Figures 6-14(e) et 6-15(c) montrent l'aspect granuleux des fibrilles. A cette échelle, les grains en question sont probablement des agrégats de noir de carbone déconnectés après la rupture.

Nous observons les décohésions générées par des particules, d'une taille moyenne de 5µm, dont la composition reste inconnue (de par leur taille, il ne peut s'agir de particules de renfort). Elles engendrent des cavités mais, de par leur nombre, elles ne semblent pas être l'élément prédominant de la rupture. Mais, il est concevable qu'une quantité plus importante de ces particules augmenterait le nombre de décohésions, ainsi que la contrainte appliquée aux filaments les plus résistants. La vitesse de propagation de la fissure serait alors accrue.

Les clichés MEB obtenus pour les mélanges chargés (Figure 6-13) ne révèlent pas de différence flagrante entre eux. La structure de la ligne de rupture est la même, alors que les niveaux de déformation, appliqués pour faire propager la fissure, sont très différents entre les mélanges peu et très réticulés. Une différence d'un facteur 2 dans la densité pontale n'a donc pas d'impact évident sur les dimensions de la zone de rupture. Mais alors, qu'est-ce qui explique les 2 décades qui séparent ces mélanges (Chapitre 4) en terme de dc/dN ? Il est difficile de croire que les différences de champs de déformation (Chapitre 5) puissent tout expliquer. Il doit y avoir un élément supplémentaire qui influe directement sur la zone de rupture. Deux autres candidats pourraient s'ajouter à cela : le fluage et l'extensibilité limite du réseau réticulé. Le fluage, ou plutôt la dissipation viscoélastique, car c'est l'un des éléments qui a un impact temporel sur l'évolution des propriétés mécaniques du matériau. D'autant plus qu'il sera accentué en tête de fissure par des grandes vitesses de déformation, des grandes déformations et par des températures importantes.

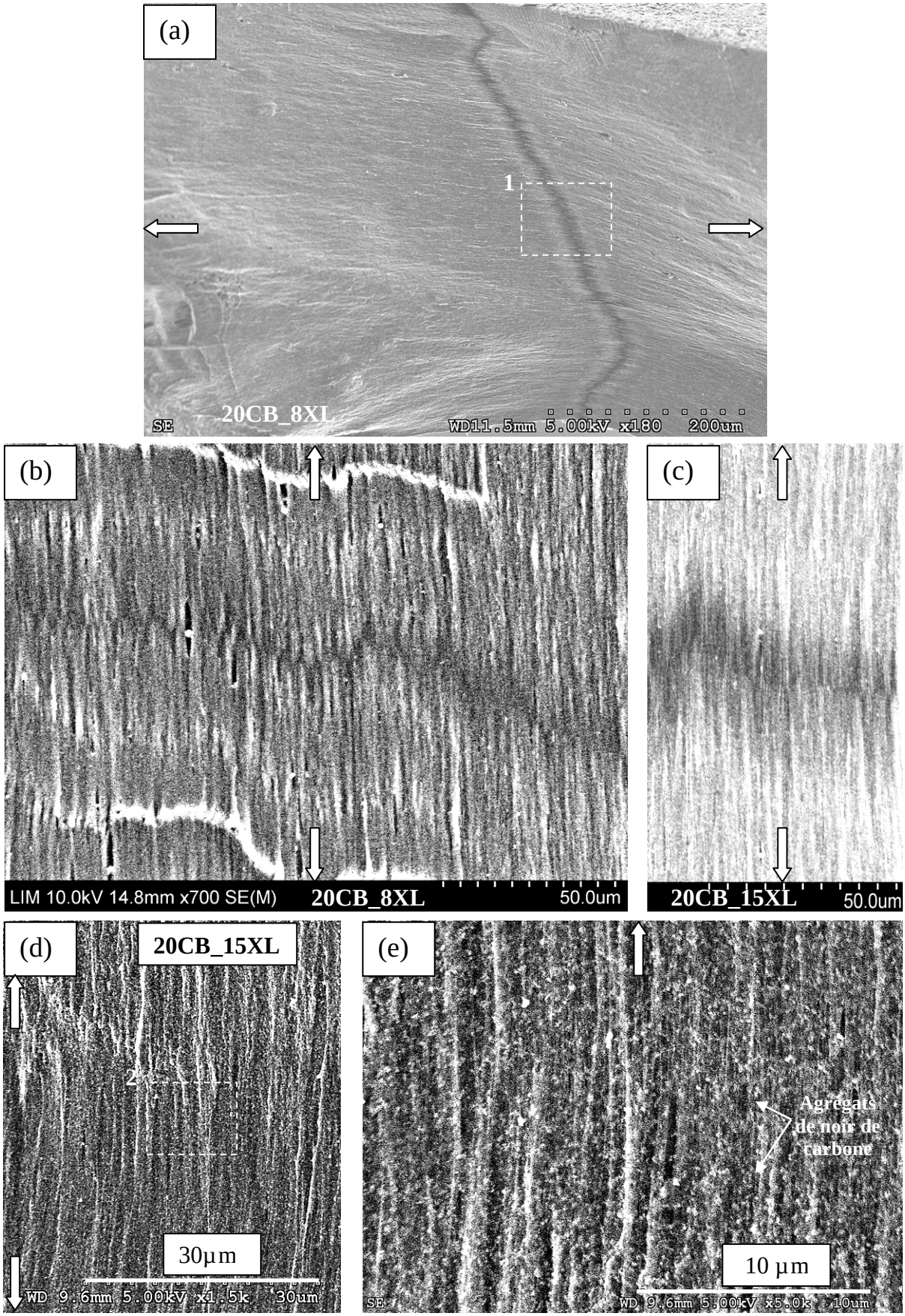


Figure 6-12. Clichés MEB (les flèches indiquent le sens de traction), mélanges très chargés : (a). Grossissement x180, 5kV. (b). x700, 10kV, (c).x800, 10kV, et (d).x1500, 5kV, qui sont des agrandissements de l'encadré 1. (e). x5000, 5kV, qui est un agrandissement de l'encadré 2.

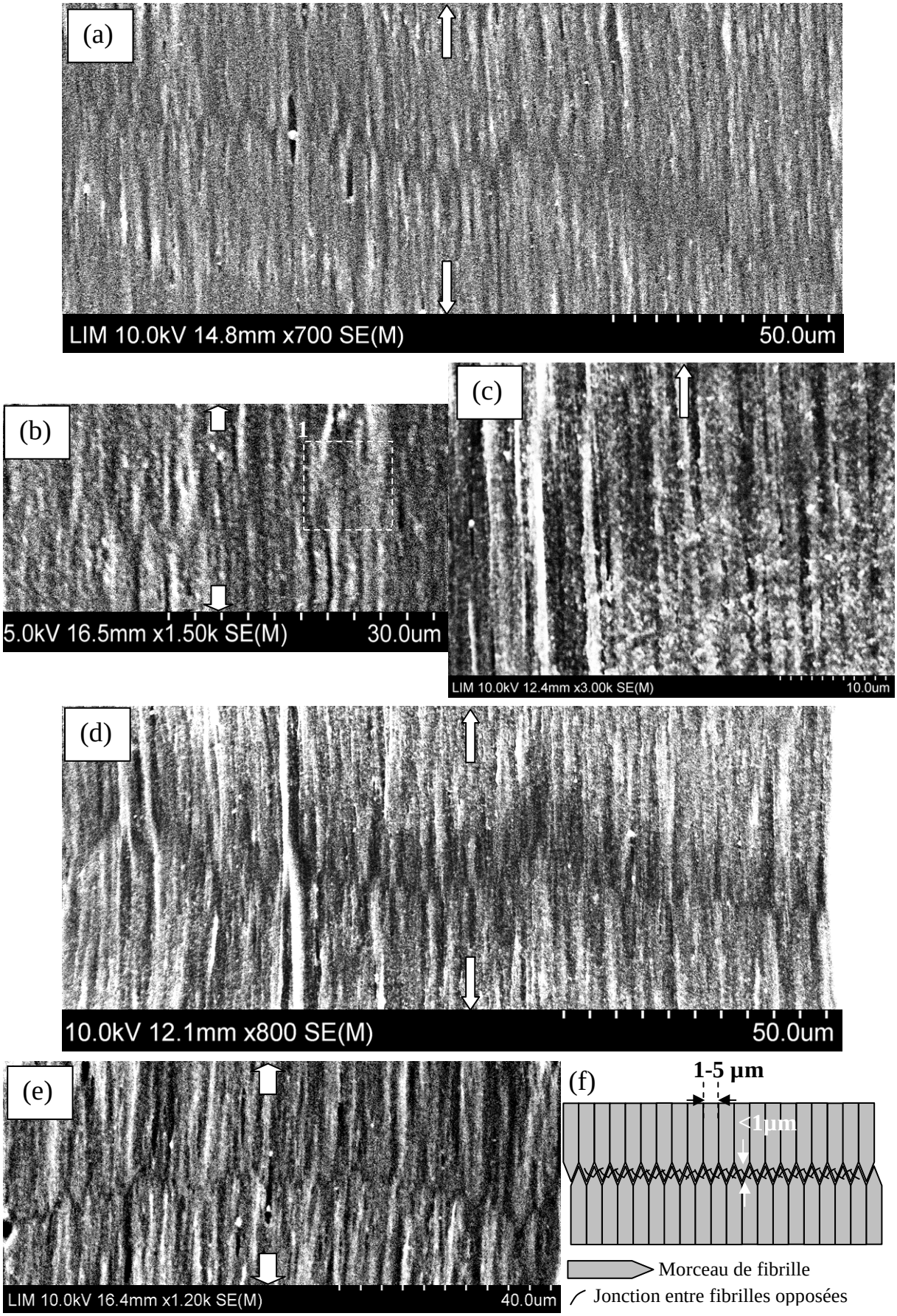


Figure 6-13. Clichés MEB de la ligne de rupture obtenus pour les mélanges les plus chargés (les grandes flèches indiquent le sens de traction) : (a). 20CB_8XL (ε =133%) (b). 17CB_8XL (ε = 120%), (c). Agrandissement de l'encadré 1, (d). 20CB_15XL (ε = 75%), (e). 20CB_19XL (ε = 65%), (f). Vision globale.

L'extensibilité limite du réseau contribue à cette différence de vitesse de propagation, mais elle ne peut pas expliquer seule la différence d'un facteur 100, (la différence d'extensibilité limite entre les mélanges ne peut atteindre qu'un facteur $\sqrt{2}$). Nous serons amenés, par la suite, à approfondir la discussion concernant les éléments responsables de cette différence.

Quant au mélange le moins chargé, nous retrouvons une zone de rupture très diffuse d'une taille de l'ordre de la centaine de µm (Figure 6-14), également avec un aspect fibrillaire comme les mélanges chargés. Les fibrilles, qui ont un diamètre de l'ordre de la dizaine de µm, rompent indépendamment et se déplacent aussi bien en haut qu'en bas.

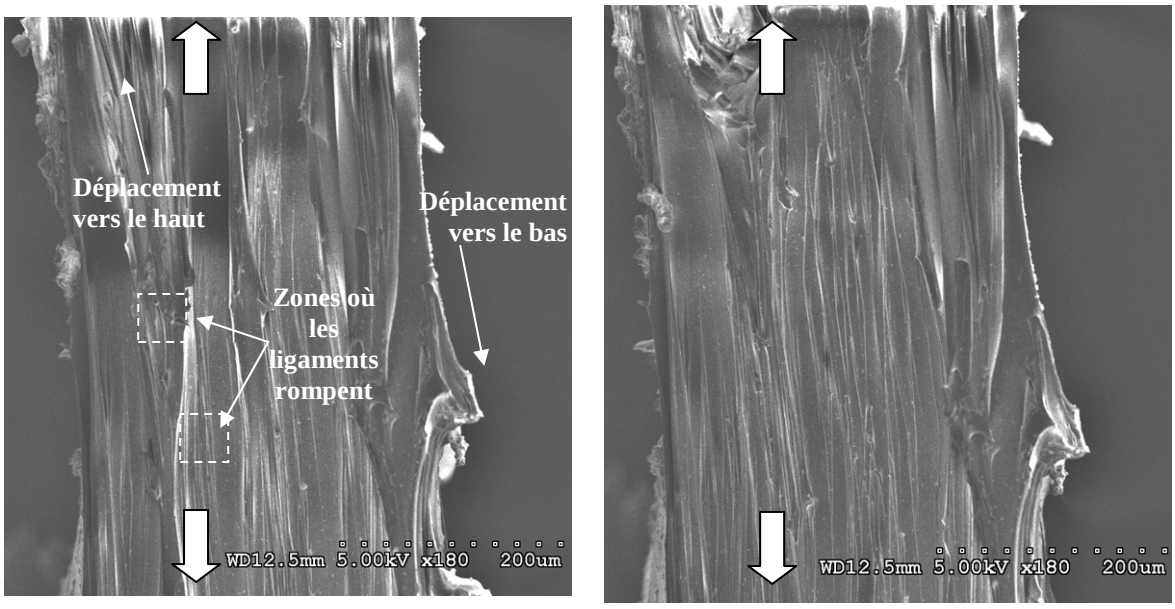


Figure 6-14. Clichés MEB du front de fissure du mélange le moins chargé, 3CB_8XL (ε =67%). Mise en évidence de la rupture diffuse.

L'absence de charge a donc un réel impact sur les dimensions de la zone de rupture si nous faisons la comparaison avec la Figure 6-12.

Les dimensions des différents lieux de rupture ont été regroupées dans le Tableau 6-1, pour les mélanges chargés et peu chargés.

Mélange	hauteur Δh de la zone de rupture	Diamètre des fibrilles	Type de fracture
Chargé	< 1 µm	1-5 µm	Localisée (1µm)
Peu chargé	100-200µm	~ 10µm	Diffuse (~100-200µm), multiples ruptures localisées

Tableau 6-1. Résumé des dimensions des zones de rupture pour les mélanges chargés et peu chargés.

A RETENIR

Mais, **l'aspect fibrillaire du lieu de rupture** de tous ces mélanges laisse penser que **le mécanisme de rupture reste purement statistique**. La distribution de probabilité de rupture dépendrait alors de **l'hétérogénéité du mélange** (liée aux particules de décohésion, aux zones mal vulcanisées, aux bulles de gaz emprisonnées, …) et de **l'extensibilité limite des chaînes**, mais aussi du **taux de charge** qui influe sur l'amplitude des probabilités et sur la taille de la zone de rupture. Mises à part la morphologie et les dimensions du lieu de fracture, il faut aussi s'intéresser à ce qui peut casser.

6.2.3.2 Qu'est-ce qui casse ?

La question n'est certes pas tranchée en ce qui concerne le ou les interactions qui seront les derniers remparts et qui cèderont. Mais, nous pouvons émettre quelques hypothèses sur celles qui sont susceptibles de casser en premier, à commencer par les interactions avec le « réseau de charges ». Au début de l'étude, des observations MEB avaient été faites sur des déchirures (Figure 6-15) à la surface de films, d'une cinquantaine de µm d'épaisseur, auxquels nous avions appliqué une traction lente. Nous pouvions accéder à des échelles plus petites, tout en ayant une meilleure résolution des clichés MEB, car les films avaient été préalablement métallisés.

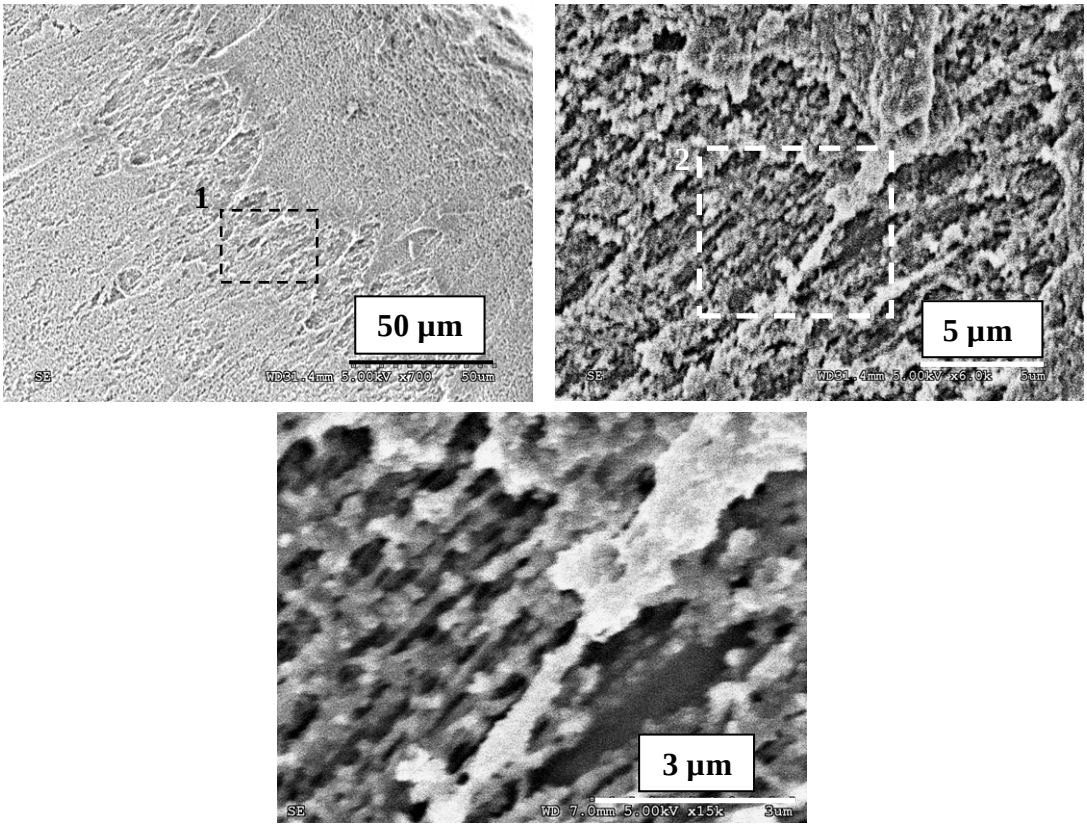


Figure 6-15. Clichés MEB d'une déchirure obtenus à différents grossissements (20CB_8XL).

L'aspect de la déchirure est fibrillaire et est représentatif de ce qui est observé lors de la propagation de fissures. Notons encore une fois la présence de « grains » dans ces fibrilles qui sont de possibles agrégats de noir de carbone (d'ailleurs cet aspect granuleux est peu visible dans le cas de 3CB_8XL). Pour les mélanges très chargés, la fraction volumique de charge est suffisante pour qu'il y ait percolation et qu'il y ait un « réseau de charges ». C'est aussi cette percolation qui rend le renforcement du matériau efficace. L'énergie apportée pour créer la déchirure a d'abord été utilisée pour séparer les amas de charges et ainsi déstructurer le réseau de charge. Le démantèlement du réseau de charge doit passer par la rupture au moins ponctuelle des interactions charge-charge ou charge-chaîne.

Pour donner un ordre de grandeur, les énergies d'interaction charge-chaîne (l'énergie de surface des charges varie de 10 à 100 mJ/m²) peuvent varier entre 8.10^{-17} et 8.10^{-16} J, ceci en considérant une particule de noir de carbone isolée, sphérique, de rayon r = 25nm, avec une surface totalement enveloppée par les chaînes élastomériques. Si, nous considérons, dans le mélange 20CB_8XL, une zone de rupture qui a une hauteur d'1µm, une longueur de 1,6mm (à cause de la striction) et une profondeur de 10µm (le volume de charge se trouvant dans

cette zone serait environ de 3.10^{-15} m^3), l'énergie nécessaire pour rompre les interactions charge-chaîne à l'intérieur de cette zone variera entre 4.10^{-9} et 4.10^{-8} J. Le deuxième élément qui va intervenir est la distribution de taille de chaînes. La présence de chaînes courtes entre charges ou entre points de réticulation aura, en effet, un impact sur la vitesse de propagation de la fissure, comme le montrent 20CB_15XL et 20CB_19XL. La présence de chaînes courtes entre jonctions (qui peuvent être physiques ou chimiques) implique l'existence de zones locales d'extensibilité limite faible. Il est possible que la différence entre les mélanges chargés, en terme de vitesse de propagation de fissure, soit due à la distribution de la taille des ponts courts. La fonction de distribution des probabilités de rupture serait alors liée directement à la distribution moyenne des tailles de chaîne. La rupture, qui a un lien étroit, mais non exclusif, avec l'extensibilité limite, peut impliquer la cassure de liaisons covalentes C-C (3.10^5 J/mol), voire de liaisons C=C (6.10^5 J/mol), de ponts disulfure S-S (2.10^5 J/mol), de désenchevêtrements, ou de détachements de chaînes entre charges. La vision globale que nous pouvons nous faire de la fibrille en fond d'entaille est proche de la Figure 6-16 (tirée d'un travail [15] portant sur le modèle dit à « quatre charges »).

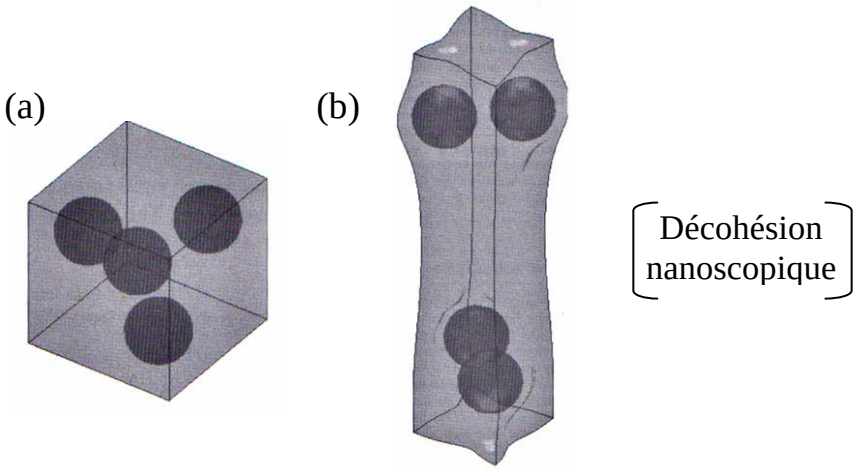


Figure 6-16. La vision que nous aurions d'un morceau de matière déformé pour devenir une fibrille en fond de fissure, dans le cas d'un mélange chargé : (a). Modèle à « 4 charges » non déformé, (b). Modèle à « 4 charges » déformé [15].

Mais, quoi qu'il en soit, nous serons amenés, par la suite, à approfondir la question des éléments pouvant casser.

La question concernant les décohésions a été souvent posée. Leur rôle dans la rupture reste imprécis et mérite d'être discuté.

6.2.3.3 Observation des décohésions microscopiques

Comme l'ont bien montré les clichés obtenus aux échelles macroscopique et microscopique, le front de fissure laisse apparaître des particules microscopiques responsables de décohésions (Figure 6-17). Malgré leur faible nombre, qui leur attribue un rôle non prédominant dans la fracture, ces décohésions ont permis d'une part de repérer la ligne de rupture (ce qui n'est pas toujours évident dans les observations au MEB), d'autre part elles montrent le mécanisme d'évolution d'une cavité.

