



**HAL**  
open science

# Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice

Amine Bennani

► **To cite this version:**

Amine Bennani. Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : 2006ENMP1403 . tel-00136825

**HAL Id: tel-00136825**

**<https://pastel.hal.science/tel-00136825>**

Submitted on 15 Mar 2007

**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.



MINES PARIS

Collège doctoral

*N°attribué par la bibliothèque*

\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|

## **T H E S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole des Mines de Paris**  
Spécialité "Sciences et génie des matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

**Amine BENNANI**

le 05 avril 2006

<p><b>ELABORATION, COMPORTEMENT ET DUREE DE VIE EN FATIGUE DU CAOUTCHOUC NATUREL RENFORCE DE SILICE</b></p>
---

*Directeurs de thèse : Sabine Cantournet, Roland Piques, Lucien Laiarinandrasana*

### **Jury**

M. Jacques RAULT	Universite d'Orsay	Rapporteur
M. Gérard Vigier	INSA de Lyon	Rapporteur
M. Christian G'SELL	Ecole des Mines de Nancy	Examineur
M. Roland PIQUES	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M.elle Sabine CANTOURNET	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M. Lucien LAIARINANDRASANA	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M. Yves BOMAL	Rhodia	Invité

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris, BP 87, 91003 EVRY Cedex





Collège doctoral

*N°attribué par la bibliothèque*

\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|

## **T H E S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole des Mines de Paris**  
Spécialité "Sciences et génie des matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

**Amine BENNANI**

le 05 avril 2006

**ELABORATION, COMPORTEMENT ET DUREE DE VIE EN FATIGUE  
DU CAOUTCHOUC NATUREL RENFORCE DE SILICE**

**Texte et Figures**

*Directeurs de thèse : Sabine Cantournet, Roland Piques, Lucien Laiarinandrasana*

### **Jury**

M. Jacques RAULT	Universite d'Orsay	Rapporteur
M. Gérard Vigier	INSA de Lyon	Rapporteur
M. Christian G'SELL	Ecole des Mines de Nancy	Examineur
M. Roland PIQUES	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M.elle Sabine CANTOURNET	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M. Lucien LAIARINANDRASANA	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M. Yves BOMAL	Rhodia	Invité

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris, BP 87, 91003 EVRY Cedex

***"Imal lidouniyaka ka anaka taichou abada  
wa amal li akhiratika kaanaka tamoutou ghada"***

(traduction de l'arabe : *œuvre pour ce monde comme si tu allais vivre éternellement; œuvre pour  
l'autre monde comme si tu allais mourir demain*)

(Ali ben Abi Taleb)

***"Lève-toi, tu as toute l'éternité pour dormir"***

(Omar Khayyam)

*A mes chers parents, Mama Faty et Baba Ali,  
A mon frère Simohamed,  
A ma sœur Zineb,  
A ma chère et tendre Alice,*

...

---

## REMERCIEMENTS

---

Ce travail en collaboration avec le Centre de recherches de la société RHODIA et le Centre des Matériaux de l'école des Mines de Paris, a été pour moi l'occasion d'un accomplissement tant sur le plan personnel que sur le plan professionnel.

Je tiens donc à remercier Monsieur Jean-Pierre TROTTIER, ex-directeur du centre des matériaux de m'y avoir accueilli. Je remercie également Monsieur Esteban BUSSO, directeur actuel du centre pour sa disponibilité et pour son combat pour le maintien des conditions idéales pour la recherche.

Ce travail n'aurait jamais pu être initié sans le concours de Roland PIQUES. Roland m'a apporté son excellence tant sur le plan humain que sur le plan scientifique. Il restera à mes yeux un modèle pour son éthique, sa pertinence, sa ténacité et son dévouement. La confiance qu'il m'a accordée durant ma thèse et ses conseils avisés ont permis mon épanouissement et mon accomplissement pour la réalisation de ce travail. Je le remercie de tout mon cœur.

Je suis particulièrement reconnaissant à Melle Sabine CANTOURNET d'avoir suivi mon travail. Initialement dotée d'une culture de modélisation mécanique, elle a su parfaitement s'adapter à la problématique également physico-chimique de cette thèse. Son apport est très important tant sur le plan expérimental que pour l'établissement du modèle de durée de vie. Elle a pu grâce ses nombreuses qualités « travail en équipe, intérêt scientifique, pédagogie, honnêteté, dévouement.... » me permettre de dépasser différents obstacles. Elle a été l'élément essentiel dans la réussite de ce travail.

Je remercie également Lucien LAIARINANDRASANA pour sa patience et pour sa disponibilité.

Je voudrai également remercier Monsieur Christian G'SELL pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie particulièrement Messieurs Gérard VIGIER et Jacques RAULT qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Leur implication et leur grande minutie ont permis un débat enthousiaste lors de la soutenance.

Je remercie également mes partenaires industriels de la société RHODIA pour leur confiance. L'apport de Mme Marie-Noëlle BOUCHEREAU est important pour l'élaboration des matériaux de l'étude. Je la remercie pour sa gentillesse, son implication et sa pédagogie. Mes plus sincères remerciements vont vers Monsieur Yves BOMAL qui m'a accordé une partie de son temps précieux. Sa rigueur et son expertise m'ont permis de canaliser mon travail. Ce qui a fait de nos réunions des moments riches et intéressants.

Voir son enfant partir jeune du Maroc pour la France n'a pas été une décision facile pour mes parents. Qu'ils trouvent dans ce mémoire ma reconnaissance éternelle pour leur soutien continu et leur totale confiance. Leur joie de venir en France à ma soutenance et leur fierté ont été pour moi le plus merveilleux cadeau. Ce travail est dédié à Mama FATY et à Baba ALI.

Je n'aurai pas assez de mots pour remercier mon grand frère et ma moitié SIMOHAMED. Je trouve chez lui une grande source de motivation. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance éternelle pour sa compréhension, sa présence, son intelligence, son grand cœur et sa grande classe. Sans son soutien, ce travail n'aurait pu être achevé. J'espère à mon tour lui apporter autant qu'il me donne

J'adresse également mes sincères remerciements à ma grande sœur ZINEB pour son soutien, sa présence et son amour. Ce travail est le témoignage de l'amour et du grand respect que je lui porte. Mes remerciements vont également envers son adorable petite famille FAYCAL, MERIEM et SIMOHAMED Junior.

Supporter au quotidien un thésard n'est pas une tâche facile et de surcroît si c'est un Benn(ani mâle). Je voudrai donc adresser un grand merci à ma chérie ALICE pour son soutien sans faille et pour son amour. Je la remercie d'avoir toujours cru en moi, sa compréhension ont rendu cette aventure plus facile. Elle a été le rayon de soleil pendant les moments difficiles. Je continuerai à être à la hauteur de l'amour que tu me portes.

Je remercie également COLETTE et PAUL pour leur gentillesse et leur écoute. Leur soutien « familial » pendant la durée de la thèse a été pour moi d'un grand réconfort. Qu'ils trouvent, dans ce mémoire, l'expression de mon plus profond respect.

Je voudrai également remercier chaleureusement mes sincères rencontres depuis septembre 1994, date de mon arrivée en France. Ce sont les différents agents de l'ombre qui œuvrent pour ma plus grande joie. Je remercie mon semi frerot NICOLAS qui m'a dit un jour « tiens bon ! », il reste pour moi un exemple d'excellence. Je remercie NOUREDINE qui m'a ouvert son cœur et sa maison, je le remercie pour son soutien, son amour et sa grande générosité. Je remercie KARIM, mon ami de toujours et mon grand allié. Je remercie GUILLAUME, mon ami de toujours et mon Royal Mektoub. Je remercie ISABELLE et LOUIS pour leur amour dont j'ai été le témoin. Je remercie SANDRINE pour son soutien. Je remercie MARIE-CLAUDE, ma deuxième mômman, pour toute son affection. Je remercie Edmond et Gaëlle pour m'avoir adopté. Je remercie [www.Hassan.com](http://www.Hassan.com) pour sa générosité et sa grande disponibilité. Je remercie Jean-loup et Mitou pour leur affection. Je remercie Hélène pour les corrections apportées au mémoire. Je remercie Fatima et Frédéric pour leur générosité.

Je ne manquerai pas de remercier également : Omar BENNANI, Simo Lahlou, Ali Benmoussa, Xavier, Rosalie, Perrine, Eric, Charlotte, Jalal, Khalil, Grégoire, Charlotte, Marco, petit Matthieu, Edwige, Aude, Céline, Audriou, Baba, Alex, Alix, Ayako, Pauline, Géraldine et Daniel, Julie...

Je tiens également à remercier mes rencontres au Centre des matériaux : D'abord, je n'oublierai pas de remercier Khaled LAYOUNI pour sa grande implication et son savoir-faire dans le domaine des élastomères. Les innombrables échanges sur mes travaux m'ont permis d'avancer sereinement, qu'il trouve dans ce mémoire le témoignage de mon amitié. Je remercie également Mélanie CHALLIER qui partageait notre bureau et supportait notre humeur et humour avec intelligence et volupté.