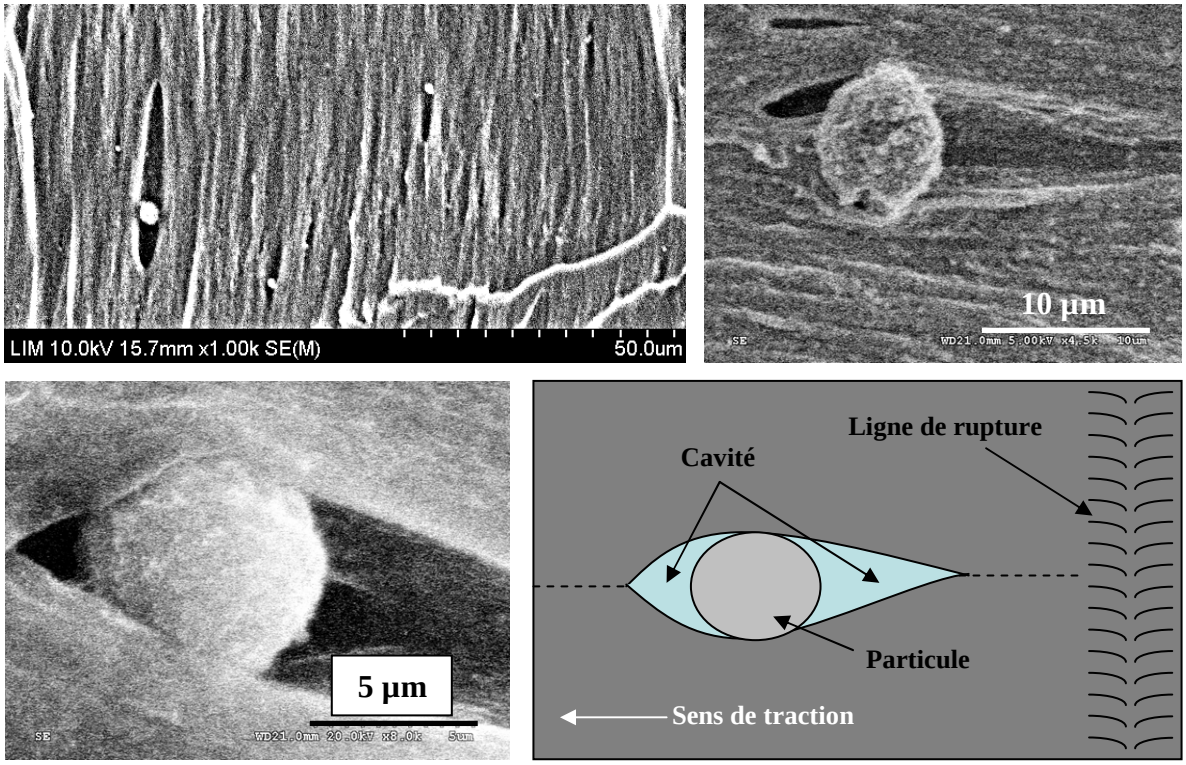


Figure 6-17. Clichés MEB montrant les décohésions se formant près de la ligne de rupture.

Il faut rappeler que les mélanges ne contiennent pas de ZnO, contrairement aux études faites par Le Cam [16] et Le Gorju Jago [17]. Ces derniers ont montré (respectivement par microscopie électronique et par microtomographie RX) que le processus le plus endommageant, lors de la propagation de fissure en fatigue, était lié à la cavitation générée par ces mêmes particules. Plus spécifiquement, dans l'étude de Le Gorju Jago, le plus endommageant est le processus de cavitation se produisant entre deux grandes particules proches. La taille de ces particules de ZnO est de l'ordre de 40 µm, ce qui est 10 fois plus grand que les particules intervenant dans notre étude. Il suffirait qu'il y ait une quantité de ZnO dans le mélange comparable à celle du soufre pour que l'impact de ces particules sur la propagation de fissure soit important. Quoi qu'il en soit, en l'absence de ZnO, le mécanisme de rupture ne semble plus lié à de la cavitation mais à l'atteinte d'un seuil dans la zone de fracture. Il n'est de toute façon pas clair que les décohésions microscopiques que nous observons affectent la fracture.

Nous avions tenté, au moyen d'un système de diffraction RX incorporé dans le MEB, de déterminer la composition des particules de décohésion. Le problème est qu'elles étaient généralement enroulées dans des pelotes élastomériques. La zone dans laquelle elles se trouvent n'est pas plane et la présence des deux surfaces de rupture rend la détection des rayons X difficile. Il a donc été impossible de quantifier la concentration atomique composant ces particules. Les atomes qui auraient été identifiés sont le carbone, l'oxygène, le sodium, le

zinc et le soufre. Mais, nous émettons une grande réserve vis-à-vis de ces résultats étant donné la difficulté à réaliser ce type de caractérisation.

Signalons qu'un certain temps après le passage de la fissure, les cavités s'étaient refermées et il était difficile de localiser les particules de décohésion. Ceci est sans doute lié à la relaxation du matériau. Après avoir étudié le front de fissure durant sa propagation, nous nous sommes intéressés à l'allure des surfaces de rupture (observations post-mortem).

6.3 SURFACES DE RUPTURE

La fractographie a fait l'objet d'un grand nombre d'études dans le cas des polymères [18-20]. Il a été observé, pour les polymères rigides, que la rugosité de la surface de rupture augmentait avec la vitesse de déformation et diminuait avec la température. Quant à la fractographie des élastomères, nous pouvons citer, les travaux de Thomas [21,22], Greenmsith [23], Knauss [24], Mason [25], Andrews et Fukahori [19]. Nous avons fait quelques observations au macroscope et au MEB de surfaces de rupture. Ces surfaces ont été obtenues en fatigue à différents $\mathcal{G}$ (donc à différentes vitesses de propagation de fissure). Les clichés ont été regroupés dans les Figures 6-20 et 6-21 (Les Figures 6-20 et 6-21 correspondent respectivement à l'étude de 17CB_8XL et de 3CB_8XL). Nous ne nous engagerons pas dans des interprétations reliant la rugosité aux propriétés hystérétiques car il est difficile de quantifier la « rugosité » des surfaces de rupture, surtout pour les mélanges chargés. De plus, à cause de la grande diversité des reliefs observés, la question fait toujours débat et on rencontre parfois des observations qui diffèrent entre les auteurs. Il s'agira, dans notre cas, de mentionner les similitudes entre nos observations et celles faites par nos prédécesseurs.

La surface de fatigue des mélanges chargés, obtenue à un $\mathcal{G}$ inférieur à 500J/m² (généralement pour dc/dN < 10nm/cycle), présente des reliefs en forme de dents de scie sur toute l'épaisseur. Au-delà de 1000 J/m² (dc/dN~15nm/cycle), la surface a une allure chaotique, rugueuse. Quant au mélange le moins chargé, la surface est en général très rugueuse à $\mathcal{G}$ < 3000 J/m² (avec une allure de plus en plus chaotique), ce qui rejoint l'idée d'une rupture indépendante de morceaux de gomme suivant l'épaisseur. Nous n'avons pas fait d'études au-delà de 3000 J/m², mais les travaux antérieurs, qui ont analysé les grandes vitesses de propagation, décrivent un aspect plutôt lisse pour les mélanges chargés.

Greensmith [23], Knauss [24] et Mason [25] ont révélé que le SBR chargé avait une surface de rupture plus lisse que le SBR non chargé, ce qui est cohérent par rapport à nos observations.

Plusieurs auteurs ont remarqué différents reliefs dans le cas de la gomme vulcanisée : Fukahori [26] a observé des lignes de fracture dans le cas du SBR pour des grandes vitesses de propagation de fissure ; il a été fait mention, par Chakraborty et al. [27], de marques en diamant ou en plumes, des lignes de stick-slip ; Gent et Pulford [28] ont observé quant à eux des marques de toiles ou de filaments, … Nos observations semblent avoir des similitudes avec celles faites par Chakraborty et al., et Gent et al. Nous pouvons également remarquer des ressemblances, aux petits $\mathcal{G}$, entre les surfaces de rupture des élastomères chargés et celles des hydrogels (marques en diamant) décrites par Baumberger et al. [29].

Les surfaces de rupture en fatigue montrent des reliefs plus ou moins rugueux, mais la question peut aussi se poser pour les surfaces créées durant les études en « statique ».

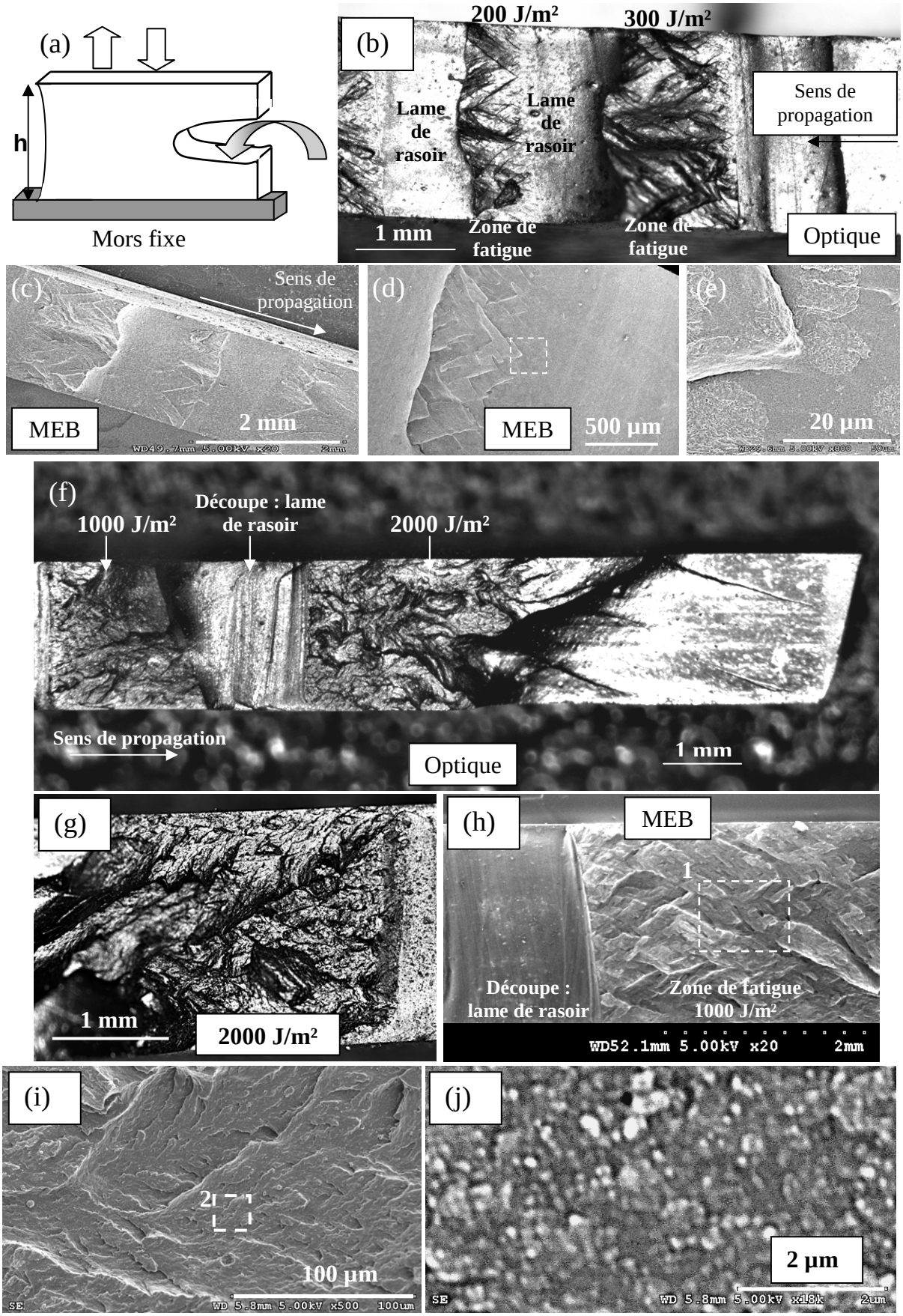


Figure 6-18. Surfaces de rupture après fatigue pour le 17CB_8XL : (a). Schéma explicatif, (b). Observations au macroscope pour un $\mathcal{G}$ <500J/m² (dc/dN<10nm/cycle), (c)., (d)., (e). Clichés MEB, (f). et (g). Observations au macroscope pour un $\mathcal{G}$ =1000 (dc/dN~15nm/cycle) et 2000J/m² (dc/dN~20nm/cycle), (h)., (i). et (j). Clichés MEB pour $\mathcal{G}$ =1000 J/m².

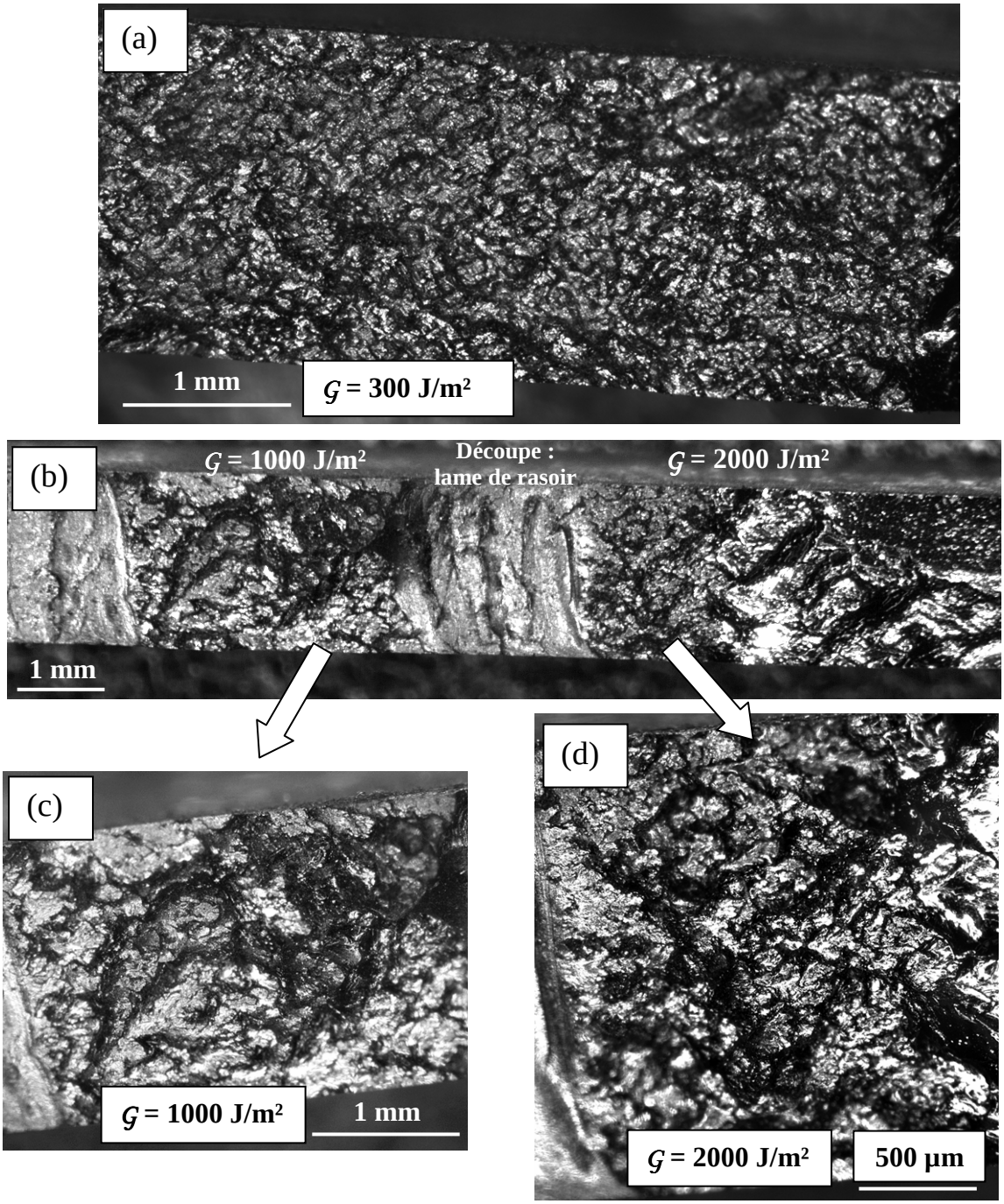


Figure 6-19. Etude des surfaces de rupture après fatigue pour le mélange le moins chargé (3CB_8XL). Observations au macroscope des surfaces obtenues à :
(a). $\mathcal{G}$ < 500J/m² (dc/dN<20nm/cycle), (b). $\mathcal{G}$ = 1000 (dc/dN~200nm/cycle) et 2000J/m² (dc/dN~2000nm/cycle). (c). et (d). sont des agrandissements des zones de fatigue de (b).

Lors des essais effectués au MEB, une déformation était appliquée jusqu'à ce que la fissure commence légèrement à se propager. La fissure évoluait en général à une très faible vitesse (~ 50 nm/s). La surface de rupture obtenue pour tous les mélanges était lisse et montrait peu de relief. Les différentes observations faites en statique laissent penser qu'il y a une transition lisse/rugueux/lisse pour une vitesse de propagation croissante. Mason [25] a d'ailleurs suggéré l'existence de ce type de transition pour le NR et le SBR.

Il ressort, de ces observations, que le relief des surfaces de rupture est plus un révélateur de l'effet de charge que de l'effet « densité pontale ».

6.4 CONCLUSION

Des différences flagrantes de mécanismes de rupture sont observées entre les mélanges chargés et 3CB_8XL, que ce soit en fatigue ou en statique :

- Les mélanges chargés montrent une zone de fracture très localisée sous la forme d'une ligne. Cette ligne de rupture, qui est très fine (son épaisseur est inférieure au µm), se propage suivant toute l'épaisseur de l'échantillon et présente un aspect fibrillaire. La forte localisation de cette zone laisse envisager une concentration de contrainte localisée en z. De plus, la densité pontale n'a pas d'effet sur la morphologie ou les dimensions de la ligne de rupture.

- Le mélange le moins chargé montre une zone de rupture très diffuse (d'une taille de ~100µm), délocalisée sur le front et d'aspect fibrillaire. La propagation de fissure se fait par la rupture décorrélée des filaments, qui la composent et qui cassent indépendamment.

Le taux de charge pilote non seulement la morphologie et les dimensions de la zone de fracture, mais aussi celles de la surface de rupture.

Toutes ces zones présentent des particules de décohésion microscopiques. Leur apparition non systématique ne permet pas de les désigner comme responsables principaux de la rupture des élastomères.

Après avoir présenté les différents résultats expérimentaux obtenus durant l'étude, il est maintenant temps de les récapituler et de discuter l'ébauche d'un modèle physico-chimique.

Références bibliographiques : Chapitre 6

[1] Borret, G.-M., *Sur la propagation de fissure dans les Caoutchoucs Synthetiques*. Thèse de Doctorat, 1998, Ecole Polytechnique. p. 263 p.

[2] Beurrot, S., B. Huneau, and E. Verron. *In-Situ SEM Observation of Fatigue Crack Growth in Carbon Black Filled Natural Rubber*. in *EUROMECH COLLOQUIUM*. 2008.

[3] Walters, M.H. and D.N. Keyte, Trans. Inst. Rubber Ind., 1962. **38**: p. 40.

[4] Hess, W.M., C.E. Scott, and J.E. Callan, Rubber Chemistry and Technology, 1967. **40**: p. 371.

[5] Marsh, P.A., A. Voet, and L.D. Price, Rubber Chemistry and Technology, 1967. **40**: p. 359.

[6] Marsh, P.A., A. Voet, and L.D. Price, Rubber Chemistry and Technology, 1968. **41**: p. 344.

[7] Lewis, J.E., et al., Rubber Chemistry and Technology, 1971. **44**: p. 855.

[8] Callan, J.E., W.M. Hess, and C.E. Scott, Rev. Gen. Caoutch. Plast., 1970. **47**: p. 1159.

[9] Ganter, M., et al., *Rubber nanocomposites: Morphology and mechanical properties of BR and SBR vulcanizates reinforced by organophilic layered silicates.* Rubber Chemistry and Technology, 2001. **74**(2): p. 221-235.

[10] Hess, W.M. and F.P. Ford, *Microscopy of Pigment-Elastomer Systems.* Rubber Chemistry and Technology, 1963. **36**: p. 1175-1228.

[11] Shimizu, T., et al., *TEM observation of natural rubber thin films crystallized under molecular orientation.* Rubber Chemistry and Technology, 2000. **73**(5): p. 926-936.

[12] Le Cam, J.B., *Endommagement en fatigue des élastomères*. Thèse de Doctorat, 2005, Ecole Centrale de Nantes: Nantes.

[13] Chiron, R., *Les essais mécaniques in situ*, in *Microscopie électronique à Balayage et microAnalyses*, F. Brisset, Editor. 2008, EDP Sciences: Les Ulis. p. 737-748.

[14] Chiron, R., J. Fryet, and P. Viaris de Lesegno, *Device for SEM and EBSP in situ tensile tests up to 800°C*, in *Local Strain and Temperature Measurements in non-uniform fields at Elevated Temperature*, Z.e. al., Editor. 1996, Woodhead Publishing limited: Cambridge, UK. p. 149-158.

[15] Jha, V., et al. *Micro-structural finite element modelling of the stiffness of filled elastomers: The effect of filler number, shape and position in the rubber*. in *Constitutive Models for Rubber V*. 2008. London.

[16] Le Cam, J.B., et al. *Micro-mechanism of fatigue crack growth: Comparison between carbon black filled NR and SBR.* in *Constitutive Models for Rubber IV*. 2005.

[17] Le Gorju Jago, K. *Fatigue life of rubber components: 3D damage evolution from X-ray computed microtomography*. in *Constitutive Models for Rubber V*. 2008. London.

[18] Fukahori, Y., Ph.D. Dissertation 1976, London University: London.

[19] Andrews, E.H. and Y. Fukahori, *Generalized Fracture Mechanics .3. Prediction of Fracture Energies in Highly Extensible Solids.* Journal of Materials Science, 1977. **12**(7): p. 1307-1319.

[20] Andrews, E.H., *Fracture in polymers*, Oliver&Boyd, Editor. 1968: London.

[21] Greensmith, H.W. and A.G. Thomas, *Rupture of Rubber .3. Determination of Tear Properties.* Journal of Polymer Science, 1955. **18**(88): p. 189-200.

[22] Thomas, A.G., *Rupture of Rubber. VI. Further experiments on the tear criterion.* Journal of Polymer Science, 1960. **3**(8): p. 168-174.

[23] Greensmith, H.W., Journal of Applied Polymer Science, 1960. **3**: p. 183.

[24] Knauss, W.G. in *Proceedings of the International Conference of Fracture (ICF), Sendai*. 1965.

[25] Mason, P., Journal of Applied Polymer Science, 1960. **29**: p. 1146.

[26] Fukahori, Y., *Fractography and Fracture Mechanics*, in *Fractography of rubbery materials*, A.K. Bhowmick and S.K. De, Editors. 1991, Elsevier Applied Science; Elsevier Science Pub. Co. distributor: London ; New York New York, NY.

[27] Chakraborty, S.K., et al., *Scanning Electron-Microscopy Studies of Tear of Carboxylated Nitrile Rubber.* Rubber Chemistry and Technology, 1982. **55**(1): p. 41-50.