J'aimerai par ailleurs souligner la contribution importante réalisée par Monsieur Daniel PACHOUTINSKY. Son expertise au niveau de la technique de la diffraction aux rayons X a été d'un précieux recours pour expliquer les phénomènes de cristallisation. Je le remercie également pour les nombreuses nocturnes. Ses commentaires et ses suggestions ont été fort judicieux et appréciés. Merci à toi Monsieur X. J'aimerai également adresser mes sincères remerciements à Monsieur André PINEAU pour ses nombreux conseils.

J'aimerai adresser mes sincères remerciements à Jean Christophe TESSEIDRE pour son implication dans la réalisation de la campagne expérimentale. Je remercie également les personnes de l'atelier mécanique, Mister Georges, Mimi, Antoine, Christophe et Franck et de l'atelier électronique, Mister Jo et Alain, pour leur aide dans la réalisation des différents pièces et montages nécessaires à cette campagne. Je remercie Gérard FROT pour son efficacité dans la micro-analyse des matériaux. Je remercie François GRILLON pour son expertise pour la microscopie.

Je ne manquerai pas de remercier également Odile ADAM qui fournit un effort considérable pour aider les thésards dans la documentation. Elle a été pour moi d'un très grand soutien .

Je remercie également les personnes de l'administration : Liliane, Martine et Sajo pour leur sympathie, leur bonne humeur et leur apport considérable au bon déroulement des études au Centre des matériaux. Je ne manquerai pas de remercier enfin les personnes qui m'ont soutenu parmi les thésards et les permanents : Mathieu , Kamel, Anne-Françoise, Benoît, Laurent, Farida, Stéphane, Grégory, Valérie, Raphaël, Cédric, René, Gérard B, Françoise ...

---

# TABLE DES MATIERES

---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **PARTIE A : ELABORATION ET CARACTERISATION DES MELANGES**

<b>A.I. LE CAOUTCHOUC NATUREL.....</b>	<b>7</b>
--	----------

A.I.1. Découverte d'une matière mythique .....	8
A.I.2. De l'arbre à la gomme .....	9
A.I.3. Contrôle qualité « Standard Malaysian Rubber » (SMR).....	11
A.I.4. Structure des chaînes .....	11
A.I.5. L'élasticité : une origine entropique.....	12
A.I.6. Un réseau tridimensionnel – Vulcanisation.....	14
A.I.7. Dégradation du caoutchouc naturel.....	14
A.I.7.1. Amorçage des fissures .....	14
A.I.7.2. Dégradation thermique .....	15
A.I.7.3. Oxydation .....	15
A.I.7.4. Dégradation par l'ozone .....	15
A.I.8. Le caoutchouc naturel de l'étude.....	15
A.I.9. Conclusion.....	15

<b>A.II. LA SILICE .....</b>	<b>16</b>
------------------------------	-----------

A.II.1. Les différentes formes .....	17
A.II.2. La silice naturelle .....	17
A.II.3. Les silices de synthèse et leurs applications .....	17
A.II.4. La silice précipitée dans les pneumatiques.....	18
A.II.4.1. Enjeux .....	18
A.II.4.2. Procédé de synthèse de la silice « Highly Dispersible Silica » (HDS).....	19
A.II.4.3. Principales propriétés de la silice précipitée.....	20
A.II.4.3.a La structure .....	20
A.II.4.3.b L'activité chimique .....	21
A.II.4.3.c La dispersibilité (analyse de désagglomération sous ultrasons en milieu aqueux).....	22
A.II.5. Les silices de l'étude .....	23
A.II.5.1. Caractéristiques issues de la synthèse .....	23
A.II.5.2. Analyse morphologique .....	24
A.II.5.3. Analyse élémentaire – Composition.....	27
A.II.6. Conclusion.....	27

<b>A.III.</b>	<b>FORMULATION DU CAOUTCHOUC NATUREL CHARGÉ DE SILICE.....</b>	<b>29</b>
A.III.1.	Les agents de vulcanisation.....	30
A.III.2.	Les agents de protection.....	30
A.III.3.	Les huiles, les agents plastifiants.....	31
A.III.4.	L'interface silice / caoutchouc.....	31
A.III.4.1.	Le silane : un agent de couplage et de recouvrement .....	31
A.III.4.2.	Réaction de silanisation.....	32
A.III.4.3.	Influence de la silanisation sur les propriétés des mélanges.....	33
A.III.5.	Conclusion.....	34
<b>A.IV.</b>	<b>MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE .....</b>	<b>35</b>
A.IV.1.	Formulation et protocole de mise en œuvre .....	36
A.IV.1.1.	Les mélanges .....	36
A.IV.1.2.	Mise en œuvre – Phases d'élaboration.....	37
A.IV.1.3.	Précautions de mise en œuvre.....	39
A.IV.2.	Choix des mélanges de l'étude.....	40
A.IV.2.1.	Critère d'élaboration.....	40
A.IV.2.2.	Caractérisation rhéologique .....	40
A.IV.2.3.	Essais de gonflement .....	44
A.IV.2.4.	Les mélanges retenus.....	46
A.IV.3.	Microstructure des matériaux retenus pour l'étude .....	47
A.IV.3.1.	Dispersion des agglomérats .....	47
A.IV.3.2.	Dispersion des agrégats .....	48
A.IV.3.2.a	Protocole expérimental .....	48
A.IV.3.2.b	Exploitation des images .....	49
A.IV.3.2.c	Analyse granulométrique .....	52
A.IV.3.3.	Analyse inclusionnaire.....	55
A.IV.3.3.a	Etat de dispersion des agents de vulcanisation.....	55
A.IV.3.3.b	Présence d'inclusions dans les mélanges .....	56
A.IV.3.3.c	Origine minérale des inclusions .....	59
A.IV.4.	Conclusion.....	60