[28] Gent, A.N. and C.T.R. Pulford, *Micromechanics of Fracture in Elastomers.* Journal of Materials Science, 1984. **19**(11): p. 3612-3619.

[29] Baumberger, T., et al., *Magic angles and cross-hatching instability in hydrogel fracture.* Physical Review Letters, 2008. **100**(17).

Chapitre 7. Discussion générale

Nous avons présenté les mélanges de l'étude (Chapitre 2), synthétisé les travaux antérieurs (Chapitre 3), décrit la démarche expérimentale en vue de caractériser la zone d'influence en pointe de fissure, et discuté les résultats (Chapitres 4, 5, 6). A ce stade, un récapitulatif des résultats obtenus s'impose. L'ensemble de ces informations sera ensuite discuté afin de proposer une vision des mécanismes de fissuration en fatigue. De plus, une explication, quant aux différences observées entre les mélanges, sera proposée.

7.1 RECAPITULATIF

Il s'agit de rappeler les figures et les résultats importants obtenus durant l'étude.

7.1.1 Classement des mélanges

Nous avons sélectionné 5 mélanges, de microstructure différente en terme de taux de charge ϕ et de densité pontale ν_X, susceptibles de montrer des différences de résistance en fatigue. Caractérisés par un module élastique, G'~ 1-2MPa pour $\gamma \approx 50$ % et une Tg(DMA)$\approx$ -30°C, ces mélanges peuvent être classés suivant 3 groupes présentant des comportements bien distincts :

- **Les mélanges chargés très réticulés** (ϕ ~ 20 %, $\nu_X > 10^{-4}$ mol/cm^3), 20CB_15XL et 20CB_19XL, qui sont très rigides et ont une hystérèse importante entre le cycle de charge et de décharge. Ils ont aussi une faible extensibilité limite de réseau ($\xi \approx 550\%$), une faible énergie de rupture en traction, et ils sont très résistants au fluage.

- **Les mélanges chargés peu réticulés**, ($\phi \approx 20$ %, $\nu_X < 10^{-4}$ mol/cm^{-3}), 17CB_8XL et 20CB_8XL, qui ont une rigidité et une hystérèse moins importantes. Mais, ils montrent une grande extensibilité limite de réseau ($\xi \approx 800\%$), et une grande énergie de rupture en traction. Ils révèlent aussi une faible résistance au fluage.

- **Le mélange peu chargé et peu réticulé**, (ϕ ~ 3%, $\nu_X < 10^{-4}$ mol.cm^{-3}), 3CB_8XL, qui est le moins rigide, ne présente pratiquement pas d'hystérèse, a une grande extensibilité limite de réseau ($\xi \approx 800\%$), et est très résistant au fluage. Comparé aux autres mélanges, il montre un comportement à part.

Après avoir sélectionné et caractérisé les mélanges, nous les avons soumis à des tests de fissuration en fatigue.

7.1.2 Comportement lors de la fissuration en fatigue

En fatigue, pour un taux de restitution d'énergie, **$\mathcal{G}$, compris entre 500 et 5000 J.m^{-2}**, la fissure révèle différentes caractéristiques lors de sa propagation, en mode I, dans un élastomère vulcanisé :

- **La fissure se propage suivant un régime quasi-stationnaire**, et sa vitesse dc/dN s'exprime par une loi de puissance de $\mathcal{G}$ (loi de Paris) ou de ε.

- **Le rayon de courbure en fond d'entaille augmente avec ε**.

- L'échantillon voit son épaisseur réduite dans une zone proche du fond de fissure (**effet 3D**).

- **Une zone plus chaude de quelques degrés Celsius se trouve près de la pointe de fissure** et reste stable lors de la propagation.

Ces caractéristiques ont été utilisées pour comparer les mélanges, ce qui a conduit à un classement en 3 groupes, comme précédemment.

Les mélanges chargés très réticulés sont peu résistants à la fissuration en fatigue. La fissure les traversant a un aspect pointu et semble engendrer un effet 3D prononcé. L'écart de température T_{FDF}-T_{bulk} de ces mélanges est élevé à iso-ε (jusqu'à 5°C).

Les mélanges chargés peu réticulés sont très résistants à la fissuration en fatigue. D'aspect pointu, la fissure qui les traverse crée un effet 3D qui paraît moins prononcé que pour les autres mélanges. L'écart de température T_{FDF}-T_{bulk} est faible à iso-ε.

Le mélange 3CB_8XL est de loin le moins résistant en fatigue. La fissure a un aspect plutôt arrondi et induit un effet 3D qui semble très prononcé. A iso-ε, T_{FDF} et T_{FDF}-T_{bulk} sont basses.

L**e taux de charge influe beaucoup sur dc/dN à iso-$\mathcal{G}$** (la différence de vitesse entre 3CB_8XL et 20CB_8XL est de 1-2 décades). Ce résultat était prévisible car il était bien documenté dans la littérature. **A iso-ε, il influe peu sur dc/dN mais pilote l'échauffement de l'échantillon**. D'autre part, **la densité pontale influe beaucoup sur dc/dN, que ce soit à iso-$\mathcal{G}$ ou à iso-ε** (la différence entre 20CB_19XL et 20CB_8XL est de 1,5-2 décades, soit un facteur 100 !!). Ce résultat était inattendu et non documenté dans la littérature.

Il est important de rappeler les courbes dc/dN=f($\mathcal{G}$) (Figure 4-16) et la répartition des mélanges (Figure 2-2).

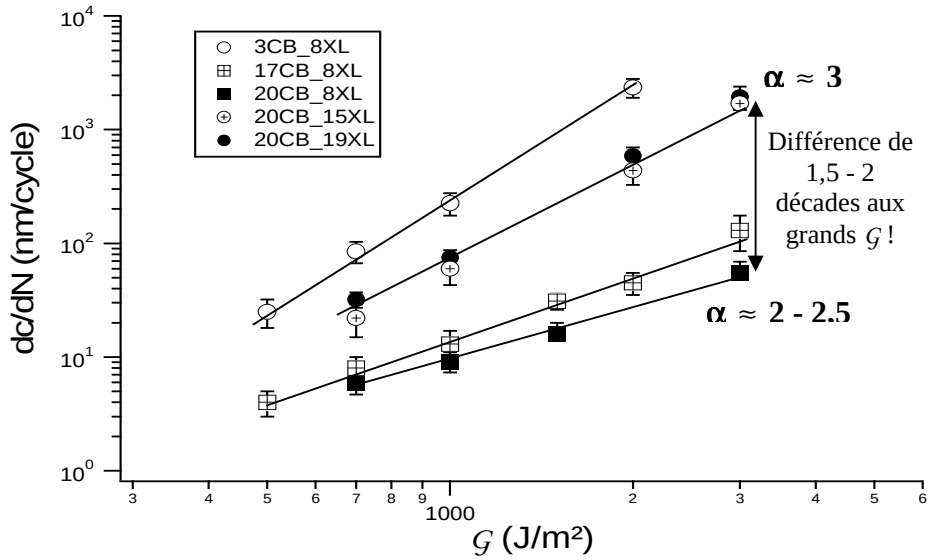


Figure 7-1. Représentation, dans le cas des éprouvettes PS, de la vitesse de déformation, dc/dN, en fonction de $\mathcal{G}$, pour tous les mélanges.

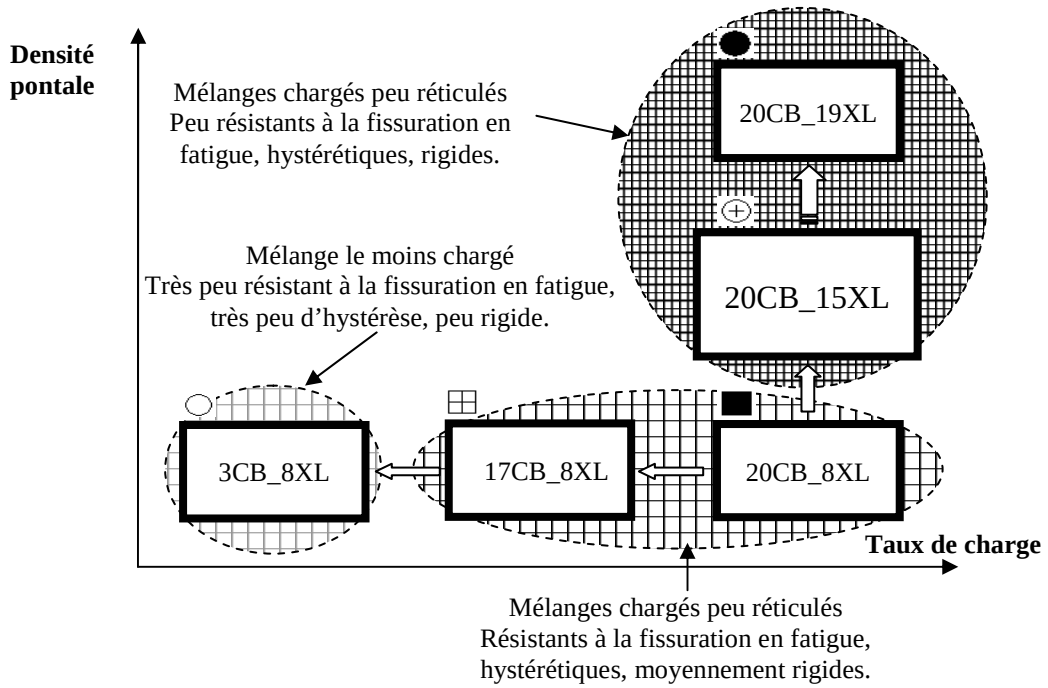


Figure 7-2. Diagramme de répartition des différents mélanges suivant leur composition.

7.1.3 Zone d'influence et zone de process

Lorsqu'un échantillon de caoutchouc fissuré est déformé, il présente, autour de la pointe de fissure, un champ de déformation d'amplitude plus élevée que le reste du matériau. Il est ainsi possible de délimiter **la zone d'influence de la fissure** (de longueur L_{ZI} ~ 1-2mm). Ce périmètre d'influence contient deux zones :

- une zone diffuse, dont le niveau de déformation évolue peu. Sa longueur représente 90% du périmètre d'influence.

- **une zone localisée** en fond de fissure d'une longueur L_{PZ} ~ 50-100µm, **orientée, très déformée** (plus de 100 % de déformation), pouvant être **assimilée à une « process zone »**.

L_{ZI} et L_{PZ}, ainsi que la déformation maximale en fond de fissure, ε_{max}, augmentent avec ε et $\mathcal{G}$ suivant une loi de puissance. Ces paramètres peuvent servir à caractériser les éprouvettes fissurées représentant les mélanges de l'étude.

Des différences flagrantes peuvent être observées entre les mélanges à iso-ε et à iso-$\mathcal{G}$:

- A iso-ε, les mélanges les moins résistants en fatigue, c'est-à-dire les mélanges chargés très réticulés, ainsi que le mélange le moins chargé, présentent en général des longueurs de zone et des déformations ε_{max} plus élevées que les autres.

- A iso-$\mathcal{G}$, la déformation maximale mesurée localement en tête de fissure est presque identique pour tous les élastomères chargés mais très différente pour le non chargé, résultat très intéressant et dont l'interprétation n'est pas du tout intuitive.

Nous pouvons résumer les informations obtenues par la Figure 7-3 :

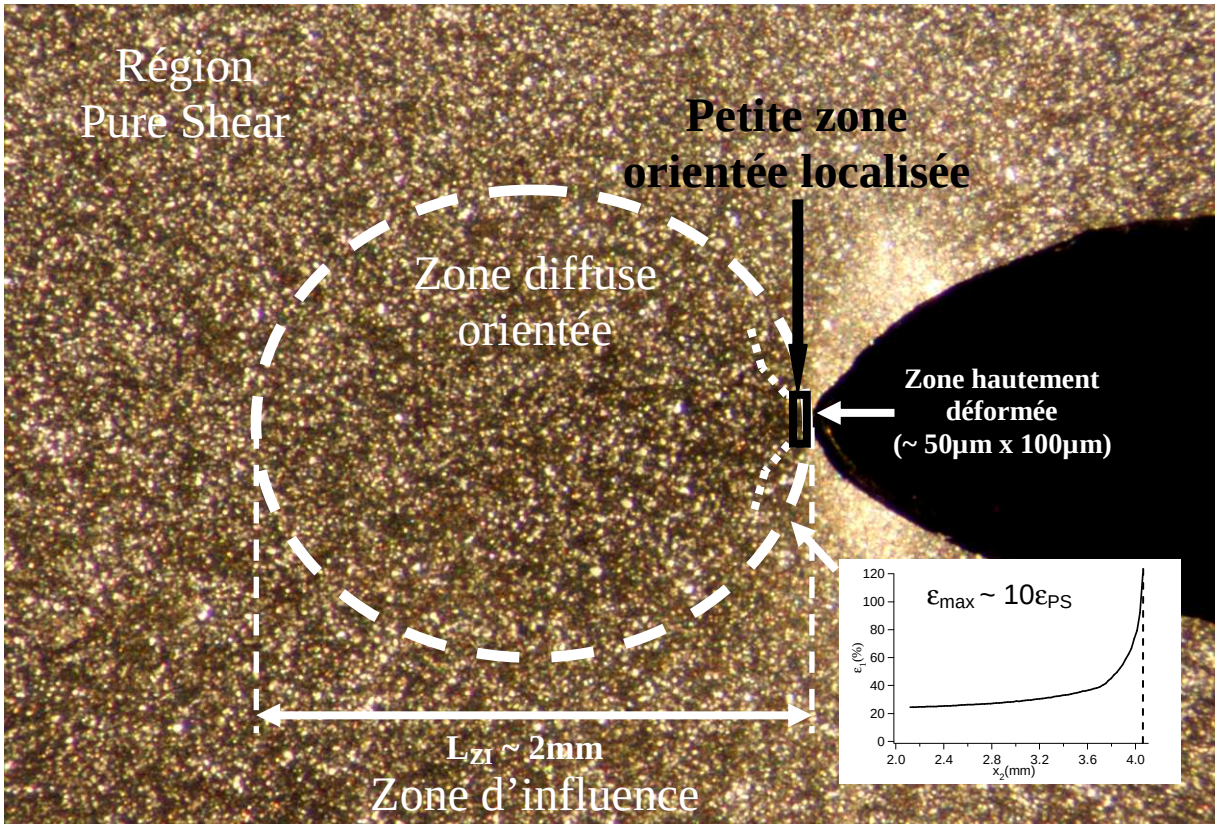


Figure 7-3. Résumé des différents résultats obtenus par CIN dans le cas d'élastomères chargés fissurés.

Les vitesses de propagation de fissure en fatigue, dc/dN, de tous les mélanges, suivent une même tendance en loi de puissance de $W_{décharge}(\varepsilon_{max})$. La « courbe maîtresse », ainsi obtenue, rend compte du lien entre les échelles macroscopique (dc/dN) et mésoscopique (ε_{max}). L'utilisation d'un critère local basé sur un $g_{local} = W_{décharge}(\varepsilon_{max}).\hbar$ (où $\hbar$ est la délimitation verticale des grandes déformations en fond de fissure) est alors possible (Figure 5-40). Il faut noter que la zone fortement orientée dans la direction de traction est séparée du reste de l'échantillon par une zone où le gradient de déformation est très élevé. Cette zone localement « plastifiée » est certainement très viscoélastique et écrante la tête de fissure du reste de l'échantillon de sorte qu'uniquement l'énergie restituée localement est disponible pour la rupture du matériau. Cette description fait l'analogie avec les modèles proposés pour les polymères vitreux et est renforcée par les résultats expérimentaux de la figure 7.4.

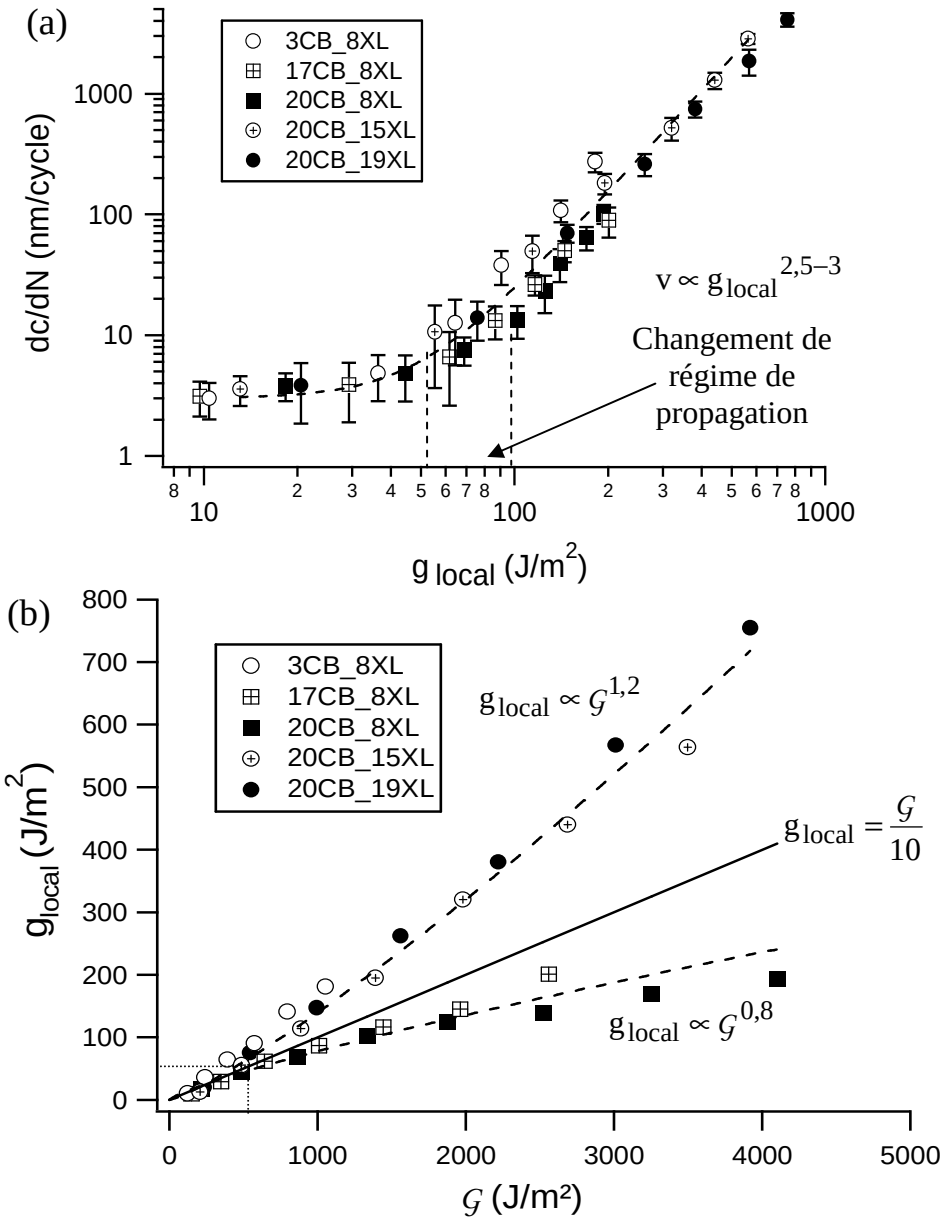


Figure 7-4. Représentation de (a). dc/dN en fonction de g_{local}, (b). g_{local} en fonction de $\mathcal{G}$.

En analogie avec le schéma représentant la relation « tripolaire » nécessaire pour expliquer la rupture des élastomères (Chapitre 3), nous pouvons faire un schéma faisant intervenir le g_{local} tel qu'il est défini dans le Chapitre 5 (Figure 3-4).

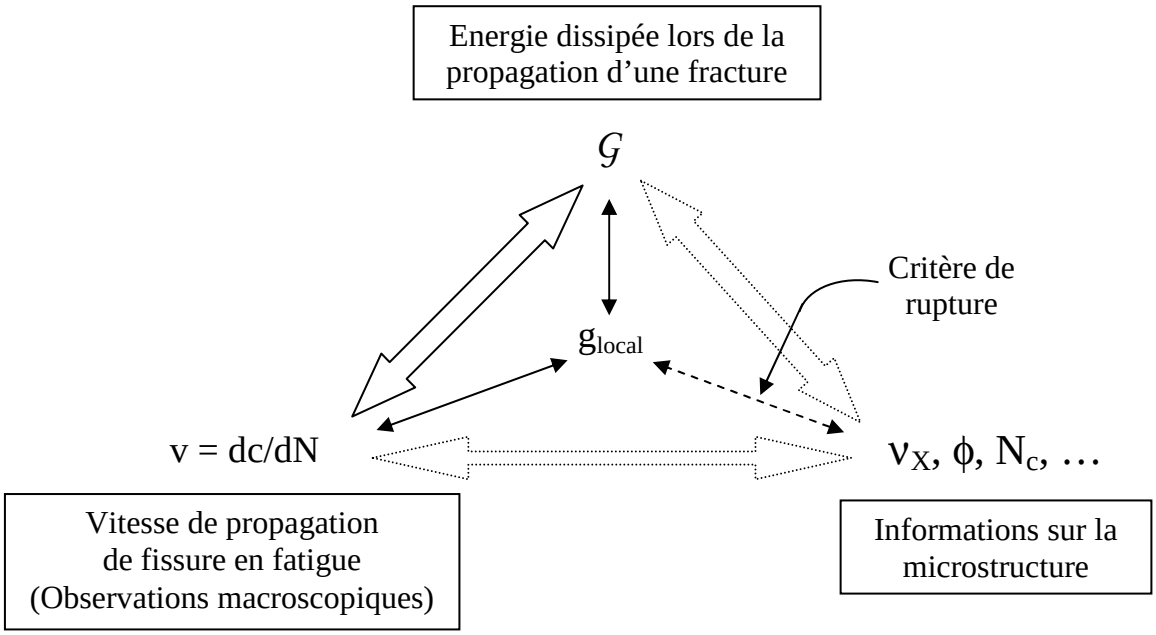


Figure 7-5. Schéma regroupant les principaux paramètres à considérer et montrant la relation « tripolaire » nécessaire pour expliquer la rupture des élastomères en fatigue.

Le schéma qui suit (Figure 7-6) montre la proportion de l'énergie élastique restituée $\mathcal{G}$ pouvant être utilisée pour la rupture des liaisons dans la zone localisée en pointe de fissure.

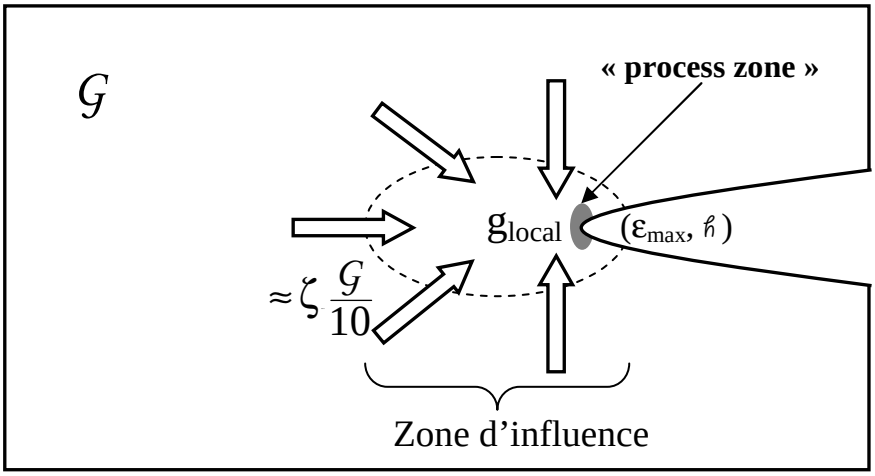


Figure 7-6. Schéma possible concernant la proportion de $\mathcal{G}$ utilisée par la zone dissipative localisée en fond de fissure. Le g_{local} correspond à $\zeta\mathcal{G}/10$ où $\zeta > 1$ pour les mélanges les moins résistants à la fatigue (3CB_8XL, 20CB_15XL, 20CB_19XL) et $\zeta < 1$ pour les mélanges les plus résistants à la fatigue (17CB_8XL et 20CB_8XL).

Un scénario de rupture que nous pouvons proposer, est celui de la formation d'une zone hautement orientée et localisée permettant de définir un g_{local} responsable de la rupture.

Mais, il manque un critère de rupture qui pourrait faire le lien entre l'information locale et la microstructure (ϕ, ν_X). Pour tenter de définir le critère de rupture, nous avons étudié les mécanismes de rupture en fond de fissure au moyen d'observations macroscopiques et microscopiques.

7.1.4 Mécanismes de rupture

Des différences flagrantes de mécanismes de rupture ont été observées entre les mélanges chargés et 3CB_8XL, que ce soit en fatigue ou en statique :

- **Les mélanges chargés montrent une zone de fracture très localisée apparaissant sous la forme d'une ligne vue de face**. Cette ligne de rupture, qui est très fine (son épaisseur est inférieure au µm), se propage suivant toute l'épaisseur de l'échantillon et présente un aspect fibrillaire lorsqu'elle est observée à plus fort grossissement. La forte localisation de cette zone suggère une concentration de contrainte localisée en z. De plus, la densité pontale ou le taux de charge, au-dessus d'un certain niveau, n'ont pas d'effet sur la morphologie ou les dimensions de la ligne de rupture.

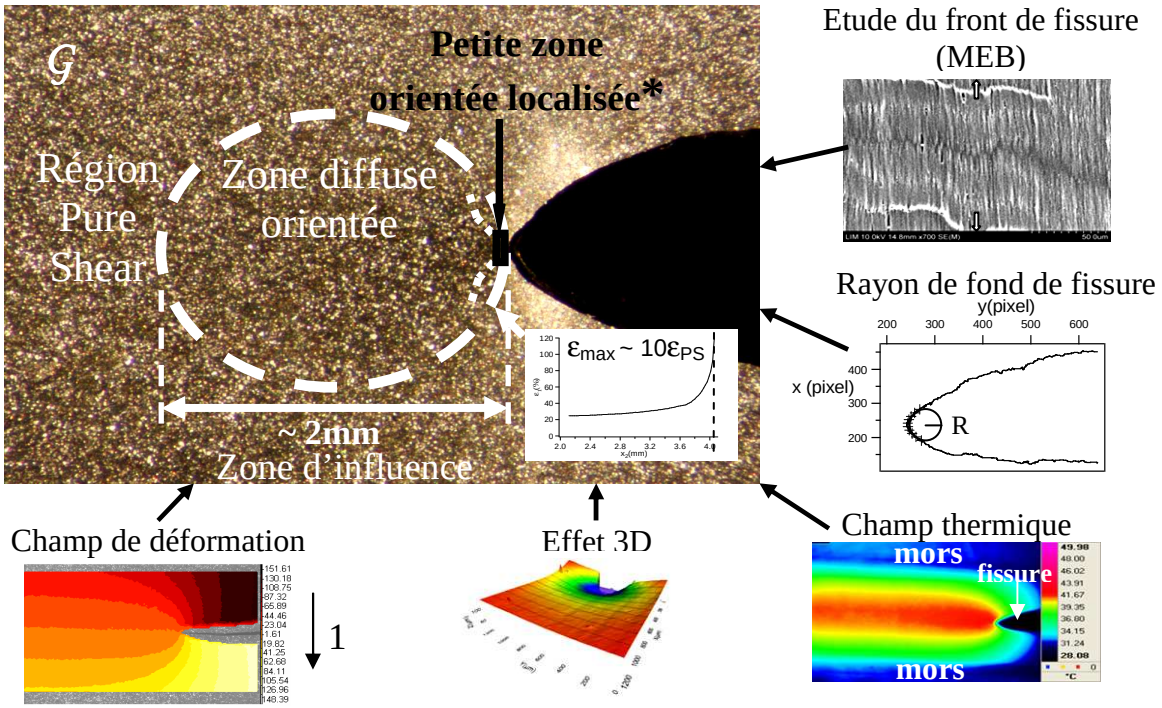
- **Le mélange le moins chargé montre une zone de rupture très large** (d'une taille de ~ 100µm), délocalisée sur le front et d'aspect fibrillaire. La rupture se fait par une rupture des filaments, qui cassent de façon décorrélée suivant toute l'épaisseur, ce qui suggère un niveau de contrainte relativement constant dans une zone de taille environ 100 µm selon l'axe z.

Le taux de charge pilote non seulement la morphologie et les dimensions de la zone de fracture, mais aussi celles de la surface de rupture.

Toutes les zones de rupture présentent des particules de décohésion. Leur apparition non systématique ne permet pas de les désigner comme responsables principaux de la rupture des élastomères.

En l'absence d'outil d'analyse moléculaire locale lors de la rupture, l'étude des mécanismes ne permet pas de déterminer, de manière tranchée, quel est le bon critère de rupture à considérer. Elle nous permet par contre de faire des propositions quant au critère de rupture le plus plausible, d'après les résultats obtenus.

Enfin, pour clore ce récapitulatif, nous proposons la Figure 7-7 qui résume les différentes analyses faites durant cette étude.



*Zone hautement déformée (~ 50µm x 100µm) à laquelle on peut attribuer un g_{local} dépendant de ε_{max} et de $\hbar$.

Figure 7-7. Image regroupant les différentes observations faites durant l'étude

7.2 DISCUSSION

7.2.1 Rôle des phénomènes observés lors de la propagation de fissure

Pour commencer, il est nécessaire de revenir aux différents phénomènes observés et de voir quels sont ceux qui peuvent avoir une importance d'ordre 1 dans la fissuration en fatigue des mélanges. Il faut aussi distinguer les éléments qui servent plus d' « indicateurs » que d' « acteurs » dans la rupture des élastomères.

7.2.1.1 Indicateurs

- L'effet 3D

Cet effet montre surtout la présence de grandes déformations près de la fissure. Si l'on suppose que le matériau reste incompressible à cet endroit, cet effet suggère aussi une différence de coefficient de Poisson et peut-être la présence de cavités étant donné les différences de profondeurs mesurées entre les mélanges. L'estimation de la déformation suivant l'épaisseur de l'éprouvette a permis de justifier le fait que la matière subit une sollicitation uniaxiale prépondérante en pointe de fissure. Ce phénomène met également en évidence la présence de la zone d'influence.

- Le rayon de fond de fissure

Il s'avère que les rayons de fond de fissure, R, correspondant aux mélanges, sont proches à iso-ε. Ils ne montrent pas de différence flagrante avant ou après émoussement.

- La température

Les champs thermiques étudiés en fond de fissure ont montré que le taux de charge pilotait la température en fond de fissure. Les faibles différences mesurées (au maximum 15°C entre les mélanges chargés et peu chargés), à température ambiante, indiquent que la température jouait plus le rôle d'« indicateur » que d'« acteur » dans la rupture des élastomères. Il n'est pas à exclure que, pour des températures d'environnement plus élevées, ce paramètre puisse jouer un rôle plus important.

- Le front de fissure et la zone de rupture

La différence flagrante observée entre les mélanges chargés et peu chargés en terme de zones de rupture (Chapitre 6) est révélatrice d'une différence de concentration de contrainte. L'explication possible est celle du transfert de contrainte par les charges. La conséquence serait, au niveau des fibrilles, une différence importante entre le module en traction, C_{22}, et le module de cisaillement, C_{12}. Nous y reviendrons par la suite.

- La surface de rupture

Cet élément rend surtout compte de l'« effet charge important » et ne montre pas de différences flagrantes liées à la densité pontale.

- La déformation / contrainte en pointe de fissure

La détermination des champs de déformation et de contrainte est de première importance, comme nous venons de le voir au Chapitre 5. Que l'on soit à iso-ε ou iso-$\mathcal{G}$, l'« effet charge important » est visible en s'intéressant à la déformation maximale en tête de fissure, ε_{max}. Pour ce qui est de l' « effet de la densité pontale », celui-ci est surtout visible à iso-ε.

- Le fluage / la relaxation

Même si son rôle reste encore mal compris dans la zone localisée en pointe de fissure (grandes déformations, sollicitations cycliques, températures importantes, grandes vitesses de déformation), le fluage (et la relaxation) a certainement un rôle important dans la fissuration en fatigue. Comme il a été vu au Chapitre 2, Il peut être accentué par les charges et par la température, et il est limité par le « maillage » du réseau ou, plus exactement, par l'extensibilité limite du réseau.

7.2.1.2 Acteurs

Les deux acteurs suivant sont difficilement mesurables en pointe de fissure, mais ils sont déterminants quant à la compréhension des phénomènes précédemment décrits.

- L'extensibilité limite du réseau vulcanisé

Au fil des chapitres, nous nous rendons compte que ce paramètre reste l'un des plus importants car il influe directement sur le fluage et le champ de déformation.

- L'amplification des contraintes

Cet élément, difficile à mesurer, est la conséquence directe du taux de charge et va rendre compte de la rigidité du matériau. Il influe également sur le fluage, la résistance en traction des mélanges, la température, …

Pour résumer, nous proposons le Tableau 7-1 qui classe les indicateurs suivant les effets qu'ils pourraient mettre en évidence près d'une fissure.

Effet	Effet **charge important**	Effet **charge faible**	Effet **taux de réticulation** (≅ Effet **taille de pont**)
Mélange comparé à la référence 20CB_8XL	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_15XL et 20CB_19XL
1er ordre	- Dimensions de la zone de rupture - Champ de déformation en fond de fissure (à iso-$\mathcal{G}$ ou iso-ε) - Température maximale (à iso-ε) - Surface de rupture - Fluage/Relaxation	- Température maximale (à iso-ε)	- Champ de déformation en fond de fissure (à iso-ε) - Fluage/Relaxation
2ème ordre	- Rayon de fond de fissure - Effet 3D	- Fluage/Relaxation	-
3ème ordre	-	- Effet 3D - Rayon de fond de fissure - Température - Dimensions de la zone de rupture - Surface de rupture	- Effet 3D - Rayon de fond de fissure - Température maximale - Dimensions de la zone de rupture - Surface de rupture

Tableau 7-1.Classement des indicateurs suivant les effets qu'ils pourraient mettre en évidence en pointe de fissure. Le 1er ordre correspond aux indicateurs les plus appropriés pour mettre en évidence l'effet concerné. Le 2ème ordre renvoie aux indicateurs qui ne peuvent justifier à eux seuls l'effet en question. Le 3ème ordre regroupe les indicateurs qui sont, d'après nous, inappropriés pour révéler l'effet en question.

Un autre tableau concernant les différences fatigue/statique, PS/miniPS, et la présence de cavités (Tableau 7-2), peut aussi être mis en valeur par certains de ces indicateurs.

Phénomène	Impact fatigue/statique	PS/miniPS	Cavitation
1er ordre	- Fluage/Relaxation - Champ de déformation en pointe de fissure - Surface de rupture	- Effet 3D - Champ de déformation en pointe de fissure (à iso-ε) - Taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$	-
2ème ordre	-	-	- Effet 3D

Tableau 7-2. Indicateurs pouvant mettre en évidence des éléments autres que ceux impliqués dans la comparaison des mélanges.

Enfin, nous pouvons proposer un schéma récapitulatif multi-échelles répartissant les différents phénomènes observés (Figure 7-8).

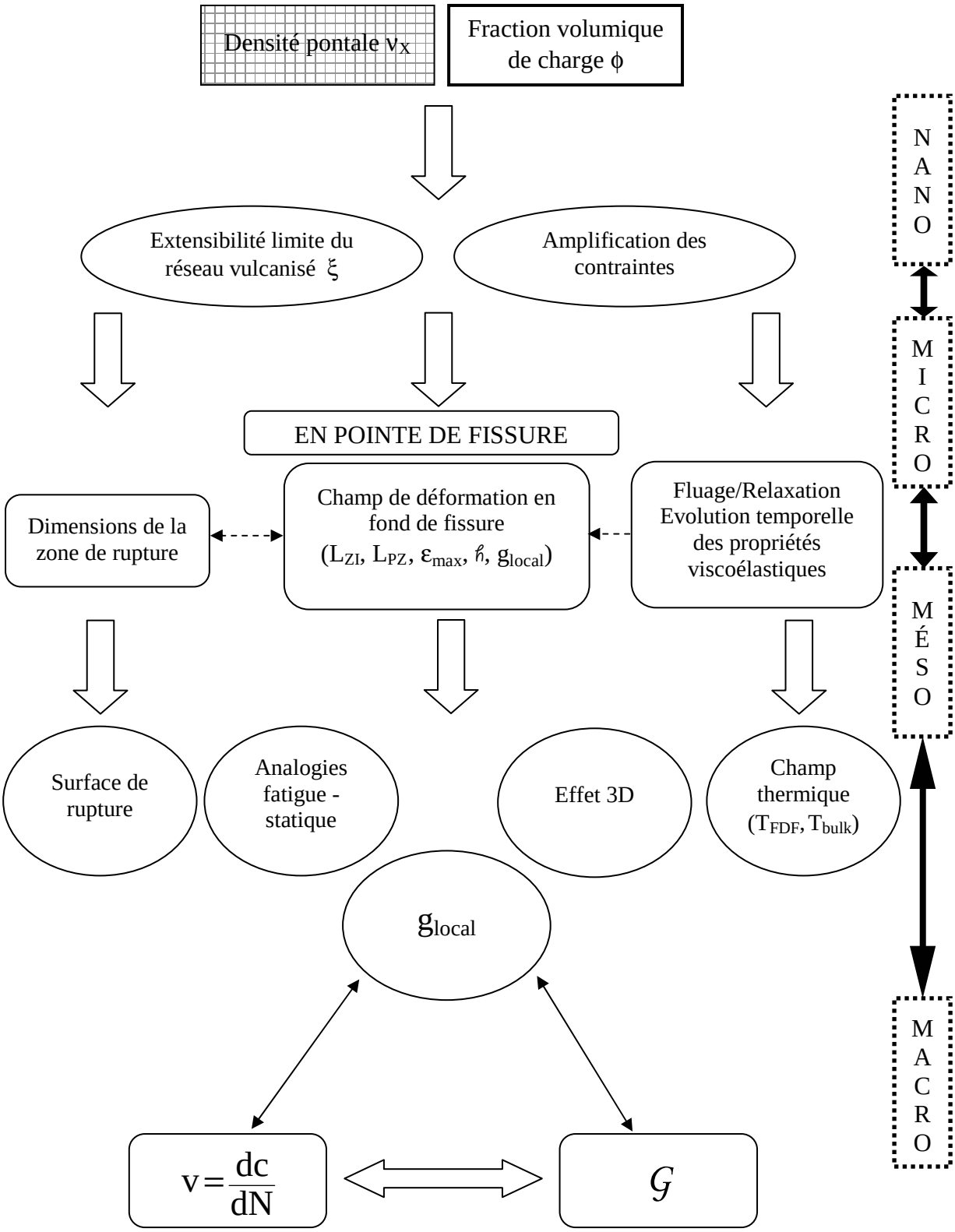


Figure 7-8. Schéma récapitulatif multi-échelles indiquant les différents phénomènes observés (les flèches en tiret montrent l'influence d'un phénomène sur un autre).

7.2.2 Caractérisation des différentes zones observées en pointe de fissure

Il s'agit de rappeler les observations qui ont mis en évidence la présence des zones d'influence et de process près de la fissure.

- La zone d'influence

Plusieurs indicateurs ont mis en évidence la présence de la zone d'influence et défini ses dimensions :

- l'effet 3D où il a été possible de déterminer la déformation ε_{33} maximale dans des conditions de fatigue standard (~20%),

- le champ thermique qui a permis une première délimitation de la zone d'influence et a montré la localisation des grandes déformations,

- l'étude du champ de déformation par Corrélation d'Images qui a permis une caractérisation complète de la zone d'influence (dimensions, profil de déformation).

- La zone de process

L'étude du champ de déformation est le principal élément de caractérisation de la zone des grandes déformations (ou de process). Les autres indicateurs (les dimensions de la zone de rupture, la température maximale, l'effet 3D) peuvent simplement montrer qualitativement la présence de grandes déformations.

La définition de cette zone est tout à fait arbitraire et le terme employé est discutable. Mais, c'est la première fois qu'une caractérisation du profil de déformation en tête de fissure est proposée de la sorte pour des élastomères chargés. Jusqu'à présent, la zone dissipative n'avait été que supposée (Chapitre 3) et restait difficile à caractériser expérimentalement.

Pour ce qui est de quantifier l'endommagement en pointe de fissure, nous avions envisagé d'étudier l'effet 3D sur des éprouvettes fissurées, fatiguées, et gonflées. Nous nous attendions à ce que, à déformation globale nulle, il y ait une différence avant/après gonflement de la profondeur de striction mesurée à cause de l'endommagement. En fait, aucune différence flagrante n'a été observée. Malgré tout, il est possible que des hétérogénéités soient observables pendant le gonflement. Faute de temps, ce point n'a pas pu être vérifié.

7.2.3 Scénario moléculaire possible lors de la fissuration en fatigue

7.2.3.1 Comportement de la matière dans l'axe de la fissure

Après avoir différencié chaque phénomène, nous proposons un scénario pouvant décrire la rupture en fatigue d'un morceau de matière se trouvant dans l'axe de la fracture. La vision que nous en faisons est résumée dans la Figure 7-9.

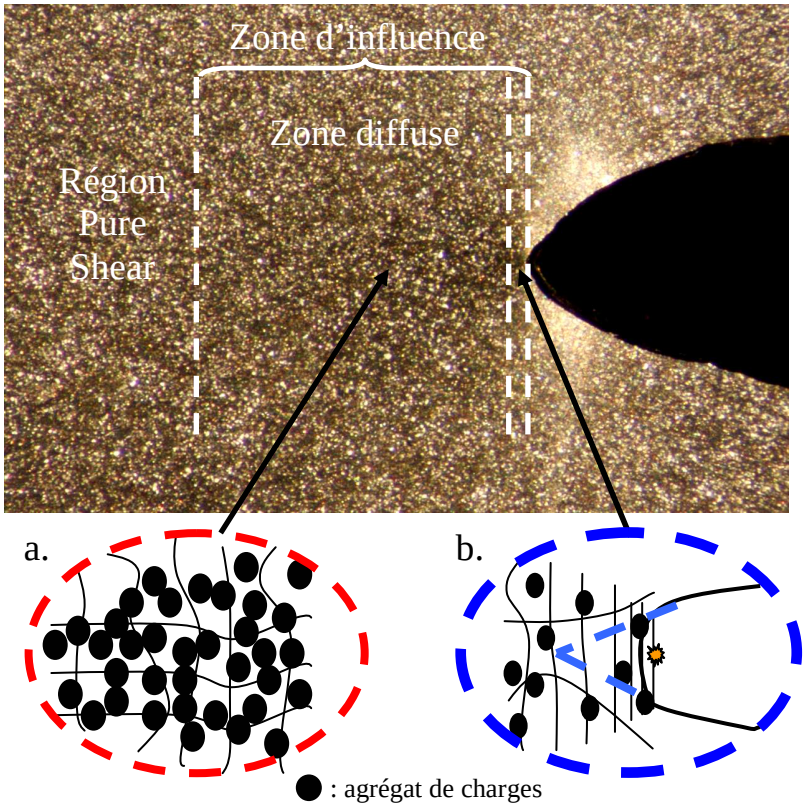


Figure 7-9. Représentation possible du comportement du matériau dans la zone d'influence lors de la propagation de la fissure en fatigue.

Durant la propagation de la fissure, la matière, se trouvant au départ dans la Région Pure Shear, va se trouver en zone a. (la zone diffuse), puis en zone b. (la zone de process). Dans ces zones, la matière va montrer différents comportements :

a. Il y a « désolidarisation progressive » des agrégats de charge induisant un adoucissement de contrainte qui s'accentue à mesure que la matière se rapproche de la fissure. Le niveau de déformation dans cette zone étant en dessous de 100 %, l'adoucissement de contrainte est de même nature que l'effet Payne (réarrangement structurel). A proximité de la zone b., la matière commence à subir l'effet Mullins, donc un début d'endommagement. L'orientation des chaînes augmente progressivement pour préparer la formation de fibrilles en tête de fissure.

b. La matière se trouve dans la zone des grandes déformations où il y a de l'effet Mullins (endommagement irréversible aux temps courts), de l'anisotropie induite par ce même effet, du fluage accentué par des températures et une vitesse de déformation importantes. Il est fort probable que les charges ne puissent plus jouer leur rôle de renfort dans cette zone. La connectivité entre les agrégats de charge est petite et le réseau vulcanisé devient le dernier rempart face à la rupture.

7.2.4 Critère local

D'après le Chapitre 5, en s'inspirant de l'approche de Brown, il est possible d'introduire un critère local au moyen d'un g_{local}. Mais, nous nous sommes demandés si utiliser un critère d'énergie pouvait revenir à utiliser un critère de contrainte locale. Avant tout, revenons à la définition du critère d'énergie précédemment établie.

7.2.4.1 Critère d'énergie locale

A la base, nous avions défini g_{local} par : $g_{local} = W_{décharge}(\varepsilon_{max}).\hbar$. En fait, si nous voulons être plus rigoureux et cohérent par rapport à l'approche de Brown, il nous faut considérer un $\Delta\hbar = \hbar - \hbar_0$ au lieu de $\hbar$, de sorte que :

$$g_{local} = W_{décharge}(\varepsilon_{max}).(\hbar - \hbar_0) = W_{décharge}(\varepsilon_{max}).\hbar\ .(1 - 1/(1+\varepsilon_{max})) \qquad \textbf{Eq. 7-1}$$

Cela ne change pas grandement les courbes de $dc/dN = f(g_{local})$ (Figure 7-10) et $g_{local} = f(\mathcal{G})$ (Figure 7-11), surtout lorsque ε_{max} est grand. Mais, on constate que le rassemblement des courbes $dc/dN = f(g_{local})$ est plus prononcé et que la courbe $g_{local} = f(\mathcal{G})$ du mélange 3CB_8XL est un peu plus écarté des mélanges chargés très réticulés. La Figure 7-11 montre le classement des mélanges qui avait été observé avec les courbes $dc/dN = f(\mathcal{G})$ (Chapitre 4). On peut aussi remarquer que le g_{local} de transition des petites aux grandes vitesses, qu'il soit défini avec $\hbar$ ou avec $\hbar - \hbar_0$, est de l'ordre de 30-100 J/m². Le parallèle avec la valeur de $\mathcal{G}_0$ obtenue par Lake et Thomas (~50-100 J/m²) peut être signalé.

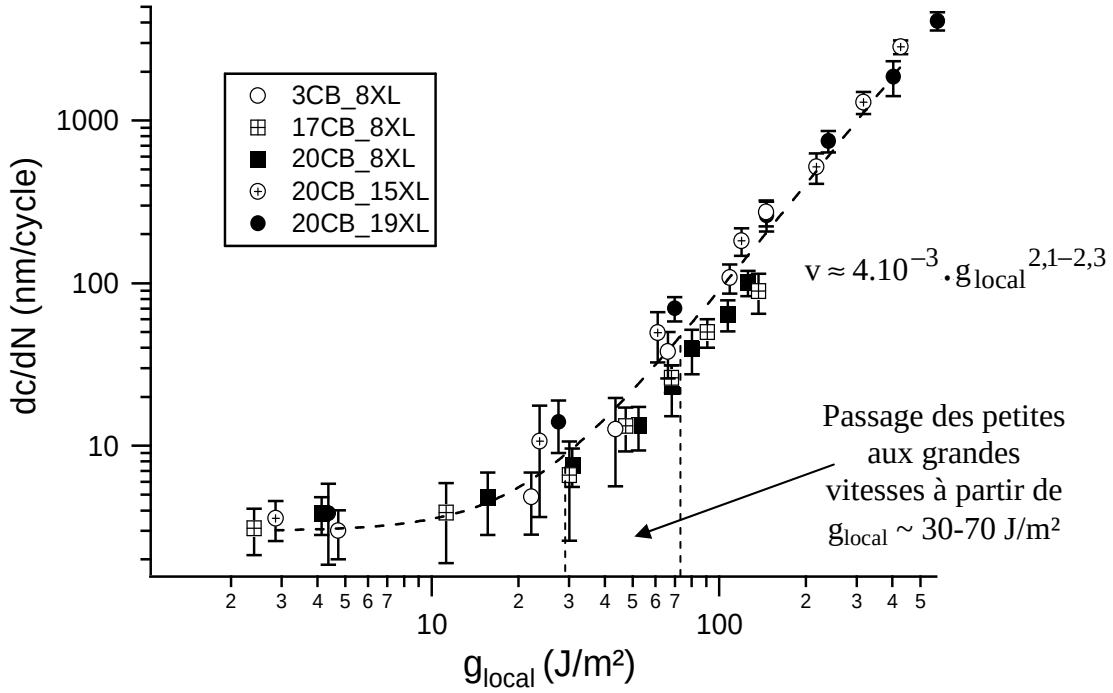


Figure 7-10.Représentation de dc/dN en fonction de g_{local} (= $W_{décharge}(\varepsilon_{max}).\Delta\hbar$) pour tous les mélanges.

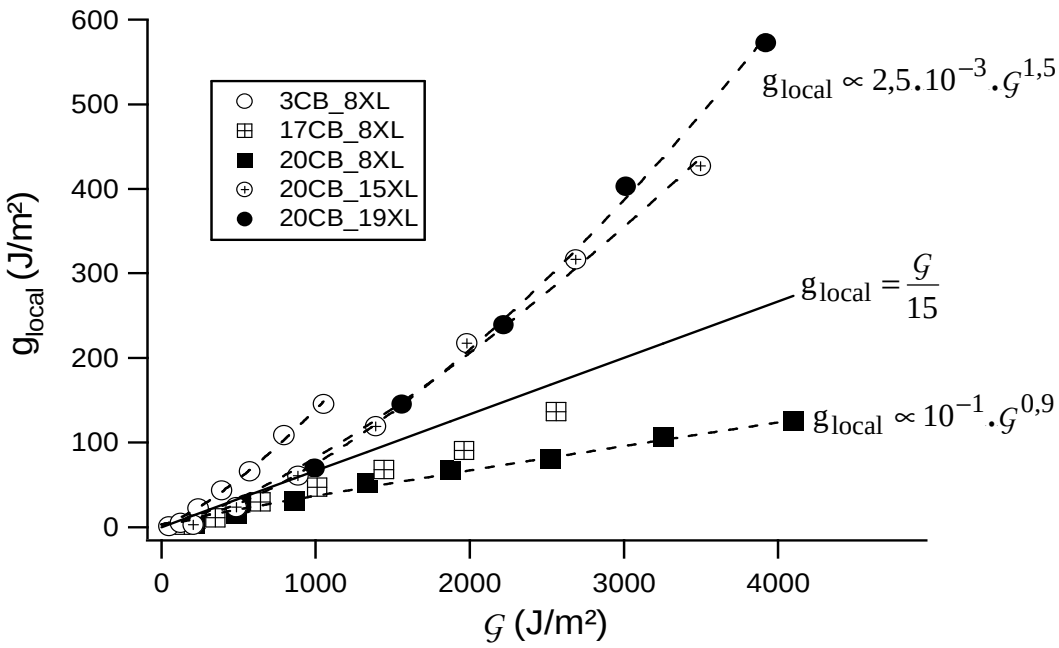


Figure 7-11. Représentation de g_{local} en fonction de $\mathcal{G}$ pour tous les mélanges.

Avec cette nouvelle définition, le g_{local} représente 5-10 % de $\mathcal{G}$. $g_{local} \sim \zeta\mathcal{G}/15$ avec $\zeta > 1$ pour les mélanges les moins résistants à la fatigue et $\zeta < 1$ pour les mélanges les plus résistants à la fatigue. Comme il a été dit, il y a un « g_{local_0} », correspondant au passage des petites aux grandes vitesses, dont la valeur est proche de $\mathcal{G}_0$ généralement mesuré en fatigue pour des mélanges SBR (de l'ordre de 100-150 J/m²). La région des petites vitesses où g_{local} > « g_{local_0} » peut être considérée comme une région où il n'y a pratiquement pas de propagation de fissure.

Nous pouvons donc définir un critère d'énergie local en disant que **la fissure commence à se propager en fatigue lorsque** :

$$g_{local} > \mathcal{G}_0 \qquad \textbf{Eq. 7-2}$$

On peut se demander si cela peut être équivalent à un critère de contrainte locale. Pour le savoir, nous avons représenté dc/dN et $\mathcal{G}$ en lien avec σ (ε_{max}) (Figure 7-12), obtenu à partir des courbes de décharge.

7.2.4.2 Critère de contrainte locale

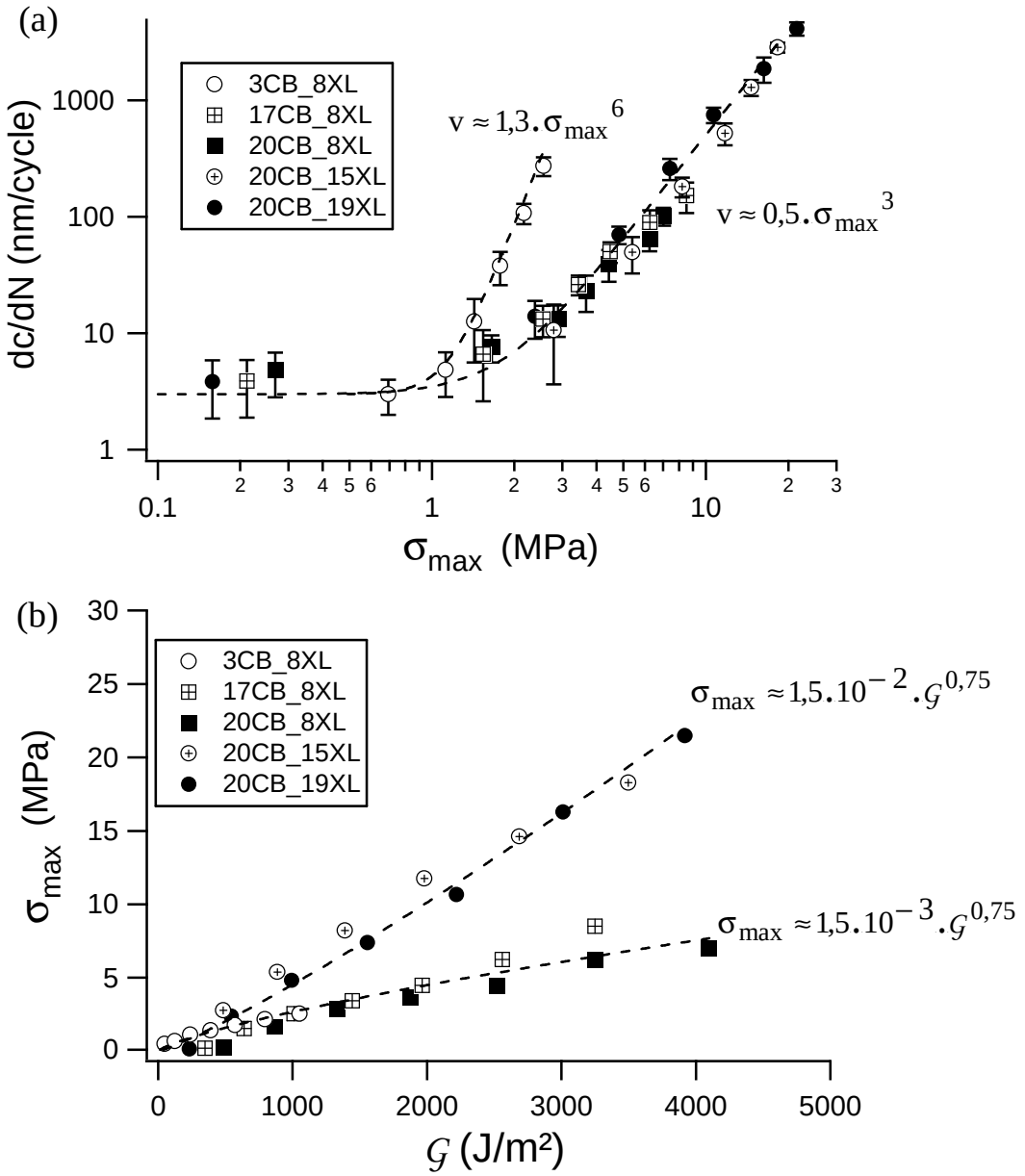


Figure 7-12. Représentation de (a). dc/dN en fonction de σ_{max} et de (b). σ_{max} en fonction de $\mathcal{G}$ pour tous les mélanges.

Nous constatons que la courbe dc/dN=f(σ_{max}) du mélange 3CB_8XL est éloignée de celle des mélanges chargés, ce qui est concevable étant donné la faible réponse en contrainte de ce mélange. Malgré tout, les mélanges chargés suivent à peu près la même tendance. Il peut donc être envisagé un critère de contrainte locale pour faire la comparaison entre les mélanges chargés peu réticulés et les mélanges chargés très réticulés. Il faut signaler que :

$$\sigma_{max}\,(\mathcal{G} = \mathcal{G}_0) \approx 1 - 2\ \text{MPa} \qquad \textbf{Eq. 7-3}$$

Donc, pour σ_{max} > 1MPa, la fissure commence à se propager. Il est donc possible d'utiliser un critère d'énergie ou un critère de contrainte locale suivant la microstructure que l'on souhaite mettre en évidence. Mais, le critère d'énergie locale est le plus pertinent pour une étude globale étant donné qu'il permet un rassemblement des courbes dc/dN = f(g_{local}) de tous les mélanges suivant une même tendance.

7.2.5 Comparaison avec la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire

Ce point n'a pas été beaucoup développé au Chapitre 5. Nous avions juste observé que loin de la fissure, le profil de déformation suivait le profil classique de la Rupture Elastique Linéaire (Chapitre 3). D'autres comparaisons du même type doivent être faites pour vérifier certains résultats obtenus.

7.2.5.1 Passage des éprouvettes PS aux miniPS

Nous avions remarqué, à partir des résultats de Corrélation d'Images, qu'en passant des éprouvettes PS aux miniPS, la déformation maximale ε_{max}(miniPS) était supérieure à ε_{max}(PS), à iso-déplacement d, et $\varepsilon_{max}(PS) \approx 2 . \varepsilon_{max}(miniPS)$, à iso-ε. Peut-on retrouver ce résultat par la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire ?

- <u>Raisonnement à iso-déplacement</u>

Nous allons nous fixer à iso-déplacement d, et voir comment varient, pour un matériau élastique linéaire, la déformation globale ε, $\mathcal{G}$ et les paramètres locaux (que le module considéré soit E ou E*=E/(1-ν), le constat sera le même) :

- La déformation globale double en passant des PS aux miniPS :

$$\varepsilon_{miniPS} = \frac{d}{6} \approx 2 . \frac{d}{13} = 2 . \varepsilon_{PS} \qquad \textbf{Eq. 7-4}$$

- La densité d'énergie globale W est multipliée par 4 :

$$W_{miniPS} = \frac{\varepsilon_{miniPS} . \sigma_{miniPS}}{2} = E . \frac{\varepsilon_{miniPS}^{2}}{2} = 4 . E . \frac{\varepsilon_{PS}^{2}}{2} = 4 . W_{PS} \qquad \textbf{Eq. 7-5}$$

- Le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ est multiplié par 2 :

$$\mathcal{G}_{miniPS} = W_{miniPS} . h_{0_miniPS} = 4 . W_{PS} . \frac{h_{0_PS}}{2} = 2 . \mathcal{G}_{PS} \qquad \textbf{Eq. 7-6}$$

- Le facteur d'intensité des contraintes et la contrainte locale sont multipliés par $\sqrt{2}$:

$$K_{I_miniPS} = \sqrt{\mathcal{G}_{miniPS} . E} = \sqrt{2 . \mathcal{G}_{PS} . E} = \sqrt{2} . K_{I_PS} \qquad \textbf{Eq. 7-7}$$

$$\sigma_{locale_miniPS} = K_{I_miniPS} . \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} = \sqrt{2} . K_{I_PS} . \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} = \sqrt{2} . \sigma_{locale_PS} \qquad \textbf{Eq. 7-8}$$

- La déformation locale est multipliée par $\sqrt{2}$:

$$\varepsilon_{locale_miniPS} = \frac{\sigma_{locale_miniPS}}{E} = \frac{\sqrt{2} . \sigma_{locale_PS}}{E} = \sqrt{2} . \varepsilon_{locale_PS} \qquad \textbf{Eq. 7-9}$$

On remarque aussi, dans le cas de nos mélanges (Chapitre 5) qu'à **iso-d, ε_{max}(miniPS) > ε_{max}(PS), et cela d'un facteur pouvant aller de 1 à 2 suivant le mélange considéré.**

- Raisonnement à iso-déformation globale

Nous allons nous fixer cette fois-ci à iso-déformation globale ε ($\varepsilon_{miniPS} = \varepsilon_{PS}$) :

- La densité d'énergie globale W reste inchangée :

$$W_{miniPS} = \frac{\varepsilon_{miniPS} \cdot \sigma_{miniPS}}{2} = E \cdot \frac{\varepsilon_{miniPS}^2}{2} = E \cdot \frac{\varepsilon_{PS}^2}{2} = W_{PS} \qquad \textbf{Eq. 7-10}$$

- Le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$ est divisé par 2 :

$$\mathcal{G}_{miniPS} = W_{miniPS} \cdot h_{0_miniPS} = W_{PS} \cdot \frac{h_{0_PS}}{2} = \frac{\mathcal{G}_{PS}}{2} \qquad \textbf{Eq. 7-11}$$

- Le facteur d'intensité des contraintes et la contrainte locale sont divisés par $\sqrt{2}$:

$$K_{I_miniPS} = \sqrt{\mathcal{G}_{miniPS} \cdot E} = \sqrt{\frac{\mathcal{G}_{PS}}{2} \cdot E} = \frac{K_{I_PS}}{\sqrt{2}} \qquad \textbf{Eq. 7-12}$$

$$\sigma_{locale_miniPS} = K_{I_miniPS} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} = \frac{K_{I_PS}}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} = \frac{\sigma_{locale_PS}}{\sqrt{2}} \qquad \textbf{Eq. 7-13}$$

- La déformation locale est divisée par $\sqrt{2}$:

$$\varepsilon_{locale_miniPS} = \frac{\sigma_{locale_miniPS}}{E} = \frac{\sigma_{locale_PS}}{E \cdot \sqrt{2}} = \frac{\varepsilon_{locale_PS}}{\sqrt{2}} \qquad \textbf{Eq. 7-14}$$

Le résultat obtenu au Chapitre 5, dans le cas de nos mélanges, montre qu'à **iso-ε, ε_{max}(miniPS) < ε_{max}(PS), et cela d'un facteur pouvant aller de 1 à 3 suivant le mélange considéré.**

Le résultat fourni par la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire, concernant le passage des éprouvettes PS aux miniPS va donc bien dans le bon sens par rapport aux résultats fournis au Chapitre 5. Par contre les différences entre les mélanges en termes de champ de déformation locale, ne sont pas eux , explicables par la Mécanique de la Rupture Linéaire.

7.2.5.2 Existence d'une « courbe maîtresse » ?

Nous proposons d'exprimer $W_{_décharge}(\varepsilon_{max})$, la densité d'énergie en dessous de la courbe de décharge du 1er cycle de sollicitation uniaxiale, par l'élasticité linéaire, ce qui est bien entendu une approximation très grossière, surtout pour les mélanges chargés (Figure 7-13).

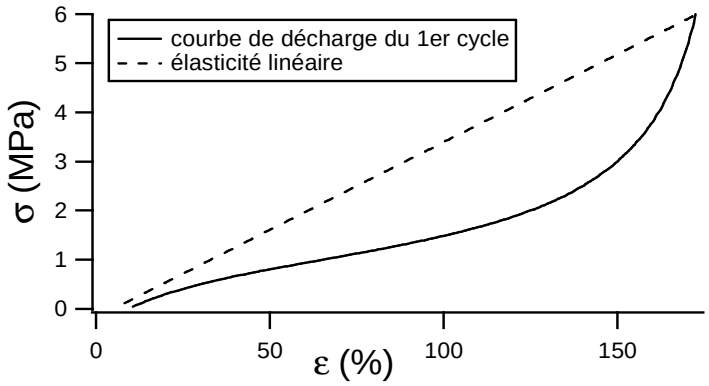


Figure 7-13.Approximation grossière de la courbe de décharge par l'élasticité linéaire

Nous pouvons deviner que, de par la grande différence de rigidité entre les mélanges, il ne devrait pas y avoir de « courbe maîtresse ». Dans notre raisonnement, nous considérerons une éprouvette PS :

- Les contraintes et déformations locales s'écrivent sous la forme :

$$\sigma_{locale_PS} = K_{I_PS} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \qquad \textbf{Eq. 7-15}$$

$$\varepsilon_{locale_PS} = \frac{\sigma_{locale_PS}}{E} = \frac{K_{I_PS}}{E} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} = \sqrt{\frac{\mathcal{G}_{PS}}{E.2\pi r}} \qquad \textbf{Eq. 7-16}$$

- La densité d'énergie locale s'écrit alors :

$$w_{locale_PS} = E \cdot \frac{\varepsilon_{locale_PS}^{2}}{2} = \frac{\mathcal{G}_{PS}}{4\pi r} \qquad \textbf{Eq. 7-17}$$

Si nous nous positionnons à un r donné, le seul paramètre différenciant w_{locale_PS} entre les mélanges est $\mathcal{G}_{PS}$. Or, si nous avions une même « courbe maîtresse » dc/dN = f(w_{locale}) entre les mélanges, ceux-ci auraient la même vitesse de propagation de fissure dc/dN, à iso-w_{locale}. Autrement dit, nous aurions, d'après l'élasticité linéaire, la même courbe dc/dN = f($\mathcal{G}$) pour tous les mélanges, ce qui n'est pas le cas (Chapitre 4). **L'élasticité linéaire ne peut donc pas expliquer la tendance dc/dN = f($W_{_décharge}$(ε_{max})) que nous observons**.

Nous avons donc montré que la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire permettait de vérifier certains résultats obtenus par la Corrélation d'Images, tels que le passage des éprouvettes PS aux miniPS. Mais elle ne peut pas expliquer le rassemblement des courbes de dc/dN en $W_{_décharge}$(ε_{max}) ou en g_{local}. La question est de savoir pourquoi ces courbes suivent une même tendance ? S'agit-il d'un effet de la non-linéarité (ce qui paraîtrait pertinent étant donné la grosse approximation faite par l'élasticité linéaire) ? S'agit-il d'autres phénomènes dissipatifs ? La question reste ouverte.

7.2.6 Critère de rupture possible

Comme nous l'avons vu au Chapitre 6, il est difficile de trancher quant au critère de rupture à définir pour la rupture en fatigue des élastomères. Malgré tout, nous pouvons spéculer et émettre quelques suppositions suite aux observations faites dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous allons discuter les éléments qui ne jouent pas, d'après nous, un rôle prédominant dans la rupture des élastomères. Ensuite, nous proposerons le critère qui nous semble le plus pertinent et qui pourra servir de base de réflexion.

7.2.6.1 Extraction de chaînes

Nous avions imaginé, en analogie avec les hydrogels, que la rupture des élastomères se fasse par extraction de chaînes. Cela aurait pu s'envisager si ces matériaux n'étaient pas aussi rigides (~1MPa). Il est difficile de croire qu'il n'y ait que de l'extraction totale de chaînes et qu'il n'y ait pas de rupture de liaisons covalente. Il y a en revanche des phénomènes d'adsorption et de désorption de chaînes à la surface de charges que l'on peut assimiler à de l'extraction partielle. Ces sites d'extraction partielle sont pressentis pour générer des décohésions nanoscopiques. Mais, là encore, il paraît peu probable que la rupture soit principalement engendrée par ce type de décohésion.

7.2.6.2 Cavitation, fibrillation

La cavitation et la fibrillation vont participer à la dissipation d'énergie près de la fissure. Ils vont donc contribuer à la fatigue du matériau, mais ils ne peuvent constituer à eux seuls un critère de rupture. La présence de cavité est pressentie d'après les mesures faites sur l'effet 3D qui tendent à montrer que les mélanges chargés peu réticulés cavitent plus. D'autre part, les clichés MEB montrent des décohésions microscopiques qui vont ajouter de l'endommagement au matériau. Nous avons discuté au Chapitre 6 du rôle de ces décohésions, en comparaison avec les travaux antérieurs. Mais, il est toujours difficile de décrire clairement leur rôle dans la rupture en fatigue (est-ce que ces décohésions vont aider à la propagation de la fissure ou au contraire la compliquer ?)

Ces différents éléments ne sont pas, d'après nous, des phénomènes du premier ordre pour la rupture. Mais, ils vont sans doute contribuer à endommager le matériau.

7.2.6.3 Rupture de chaînes et endommagement statistique

Nous allons à présent proposer un critère qui nous semble le plus réaliste vis-à-vis des précédentes observations. Nous estimons qu'il doit y avoir de la rupture de chaînes (au moins au niveau de la zone de rupture), mais aussi de l'endommagement statistique dans la zone localisée en tête de fissure. Pourquoi statistique ? Il ne faut pas oublier que nos mélanges ont une microstructure hétérogène, que les chaînes sont liées à des points de réticulation et/ou adsorbées à la surface de charges. Il faut donc considérer une distribution de longueurs de chaînes. Il y aura des chaînes courtes entre charges qui auront atteint leur extensibilité limite, d'autres qui auront glissé à la surface du noir de carbone et qui pourront encore s'étirer. Autrement dit, la probabilité de rupture dépend du nombre de chaîne ayant un extension proche de l'extensibilité limite. Le critère de rupture que nous proposons peut être formulé comme suit : « La fissure amorce sa propagation lorsque le nombre n_ξ (nombre de chaînes ayant atteint leur extensibilité limite ξ ou qui ont de fortes chances d'y aboutir) a dépassé la valeur critique $n_{\xi c}$ » ($n_{\xi c}$ va dépendre de la densité pontale et de la fraction volumique de charge). Cette approche sous-entend qu'il faut s'intéresser à la distribution de chaînes « non-gaussiennes » près de la pointe de fissure, c'est-à-dire les chaînes dont la longueur entre ponts est proche de N_c b (Figure 7-14).

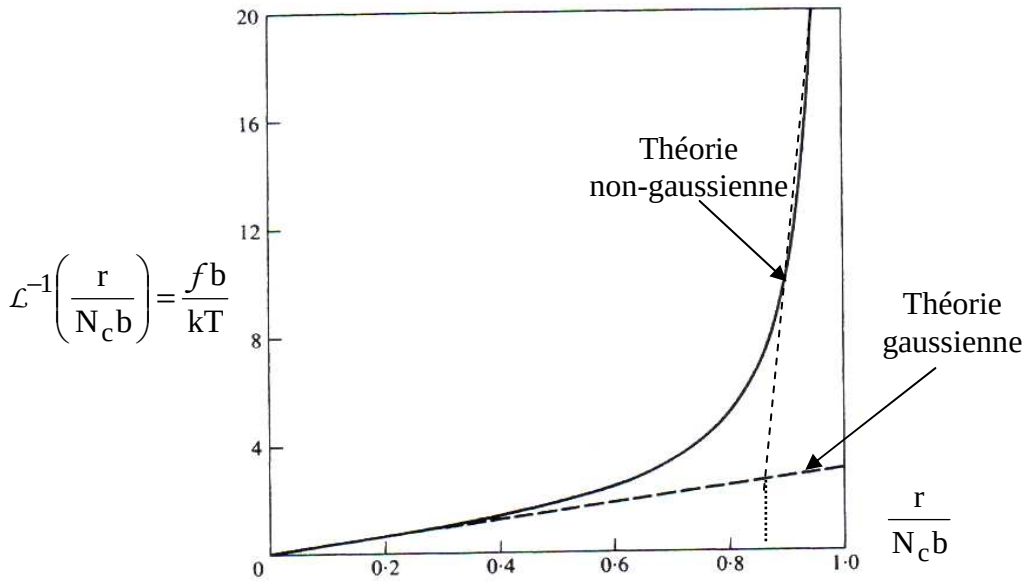


Figure 7-14. Comparaison des courbes force-extension pour une chaîne idéale, de longueur r, entre points de réticulation.

Nous estimerons que les chaînes sont « non-gaussiennes » lorsqu'elles auront atteint une longueur supérieure à 80 % de N_c b (cf. Figure 7-14).

Nous ne connaissons pas la courbe reliant n_ξ à g_{local}, mais nous pouvons essayer d'estimer les valeurs possibles de n_ξ pour deux mélanges dont l'un a une densité pontale deux fois plus importante que l'autre :

- Tout d'abord, à partir des données de propagation de fissure en statique, nous déterminons un g_{local}(max) pour chaque mélange. A ce g_{local}(max), nous pouvons estimer le nombre de chaînes qui ont cassé, autrement dit n_ξ (ce sera le nombre maximal de chaînes atteignant leur extensibilité près d'une fissure). Pour cela, nous allons rappeler la longueur de la zone de process dans laquelle une grande partie des chaînes suit la théorie non-gaussienne. Il suffira de multiplier g_{local}(max) par L_{PZ} . e (épaisseur des éprouvettes PS, 2mm) pour déduire une énergie totale de rupture de chaînes. Enfin, connaissant l'énergie d'une liaison covalente (~ 1eV), nous déduisons n_ξ (Tableau 7-3).

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
ε_{max} (%)	420 - 644	400 - 616	462 - 552	270 - 380	297 – 418
g_{local} (max) J/m²	400	830	870	680	700
L_{PZ} (µm)	150	700	1000	100	125
Energie totale de rupture (J)	$1,2 . 10^{-4}$	$1,2 . 10^{-3}$	$1,7 . 10^{-3}$	$1,4 . 10^{-4}$	$1,75 . 10^{-4}$
n_ξ	$7,5 . 10^{14}$	$7,5 . 10^{15}$	10^{16}	$8,75 . 10^{14}$	10^{15}

Tableau 7-3. Estimation du nombre de chaînes ayant atteint leur extensibilité limite lors de la propagation de fissure en statique.

- De plus, nous avons vu qu'il y avait une transition des petites aux grandes vitesses dc/dN pour un g_{local} de l'ordre de 50 J/m². Nous pouvons là aussi faire une estimation du nombre de chaînes qui rompent (Tableau 7-4).

Mélange	3CB_8XL	17CB_8XL	20CB_8XL	20CB_15XL	20CB_19XL
Energie totale de rupture (J)	10^{-5}	$6,5 . 10^{-6}$	$7 . 10^{-6}$	$2 . 10^{-6}$	$2,5 . 10^{-6}$
n_ξ	$6,2 . 10^{13}$	$4 . 10^{13}$	$4,4 . 10^{13}$	$1,25 . 10^{13}$	$1,6 . 10^{13}$

Tableau 7-4. Estimation de n_ξ pour g_{local} ~ 50J/m²

- Considérons deux mélanges : l'un (appelé mélange A) a une densité pontale deux fois plus importante que l'autre (appelé mélange B). Nous allons discuter de la répartition du nombre de chaînes n_λ atteignant leur extensibilité limite à une extension l appliquée, en fonction de λ. En considérant une structure hétérogène aléatoire, nous pouvons supposer que la distribution des longueurs de chaînes suit une tendance gaussienne centrée sur l'extensibilité limite du

réseau qui pourra correspondre à un λ_{max}. Nous définissons la gaussienne centrée par exemple en λ_{max_B} = 8 et d'écart-type de l'ordre de 1,5 pour le mélange B (susceptible d'avoir une plus grande variété de longueurs de chaînes, donc un écart-type large). Quant au mélange A, il s'agit d'une gaussienne centrée en $\lambda_{max_A} = 8 / \sqrt{2}$ = 5,7 et d'écart-type 0,75 (on suppose que ce mélange a une variété de longueurs de chaînes 2 fois moins importante). La Figure 7-15 donne un exemple de la vision que nous pourrions nous faire. Il faut signaler que le nombre de chaînes n_λ a été normalisé sur le nombre de chaînes totales.

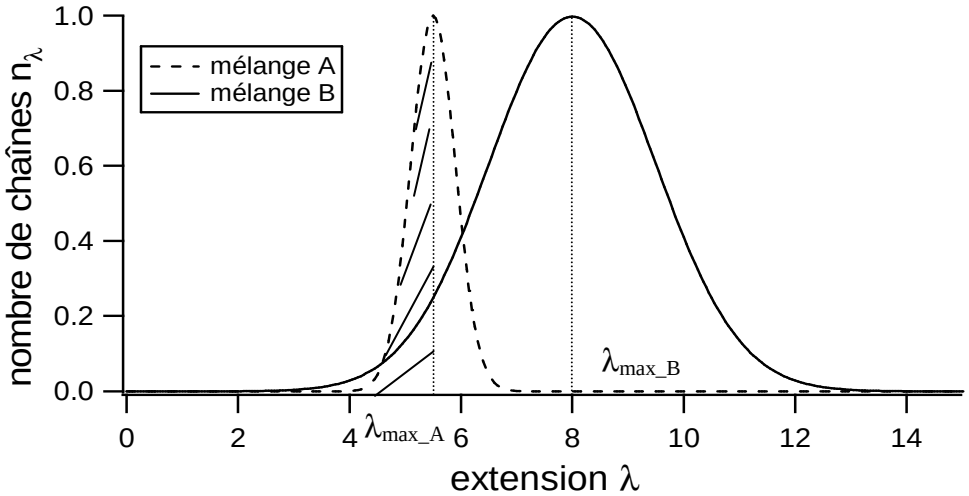


Figure 7-15.Représentation du nombre de chaînes proches de leur extensibilité limite en fonction de l'extension λ qui est appliquée.

Si nous supposons que l'extension des chaînes est de 5,75, cela représente une proportion de chaînes atteignant leur extensibilité limite de 50 % pour le mélange A contre 7 % pour le mélange B, soit presque une décade de différence par rapport au nombre de chaînes qui seront proches de leur extensibilité limite.

Les approximations que nous avons faites sont bien entendu très grossières étant donné que nous ne prenons pas en compte les effets de glissements moléculaires, de réarrangements structurels, ni la longueur initiale des chaînes. Mais on voit bien que la densité pontale et la fraction volumique de charge vont faire varier l'écart-type et le centre de la gaussienne.

Il est important de noter que à iso-g_{local} (g_{local} > 100 J/m²), la probabilité de rupture est la même, mais c'est le nombre de chaînes atteignant leur extensibilité limite qui diffère suivant le mélange considéré. La différence de n_ξ entre les mélanges chargés peu réticulés et les mélanges chargés très réticulés est de l'ordre d'une décade. Or, nous avions vu qu'aux grands $\mathcal{G}$ (Figure 7-11), les valeurs de g_{local} entre ces mêmes mélanges différaient d'une décade. Cela veut dire qu'**à iso-$\mathcal{G}$, le nombre de chaînes sur le point d'atteindre leur extensibilité limite pour les mélanges chargés très réticulés est presque 100 fois plus important que pour les mélanges chargés peu réticulés**. Cela pourrait expliquer les 1,5-2 décades de différence observées sur les courbes dc/dN = f($\mathcal{G}$). Le critère de rupture peut être reformulé par :

$$n_\xi \geq n_{\xi c} \qquad \textbf{Eq. 7-18}$$

Nous avons donc proposé un critère de rupture faisant intervenir une distribution de longueurs de chaînes en considérant celles qui avaient le plus de chance d'atteindre leur extensibilité limite suite à un palier énergétique. La densité pontale et le taux de charge vont certainement influencer sur cette distribution. Mais, le meilleur moyen de faire ressortir cette influence est d'utiliser la simulation par Dynamique Moléculaire.

7.2.7 Explication possible des différences entre les mélanges

7.2.7.1 Effet du taux de charge sur la résistance en fatigue

Comme nous l'avons vu précédemment, l'argument concernant le nombre de chaînes fortement étirées pour expliquer la différence entre les courbes de dc/dN = f($\mathcal{G}$) entre les mélanges chargés et ceux peu chargés pourrait suffire. Mais, cela n'explique par pourquoi la zone de rupture du mélange 3CB_8XL (observée au Chapitre 6), d'une taille de 100µm, est diffuse avec un arrachage de fibrilles sans transfert de contrainte.
La seule explication qui nous paraît la plus plausible est celle disant qu'au niveau des fibrilles, le module en traction C_{22} est très grand devant le module de cisaillement C_{12}. Autrement dit, le mélange 3CB_8XL présenterait une anisotropie en pointe de fissure bien plus forte que pour les mélanges chargés. Cela pourrait justifier la présence de fibrilles très étirées et qui cassent indépendamment sans transfert d'effort. D'autre part, si les mélanges chargés avaient, en tête de fissure, un ratio C_{22}/ C_{12} proche de 0, cela expliquerait pourquoi les mélanges chargés présentent une zone de rupture très localisée.
La mesure de C_{12} au niveau des fibrilles est très difficile (pour ne pas dire impossible) et n'a, à notre connaissance, jamais été mentionnée pour des élastomères dans la littérature. L'hypothèse d'une anisotropie importante induite en tête de fissure, sous la forme du champ de contrainte, mériterait une étude en simulation.

7.2.7.2 Effet de la densité pontale sur la résistance en fatigue

Le calcul approximatif de n_ξ a montré qu'à iso-$\mathcal{G}$, les mélanges chargés très réticulés pouvaient casser 100 fois plus de chaînes que les mélanges chargés peu réticulés. Cette démarche nous paraît donc satisfaisante étant donné qu'elle explique la différence de 1,5-2 décades en terme de dc/dN.

7.3 CONCLUSION

Pour comprendre la résistance en fatigue des mélanges de l'étude, il faut pouvoir relier les informations macroscopiques, (dc/dN, $\mathcal{G}$) aux données de la microstructure (ν_X , ϕ). Il s'avère que la problématique macro↔micro peut être ramenée à une problématique méso↔micro en utilisant un critère local. D'ailleurs la « courbe maîtresse », révélée par les courbes dc/dN = f(g_{local}), ne peut s'expliquer par la Mécanique de la Rupture Elastique Linéaire.

Pour raccorder les échelles mésoscopique et microscopique, nous pouvons proposer un critère de rupture, basé sur la rupture progressive de chaînes atteignant une extension proche de leur extensibilité limite. Dans cette optique c'est l'écart entre l'extension des chaînes en tête de fissure et l'extensibilité limite du réseau vulcanisé qui piloterait la probabilité de rupture. Les élastomères chargés et faiblement réticulés, par leur faible valeur de ε_{max}, seraient donc particulièrement résistants à la propagation par leur aptitude à créer un g_{local} très faible à même $\mathcal{G}$ appliqué. Le fait qu'une faible proportion de chaînes soient proches de leur extensibilité limite pour ces matériaux diminue encore la probabilité de rupture.

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons proposé différentes approches théoriques et expérimentales visant à apporter une explication aux mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés. L'intérêt central de cette étude était de pouvoir relier les informations obtenues à l'échelle macroscopique (la vitesse de propagation de fissure en fatigue dc/dN, le taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$) à la microstructure de ces matériaux.

Nous avons sélectionné et caractérisé mécaniquement des mélanges modèles pouvant mettre en évidence l'effet de certains paramètres (tels que la densité de points de réticulation ou le taux de charges) sur la fissuration en fatigue de ces matériaux. Leur caractérisation mécanique a montré que la présence de charges (~ 20 % en volume) avait une grande influence sur l'élasticité du réseau vulcanisé, ainsi que sur l'effet Payne, l'effet Mullins, l'hystérèse viscoélastique et le fluage. De plus, lorsqu'un mélange chargé est déformé, le comportement des amas de charge écrante celui du réseau vulcanisé.

Différentes techniques d'observations macroscopiques, ont été proposées pour étudier la rupture en fatigue de ces matériaux. Il a été observé qu'en fatigue, pour un $\mathcal{G}$ compris entre 500 et 5000 J/m², la fissure évoluait en régime quasi-stationnaire et la vitesse dc/dN suivait une loi de puissance en fonction du taux de restitution d'énergie $\mathcal{G}$. La comparaison des mélanges a révélé des différences importantes, à iso-$\mathcal{G}$, liées au taux de charge et à la densité pontale (Les vitesses dc/dN relevées pour des mélanges chargés plus réticulés sont presque 100 fois plus importantes que celles pour des mélanges 2 fois moins réticulés). Cette comparaison pose la problématique de l'étude qui est : Comment faire le lien entre la microstructure de ces mélanges et la vitesse de propagation de fissure ?

Mise à part cette observation, d'autres phénomènes ont été analysés : les fluctuations du rayon de fond de fissure, l'effet 3D, la température. Ces derniers indiquent surtout la présence d'une zone d' « influence », ainsi que de grandes déformations en tête de fissure. Mais, la caractérisation de cette zone reste imprécise.

La détermination des champs locaux en pointe de fissure par la Corrélation d'Images a révélé non seulement la présence d'une zone d' « influence » près de la fissure, mais aussi d'une zone très déformée (avec des déformations pouvant dépasser les 100%), orientée, localisée à moins de 100 µm de la pointe de fissure. Nous l'avons appelée « process zone ». Il a été possible de déterminer les dimensions de ces zones, ainsi que d'estimer la déformation maximale à quelques microns de la pointe de fissure, ε_{max}. La comparaison des ε_{max} de tous les mélanges a montré l'effet important de la microstructure, que ce soit à iso-$\mathcal{G}$ ou à iso-ε,.En particulier nous avons montré que ε_{max} suivait une courbe maîtresse en fonction du $\mathcal{G}$ appliqué pour l'ensemble des polymères chargés, résultat en contradiction avec les prédictions de la mécanique linéaire de la rupture.

En considérant que la matière près de la fissure est soumise à une sollicitation presque uniaxiale, nous avons représenté dc/dN en fonction de la densité d'énergie de décharge du 1er cycle, $W_{décharge}$ (ε_{max}). Il s'est avéré que toutes les courbes dc/dN = f($W_{décharge}$ (ε_{max}))

suivaient une même tendance à la manière d'une « courbe maîtresse ». Cela signifie que la loi de comportement locale du matériau est de première importance en fatigue.

Nous avons alors proposé, en nous inspirant de l'approche de Brown pour les polymères vitreux, d'introduire un critère local faisant intervenir un taux de restitution d'énergie local, $g_{local} = W_{décharge}(\varepsilon_{max}).\hbar$ (où $\hbar$ est la délimitation verticale des très grandes déformations en fond de fissure). Cette approximation permet d'obtenir une courbe maîtresse unique de dc/dN en fonction de g_{local} qui suggère que c'est la densité d'énergie élastique locale en tête de fissure qui pilote la probabilité de rupture des liaisons chimiques et donc la vitesse de propagation de fissure. Le g_{local} estimé tend vers les valeurs mesurées de $\mathcal{G}_0$ lorsque la vitesse de propagation de fissure devient très faible. Ce résultat est le cœur de cette thèse et signifie essentiellement que contrairement à ce qui avait été postulé précédemment, $\mathcal{G}$ n'est pas relié par une relation unique au champ de déformation en tête de fissure mais c'est la microstructure du matériau qui détermine cette relation qui est une caractéristique du mélange. Les mélanges ayant une valeur faible de g_{local} à même $\mathcal{G}$ appliqué ont une résistance à la rupture très élevée.

A notre connaissance, ce résultat n'avait jamais été démontré.

La problématique macro↔micro a donc pu être ramenée à une problématique méso↔micro. Mais, il manque un critère de rupture moléculaire qui serait en mesure de relier les échelles mésoscopique et microscopique.

Dans le but de proposer un critère de rupture, nous avons étudié les mécanismes de rupture en fond de fissure. Pour cela, nous avons analysé le front de fissure en propagation au moyen de techniques d'observation macroscopique et microscopique. Cette analyse a montré des mécanismes de rupture similaires dans des conditions « statique » et de fatigue. D'aspect fibrillaire, le front de fissure est très influencé par la présence de charges. Pour les mélanges chargés, il présente une ligne de rupture (avec une hauteur de ~ 1µm) sur toute l'épaisseur de l'échantillon et n'évolue pas beaucoup durant la propagation. La rupture est alors localisée en z (nom donné à l'axe vertical). Ces mélanges ont donc une forte concentration de contrainte en pointe de fissure. Quant aux mélanges les moins chargés, ceux-ci montrent une zone de rupture diffuse, large (avec une hauteur de ~ 100-200µm), localisée de manière ponctuelle en (x, y, z).

L'étude des mécanismes de rupture n'a pas permis de définir de manière tranchée le critère de rupture, mais elle nous a montré quels éléments n'étaient vraisemblablement pas responsables, seuls, de la rupture des élastomères. Différents mécanismes pouvant être prédominants ont été discutés tels que l'extraction de chaînes (ou phénomènes d'adsorption/désorption à la surface des charges), la fibrillation, ou la cavitation générée par des décohésions microscopiques ou due à une pression hydrostatique. D'après nous, ces éléments auront un rôle secondaire dans la rupture.

Le critère de rupture que nous proposons est basé sur la rupture progressive de chaînes atteignant une extension proche de leur extensibilité limite. Dans cette optique c'est l'écart entre l'extension des chaînes en tête de fissure et l'extensibilité limite du réseau vulcanisé qui piloterait la probabilité de rupture. Nos estimations montrent que, à iso-$\mathcal{G}$, le nombre de chaînes atteignant leur extensibilité limite, pour les mélanges chargés réticulés est 100 fois plus important que pour les mélanges chargés peu réticulés. Ce qui pourrait expliquer les différences de vitesse de propagation de fissure entre ces mêmes mélanges.

Annexe 1 - Profilométrie optique et mécanique

La profilométrie mécanique

Pour mettre en évidence expérimentalement l'effet 3D en tête de fissure, nous avions commencé par utiliser un profilomètre mécanique de marque Dektak 6M (laboratoire MMN, ESPCI) dont le principe est de balayer, avec une pointe (diamètre de 12,5µm), la surface de l'échantillon (résolution latérale : 1-2 µm, résolution verticale : 5 nm). La force appliquée par la pointe est constante (de l'ordre de 1mg). Pour les premiers essais, nous avons balayé suivant la perpendiculaire à l'axe de la fissure et nous avons relevé la hauteur de la pointe durant son parcours (Figure 1).

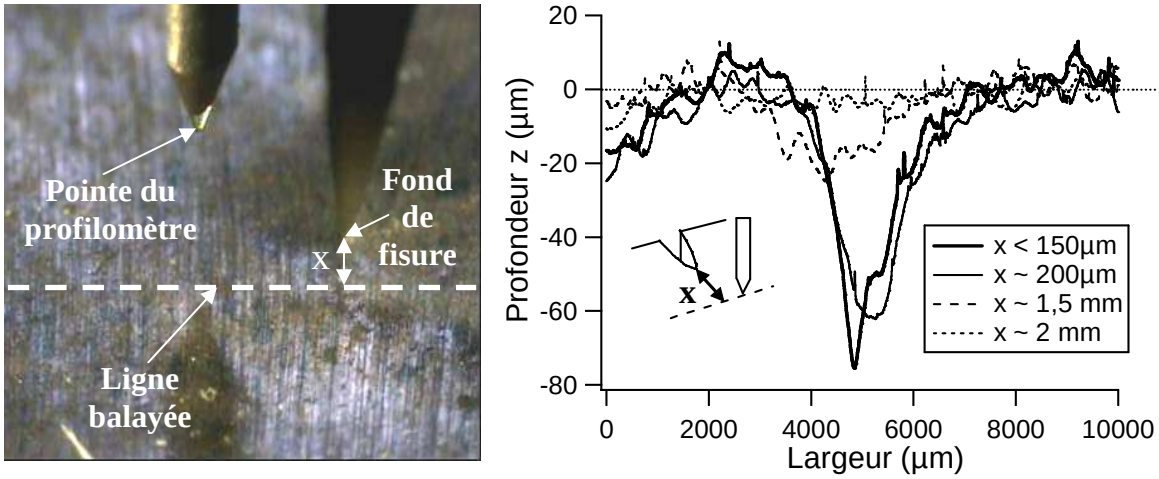


Figure 1. Mesure de la profondeur, suivant la ligne de balayage de la pointe du profilomètre, à une distance x du fond de fissure. Cas d'un morceau d'échantillon PS déformé de 10%.

Ces premiers résultats montrent clairement la présence d'un creux près du fond de fissure qui peut atteindre jusqu'à 80µm de profondeur pour une déformation appliquée de 10 %. Etant donné que le phénomène se produit sur les deux faces opposées de l'éprouvette, le rétrécissement d'épaisseur total est de 160µm, soit une déformation suivant l'épaisseur (e = 2mm) de 8 %. Nous nous sommes tout de même demandé s'il n'y avait pas un moyen de caractériser mécaniquement la surface près de la fissure : Le matériau devient-il moins rigide à cet endroit ? Est-il toujours incompressible ? Nous avions envisagé de mesurer la rigidité du matériau avec un microduromètre. Pour tenter d'éviter les effets de bord, nous avions enrobé tout l'échantillon, mise à part la surface à étudier, dans de l'araldite. Malgré cela, que l'on enrobe ou non l'échantillon, les effets de bord se faisaient toujours ressentir à 250µm de la pointe de fissure. Les mesures de module étaient alors biaisées.

Cela nous a amené à nous demander si les mesures faites au profilomètre mécanique étaient pertinentes (même si une force de 1mg paraissait être peu) : à partir du moment où il y a contact entre la surface et la pointe de l'appareil, il y a un risque que nous soyons faussés par l'effet de bord. Il nous a alors fallu utiliser un outil de mesure qui ne nécessite aucun contact : le profilomètre optique.

- *La profilométrie optique*

Nous avons utilisé un profilomètre optique de marque FOGALE NANOTECH. Son principe de fonctionnement, identique à celui d'un interféromètre de Michelson, consiste à créer des interférences entre un rayon de référence et un rayon réfléchi par la surface de l'échantillon (Figure 2). Il comporte un système interférométrique (de type Michelson x5) couplé à un microscope.

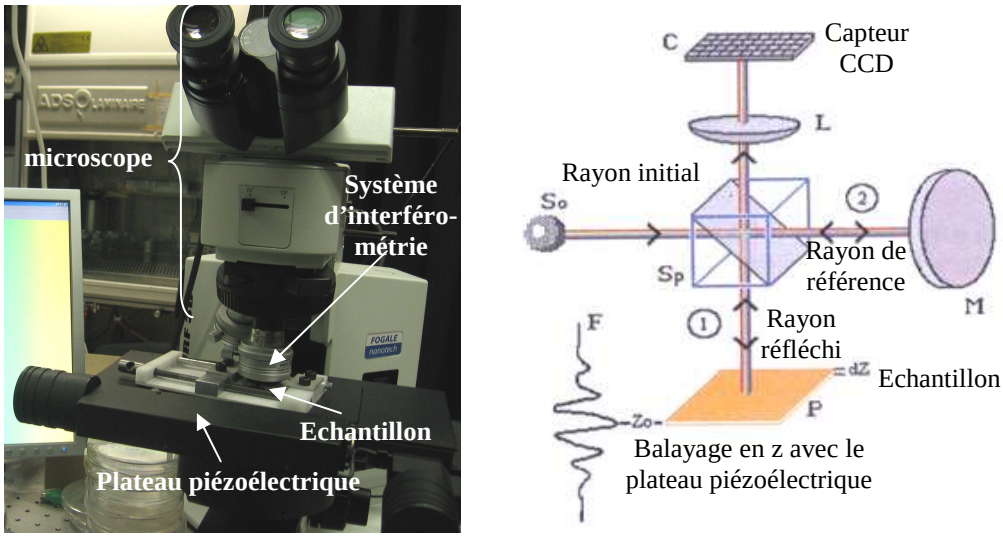


Figure 2. Composition du profilomètre optique.

L'interférogramme est visualisé par le biais d'une caméra CCD reliée à l'ordinateur. Pour disposer d'un profil 3D, l'échantillon effectue, à l'aide du plateau piézoélectrique sur lequel il est installé, un balayage suivant la hauteur z. Le logiciel de traitement d'image couplé au profilomètre va faire une reconstruction avec les interférogrammes obtenus pour chaque valeur de z. Il pourra ainsi mettre en évidence les effets de relief et apporter une mesure de la profondeur. Les résolutions latérale et verticale du profilomètre sont respectivement de 1µm et 0,5-1 nm.

Mais, nous avons été confrontés à deux problèmes techniques : d'une part la réflexion optique de nos échantillons (qui sont totalement noirs) et, d'autre part l'application d'une déformation sur un plateau piézoélectrique qui supporte de faibles masses (pas plus de 500g). Pour rendre les surfaces étudiées suffisamment réfléchissantes, nous les avons métallisées par des couches d'or (même protocole de métallisation que pour des observations MEB) d'une épaisseur d'une dizaine de nm. Quant à l'application des déformations, nous avons dessiné et réalisé un petit outil de traction (Figure 3) qui peut fixer des morceaux d'éprouvettes PS ou des éprouvettes miniPS tout en les maintenant horizontaux, qui est léger (~ 450g), qui peut déformer les éprouvettes jusqu'à plus de 30 % et maintenir la déformation durant la mesure. Il faut également que la hauteur et l'espace entre les mors soient tels qu'il n'y ait pas de butée mécanique avec le système interférométrique.

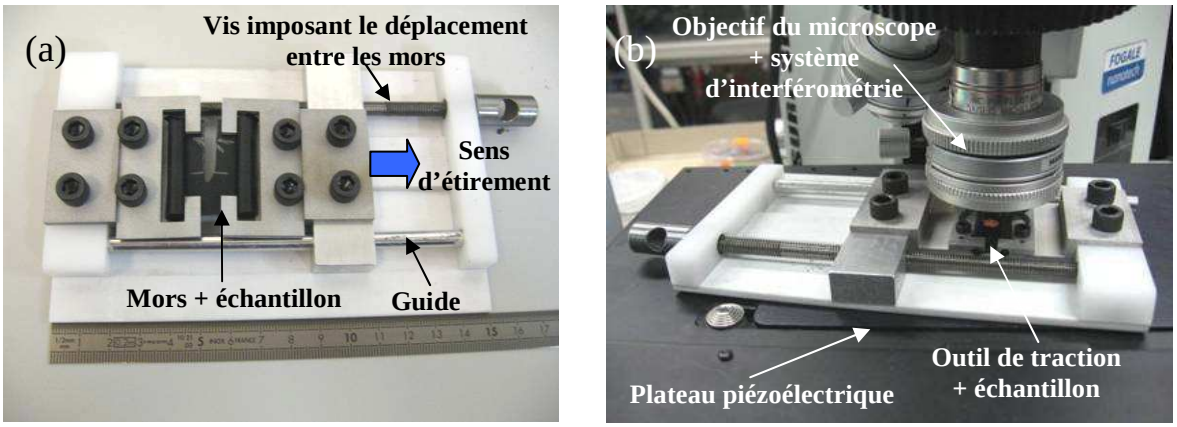


Figure 3. (a). La composition du petit appareil de traction, et (b). sa disposition par rapport au profilomètre optique.

Sachant que la zone de striction peut atteindre quelques mm de largeur et que la taille maximale de la zone d'acquisition est de ~ 1mm (1080µmx1425µm), il nous a fallu faire plusieurs acquisitions décalées. L'intérêt est que le logiciel de traitement d'image est capable de reconstruire, par raccord entre les zones acquises (pour se faire, il identifie les similitudes en terme de pixels entre chaque zone), une vue globale de la zone étudiée. Deux exemples de profils, obtenus près d'une fissure (éprouvette PS et miniPS), sont représentés en Figure 4.

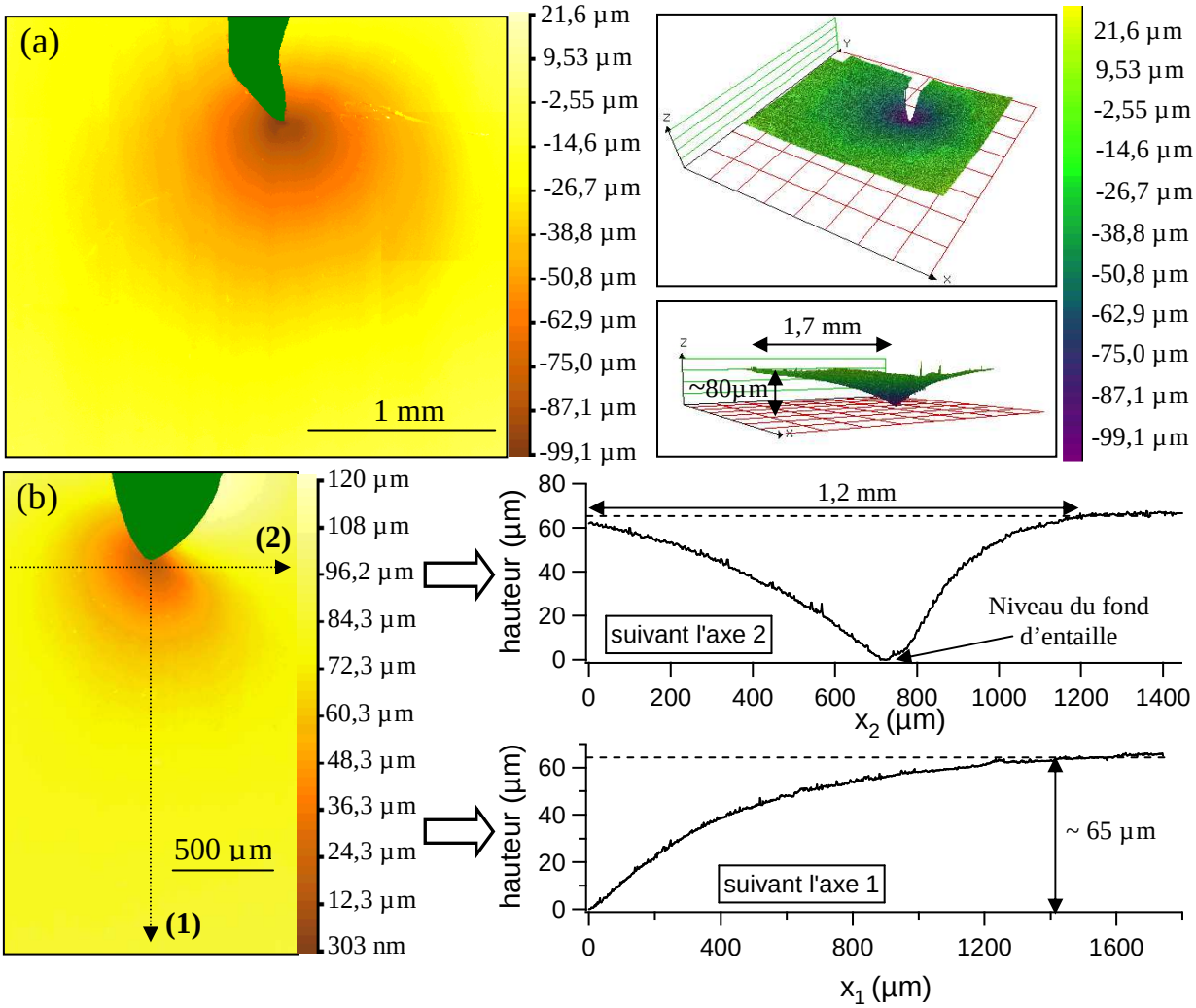


Figure 4. Exemples de profils obtenus sur : (a). Eprouvette PS du mélange 20CB_19XL déformée de 8% (mise en valeur du creux par représentation 3D), (b). Eprouvette miniPS du mélange 20CB_19XL déformée de 17% avec relevés vertical et horizontal de la hauteur.

Annexe 2 – Thermographie IR : Calibration et essais préliminaires

▪ *La calibration de la caméra*

Comme nous l'avons précédemment expliquée, la fonction réponse de la caméra est en relation linéaire avec la température entre 20°C et 60°C : h(T) = AT+B. Pour déterminer A et B, et pour vérifier que la relation est bien linéaire dans cette gamme de température, nous avons utilisé un corps noir dont on peut régler la température (Figure 1) :

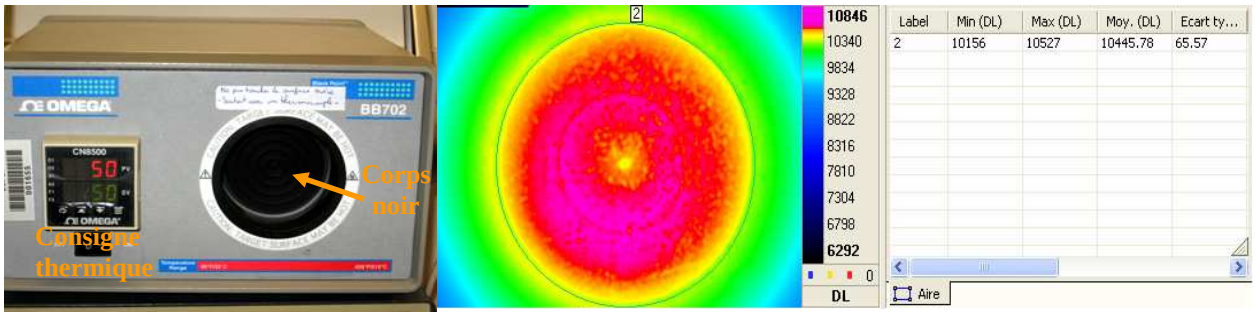


Figure 1. Corps noir dont la température peut être réglée pour ainsi calibrer la caméra.

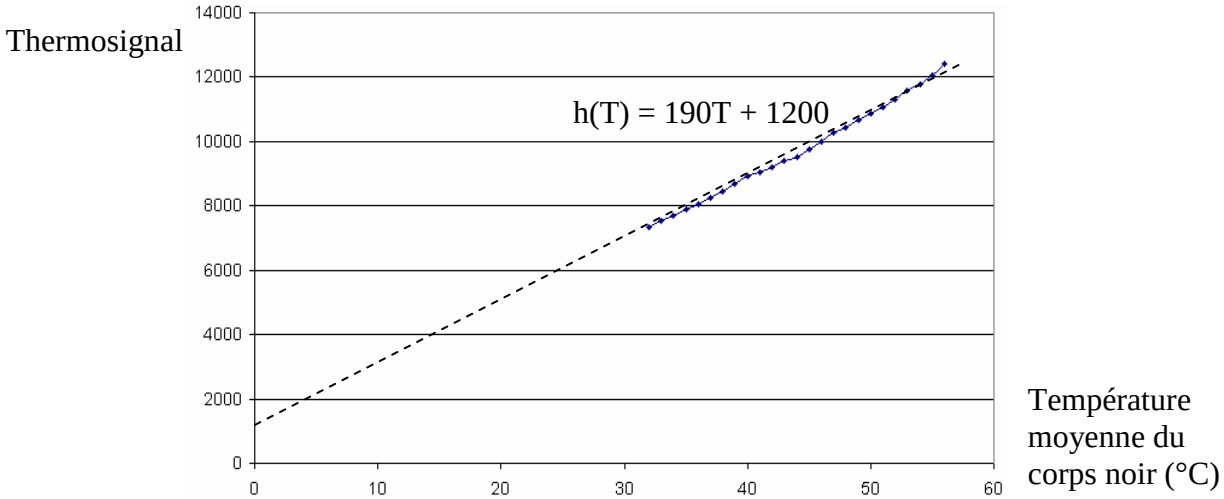


Figure 2. Relation entre le Thermosignal (unité arbitraire) et la température du corps noir (en °C) pour une température interne de la caméra de 41°C et un temps d'intégration de 900µs.

La réponse de la caméra obtenue entre 20°C et 60°C (Figure 2) est de la forme : h(T) = 190T + 1200.

- *Les essais préliminaires : traction monotone*

Il avait été possible d'étudier la distribution de chaleur sur des échantillons miniPure shear à l'aide d'une platine de traction à des vitesses de traction lentes (1,5mm/min) (Figure 3) :

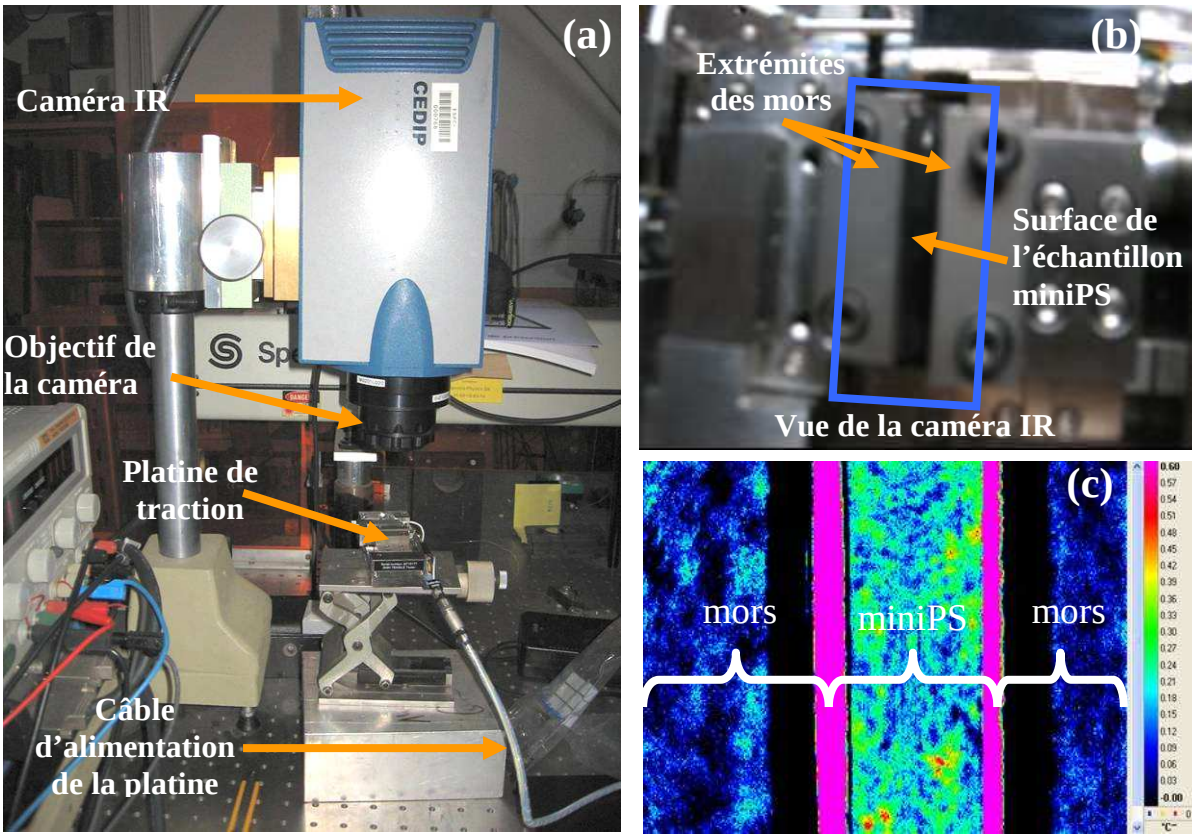


Figure 3. (a). Le système expérimental, (b). La zone d'observation de la caméra IR, (c). L'image thermique généralement obtenue.

Ces essais nous ont permis de calibrer la caméra en vue de faire des essais de fatigue. Nous avons également pu observer l'importance de la diffusion de la chaleur par le noir de carbone lors de la traction :

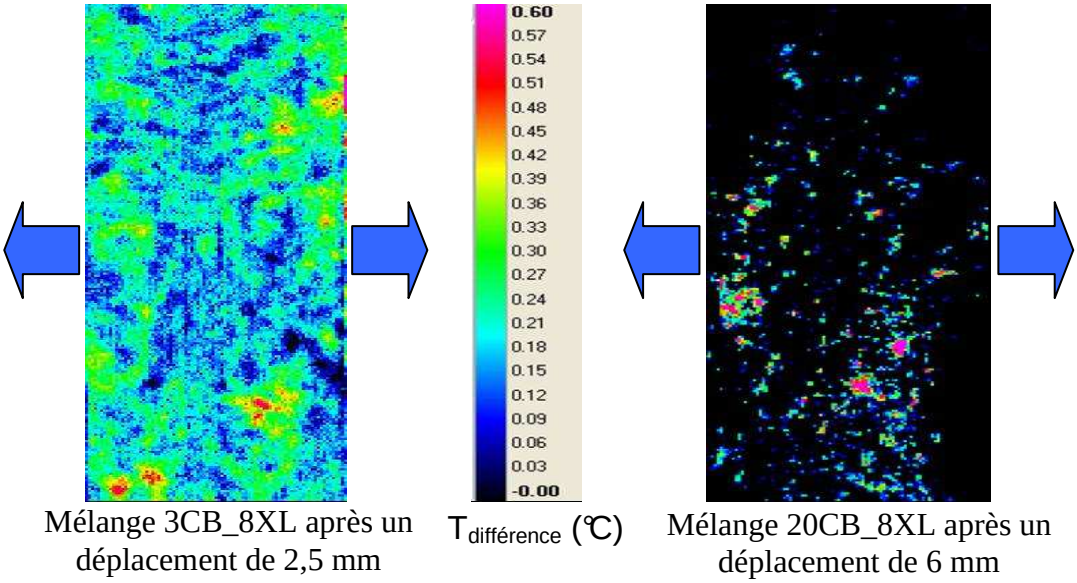


Figure 4. Différence entre les images thermiques de la surface des échantillons miniPS entre le mélange 20CB_8XL et 3CB_8XL (les images thermiques correspondent à la différence entre la température de l'état initial et celle de l'état déformé).

Les images thermiques de la Figure 4 ont été obtenues pour une vitesse de traction de 1,5mm/min. Il est tout d'abord intéressant de remarquer les inhomogénéités de distribution de la température dans une éprouvette non-fissurée. D'autre part, en plus de renforcer la matrice élastomère, le noir de carbone permet de diffuser rapidement la chaleur.

Nous nous étions également posés la question de l'introduction d'une fissure et du gradient de température en traction monotone. Pour étudier l'évolution de la température dans le cadre d'une propagation de fissure, nous avions choisi d'augmenter le déplacement jusqu'à ce que la propagation débute, puis de maintenir la déformation globale (propagation par relaxation) :

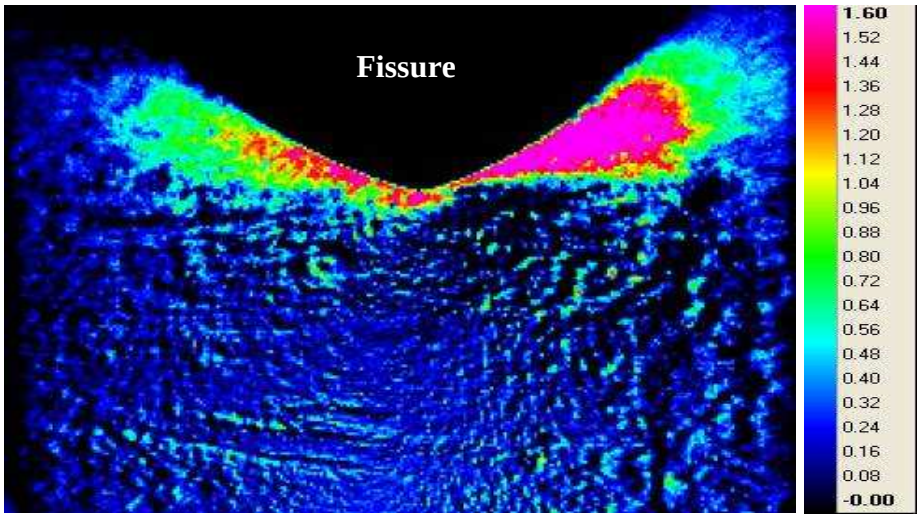
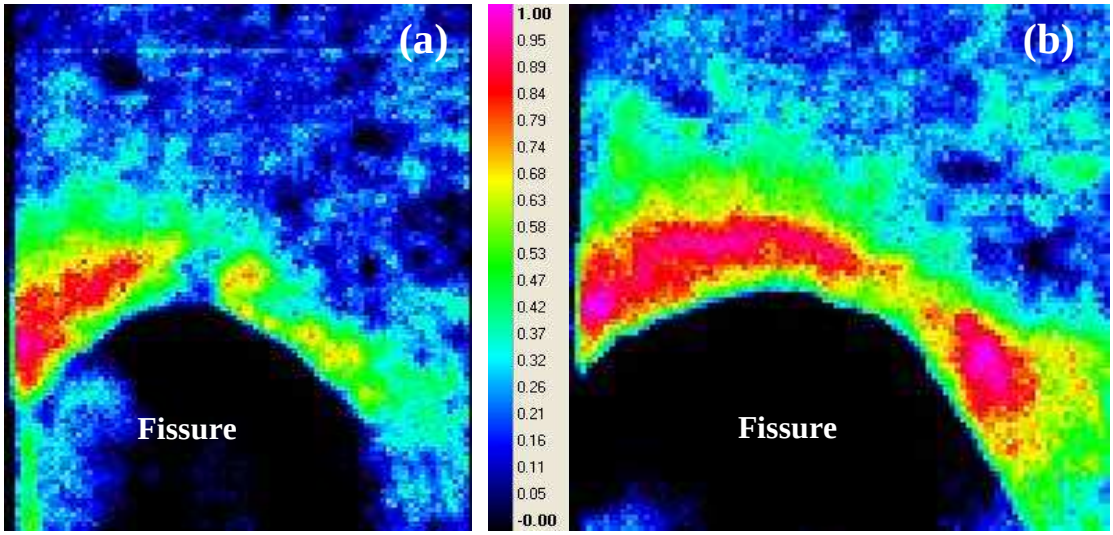


Figure 5. Evolution de la température en tête de fissure lors de la déformation du mélange 20CB_8XL (déplacement global avant propagation : 7mm).



$T_{différence}$ (°C)

Figure 6. Evolution de la température en tête de fissure lors de la déformation du mélange 3CB_8XL (déplacement global de propagation : 4mm). (a). Avant propagation : formation de zones de chaleur latérales, (b). Propagation : la tête de fissure est également soumise à la forte chaleur. $T_{différence}$ correspond à la différence de température entre l'état initial et l'état déformé.

Les Figures 5 et 6 nous montrent que les mélanges les plus chargés sont plus tenaces (nécessité d'appliquer une plus grande déformation, donc une plus grande énergie, pour faire propager la fissure), que la propagation se produit en général lorsque l'on atteint un maxima de température en tête de fissure, et que ce maxima est plus important dans le cas d'un mélange très chargé que dans le cas du mélange peu chargé. Signalons que la fissure peut se propager de manière stationnaire, parfois en stick-slip. La propagation s'arrête à un certain moment, ceci étant généralement lié à la relaxation du matériau, d'où une dissipation liée à la déformation hystérétique.

Suite à ces essais préliminaires nous pouvions envisager l'étude de la propagation de fissure en fatigue. Quelle est la distribution de température sur une éprouvette Pure shear non fissurée ? A quoi est due la différence de température en tête de fissure entre les mélanges ?

Annexe 3 – Corrélation d'Images : Configuration

La première étape dans l'étude des performances de la technique est l'utilisation de l'option « texture » qui va permettre d'une part de voir si nous avons une bonne répartition des niveaux de gris et d'autre part d'analyser la fluctuation en fonction de la taille d'élément pouvant être choisie. En effet, nous devons nous assurer qu'il y a suffisamment de fluctuation dans chaque élément pour pouvoir faire la corrélation.

- *La texture*

En choisissant l'option « Texture », Correli nous fournit d'une part l'histogramme, d'autre part l'évolution des fluctuations en fonction de la taille des éléments. Prenons l'exemple d'une ROI prise dans l'image de référence (Figure 1 (a)). Les Figures 1 et 2 représentent l'ensemble des informations fournies par l'option « Texture ». L'histogramme obtenu (Figure 1 (b)) nous montre que la répartition des niveaux de gris est plutôt bonne. Cependant, l'histogramme donne une information globale (sur toute la ROI).

La quantité permettant d'estimer la « qualité » des éléments composant la ROI est la fonction d'autocorrélation. L'utilisation de cette fonction implique l'introduction du rayon de corrélation (Figure 1 (c) et (d)), qui est un bon paramètre pour évaluer la taille du mouchetis.

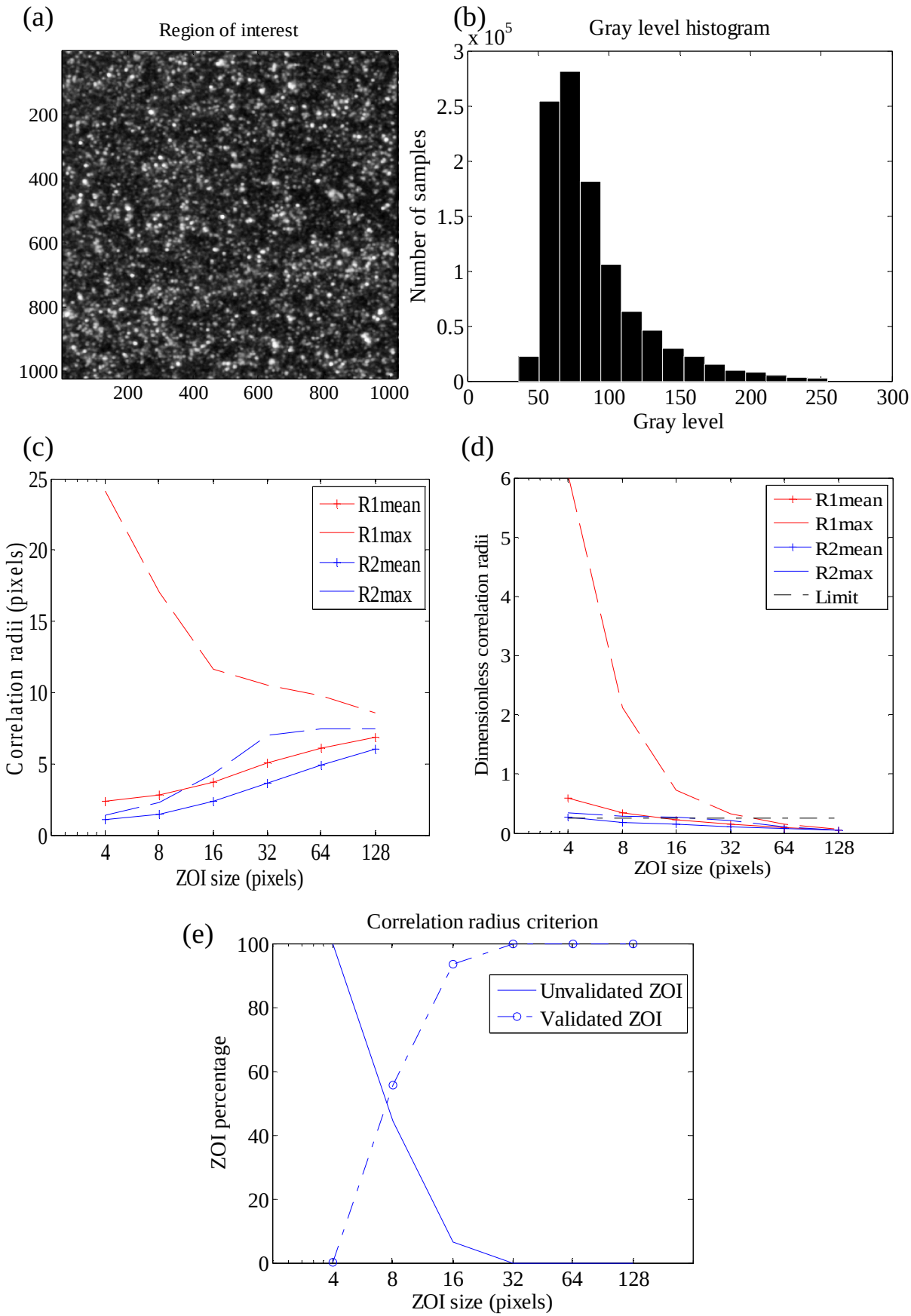


Figure 1. Ensemble des informations fournies par l'option « Texture » : (a). Allure de la ROI, (b). Histogramme de la ROI, (c). Rayon de corrélation en fonction de la taille des éléments, (d). Rayon de corrélation adimensionné en fonction de la taille des éléments, (e). Critère du rayon de corrélation en fonction de la taille des éléments.

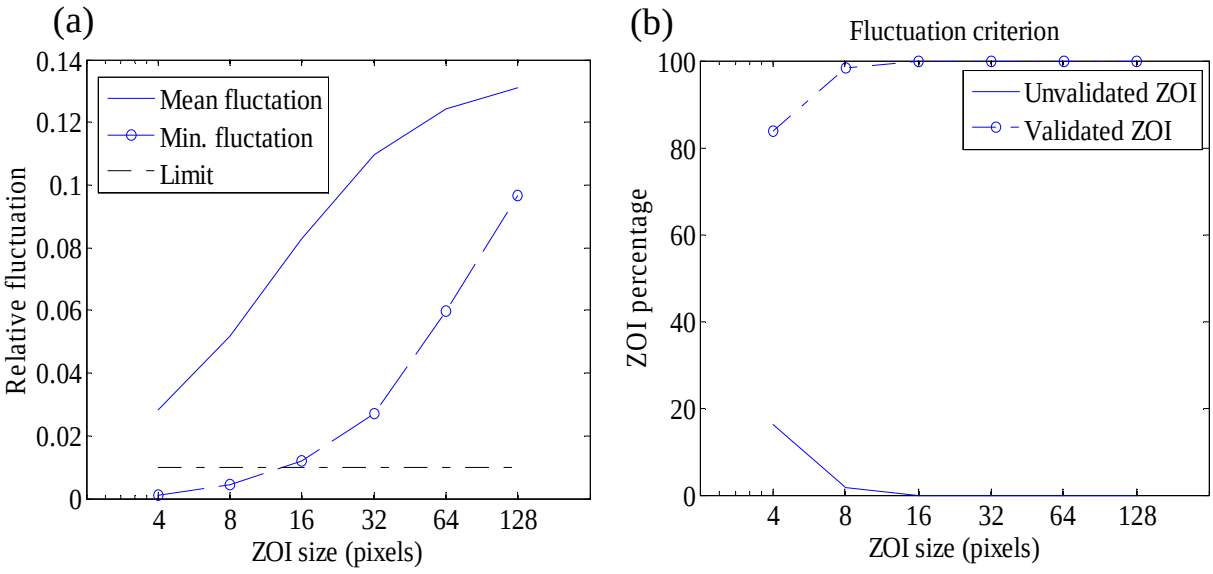


Figure 2. (a). Fluctuation relative en fonction de la taille des éléments, (b).Critère de fluctuation.

La fonction d'autocorrélation de chaque élément peut s'exprimer par :

$$A^{ZOI}(I,J) = f_{ZOI} * f_{ZOI}(I,J) = \sum_{i=1}^{2^n}\sum_{j=1}^{2^n} \tilde{f}_{ZOI}(i,j) * \tilde{f}_{ZOI}(i+I, j+J) \qquad \textbf{Eq.A3-1}$$

où $\tilde{f}$ est une représentation périodique de la distribution des niveaux de gris f_{ZOI} de chaque ZOI.

Pour avoir une bonne corrélation des images, il faut que dans un élément, il y ait une tache, que l'on approximera par une ellipse, et son entourage (Figure 3). L'expression de la fonction d'autocorrélation est normalisée par son maximum (qui correspond à I = 0 et J = 0) et la fonction normalisée $\hat{A}^{ZOI}(x,y)$ est ensuite interpolée par l'équation d'un paraboloïde :

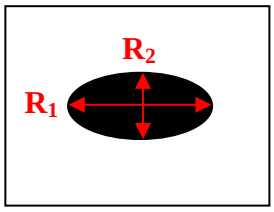


Figure 3. La tâche au centre de la ZOI.

$$\hat{A}^{ZOI}(x,y) \approx 1 - (ax^2 + 2bxy + cy^2) \qquad \textbf{Eq. A3-2}$$

où a, b et c permettent de définir les 8 voisins du centre de la ZOI, x et y renvoient aux coordonnées par rapport au centre de la tache. Les deux rayons de corrélation R_1 et R_2 (Figure 1 (c)) sont définis comme les axes principaux de l'ellipse :

$$\begin{cases} R_1 = \left(\dfrac{a+c}{2} + \sqrt{\left(\dfrac{a-c}{2}\right)^2 + b^2} \right)^{-1/2} \\ R_2 = \left(\dfrac{a+c}{2} - \sqrt{\left(\dfrac{a-c}{2}\right)^2 + b^2} \right)^{-1/2} \end{cases} \qquad \textbf{Eq. A3-3}$$

Le rapport entre les deux rayons R_1 et R_2 représente l'anisotropie de la texture. Le paramètre R, défini par $R = (R_1 + R_2)/2$, permet de déduire un rayon de corrélation moyen pour chaque élément.

Quant au rayon de corrélation adimensionné (Figure 1 (d)), qui est le rapport du rayon de corrélation avec la taille de l'élément (2^n pixels), soit $\rho = R/2^n$, il devient important pour choisir la taille de ZOI la plus appropriée. La Figure 1(e) représente le pourcentage d'éléments (dans la région d'étude) qui valident la corrélation, c'est-à-dire pour lesquels le rayon de corrélation est inférieur à $0{,}25 \times$ la taille d'élément.

La Figure 2 (a) indique la fluctuation relative. La fluctuation égale 1% est la limite à partir de laquelle la corrélation est permise. La Figure 2 (b) correspond au critère de fluctuation, c'est-à-dire qu'elle indique le pourcentage du nombre d'éléments validés, c'est-à-dire les éléments pour lesquels la fluctuation relative est supérieure à 1%.

L'option « Texture » permet en effet de s'assurer de la bonne répartition des niveaux de gris et d'avoir un premier critère concernant la taille d'élément pouvant être choisie pour notre étude. Une autre option va apporter un deuxième critère se rapportant à l'incertitude de déplacement.

- *L'incertitude*

L'option « Incertitude » représente les incertitudes et les erreurs de déplacement en fonction de la taille d'élément (Figure 4). Il y a également possibilité d'étudier l'incertitude en déformation, mais ce qui paraît pour nous le plus important est avant tout celle du déplacement. Le principe est de générer une image virtuelle décalée de l'image de référence d'1/2 pixel vers la droite et d'1/2 pixel vers la gauche, ce qui se traduit dans l'espace de Fourier par un changement de phase. Ensuite, Correli détermine le déplacement engendré, puis il déduit les erreurs et les incertitudes en fonction du décalage prescrit (Figures 4 (a) et (b)) et en fonction de la taille de l'élément (Figure 4 (c) et (d)) : $\log \sigma_u = C - \alpha \log l_{ZOI}$ avec σ_u l'incertitude en déplacement, $C = A^{\alpha+1}$ une constante, et $\log \delta_u = D - \alpha \log l_{ZOI}$ avec δ_u l'erreur en déplacement, $D = B^{\alpha+1}$ une constante. Nous nous rendons bien compte que plus la taille de l'élément sera grande, plus l'incertitude et l'erreur seront faibles dans la détermination du déplacement.

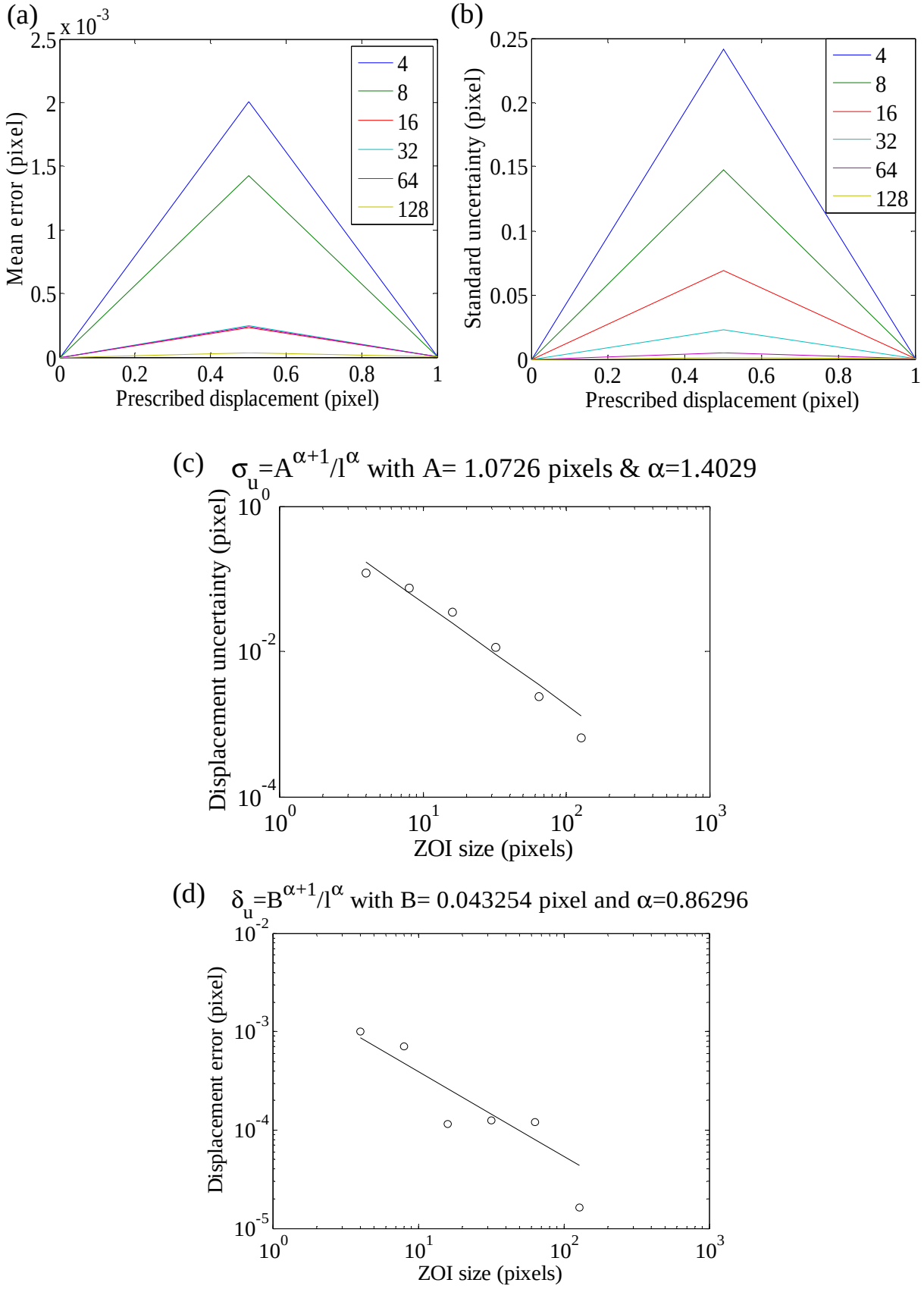


Figure 4. Ensemble des informations fournies par l'option « Incertitude » : (a). L'erreur moyenne en fonction du déplacement prescrit, (b). L'incertitude en fonction du déplacement prescrit, (c).L'incertitude de déplacement en fonction de la taille de l'élément, (d). L'erreur de déplacement en fonction de la taille de l'élément.

- *La résolution*

La dernière option utilisée permet de voir l'effet du bruit en niveaux de gris, c'est-à-dire que le logiciel crée une image virtuelle bruitée en niveaux de gris pour laquelle chaque pixel sera affecté de 2, 4, ou 8 niveaux de gris. Correli déduit ainsi une incertitude (écart-type) de déplacement en fonction du niveau de gris et ceci pour chaque taille de ZOI considérée (Figure 5).

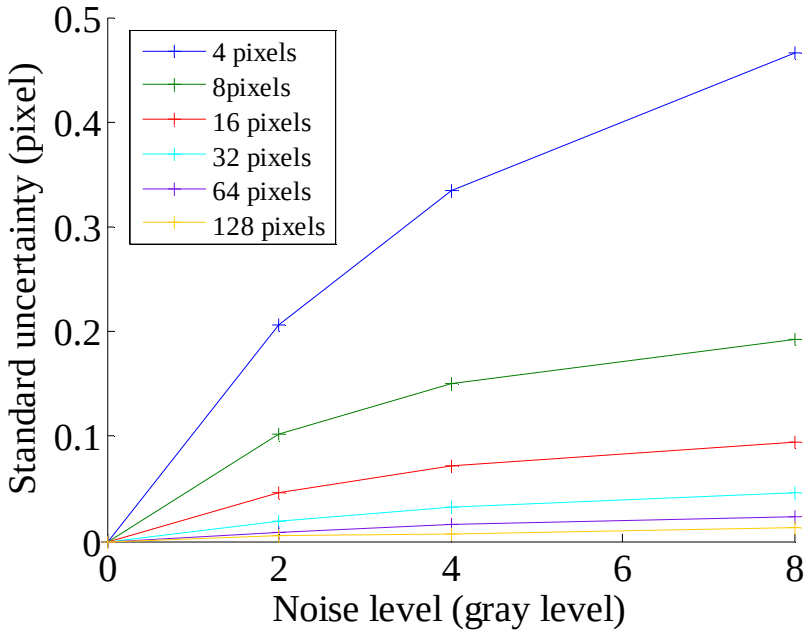


Figure 5. Incertitude en fonction du niveau de gris

L'option « Resolution » permet d'observer les effets du bruit optique sur l'incertitude de mesure.

Récapitulons : si nous prenons une taille de ZOI de 16x16 pixels :
- l'erreur en déplacement est de l'ordre 10^{-4} pixels (soit $1{,}6.10^{-4}$ µm) ;
- l'incertitude en déplacement est de $3{,}4.10^{-2}$ pixels (soit $5{,}4.10^{-2}$ µm) ;
- l'écart type lié au bruit optique est de $9{,}4.10^{-2}$ pixels (soit 15.10^{-2} µm) pour 8 niveaux de gris.

Si nous prenons une taille de ZOI de 32x32 pixels :
- l'erreur en déplacement est de l'ordre 10^{-4} pixels (soit $1{,}6.10^{-4}$ µm) ;
- l'incertitude en déplacement est de 10^{-2} pixels (soit $1{,}6.10^{-2}$ µm) ;
- l'écart type lié au bruit optique est de $4{,}5.10^{-2}$ pixels (soit $7{,}2.10^{-2}$ µm) pour 8 niveaux de gris.

Il a été choisi, dans la plupart des cas, d'effectuer les traitements avec une taille de ZOI de 16 pixels (pour des soucis de vérification, il nous est arrivé de faire des traitements avec une taille de ZOI de 32 pixels).