## **PARTIE B : COMPORTEMENT MECANIQUE**

<b>B.I.</b>	<b>LE RENFORCEMENT ET L'ADOUCCISSEMENT .....</b>	<b>61</b>
B.I.1.	Éléments bibliographiques .....	62
B.I.1.1.	Les interactions (charge / matrice).....	62
B.I.1.2.	Les réseaux de charge dans la matrice.....	63
B.I.1.2.a	L'agglomération .....	63
B.I.1.2.b	La percolation.....	63
B.I.1.3.	Les interactions charge/matrice/charge .....	64
B.I.1.4.	Influence des charges sur l'adoucissement cyclique .....	64
B.I.2.	Renforcement sous sollicitations monotones .....	66
B.I.2.1.	Dispositif et résultats.....	66
B.I.2.2.	Influence des charges de silice incorporées.....	68
B.I.2.3.	Influence du système de vulcanisation .....	70
B.I.2.4.	Influence de la vitesse de sollicitation.....	71
B.I.2.5.	Comportement en compression uniaxiale monotone.....	72
B.I.3.	Adoucissement de relaxation.....	74
B.I.3.1.	Dispositif et résultats .....	74
B.I.3.2.	Influence du système de vulcanisation .....	75
B.I.3.3.	Influence de la déformation maximale imposée.....	76

B.I.4.	Adoucissement sous sollicitations cycliques .....	80
B.I.4.1.	Comportement sous chargement cyclique .....	81
B.I.4.2.	Effet de la déformation sur la dissipation cyclique .....	83
B.I.4.3.	Effet de la stabilisation sur le comportement cyclique .....	86
B.I.4.4.	Effet de la sollicitation cyclique sur la rupture .....	88
B.I.4.5.	Effet du maintien en déformation sur le comportement cyclique .....	89
B.I.5.	Conclusion.....	90
<b>B.II.</b>	<b>LA CRISTALLISATION.....</b>	<b>91</b>
B.II.1.	Éléments bibliographiques .....	92
B.II.1.1.	Généralités.....	92
B.II.1.2.	Morphologies de cristallisation .....	94
B.II.1.3.	Cristallisation à froid.....	95
B.II.1.4.	Cristallisation sous étirement .....	96
B.II.1.5.	Cristallisation sous chargement cyclique .....	99
B.II.1.6.	Existence d'une phase amorphe orientée.....	100
B.II.2.	Diffraction aux rayons X / Evolutions microstructurales .....	101
B.II.2.1.	Principe de la méthode .....	101
B.II.2.2.	Appareillage .....	102
B.II.2.2.a	Essai en transmission (Debye Scherer) .....	103
B.II.2.2.b	Essai par réflexion (diffractogramme $\theta/2\theta$ ) .....	104
B.II.3.	Exploitation des clichés et des spectres de diffraction .....	105
B.II.3.1.	Texture de la phase cristalline .....	105
B.II.3.2.	Méthode de déconvolution des diffractogrammes $\theta/2\theta$ .....	108
B.II.3.3.	Evolution de l'indice de cristallisation .....	109
B.II.3.4.	Influence du maintien sous déformation sur la cristallisation .....	111
B.II.4.	Influence de la cristallisation sur le comportement mécanique.....	112
B.II.4.1.	Sur la traction .....	112
B.II.4.2.	Sur la relaxation des contraintes.....	112
B.II.4.3.	Sur l'hystérèse cyclique.....	115
B.II.5.	Conclusion.....	116
<b>B.III.</b>	<b>MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT SOUS SOLLICITATION MONOTONE ....</b>	<b>117</b>
B.III.1.	Essais de traction uniaxiale monotone jusqu'à rupture .....	118
B.III.2.	Faciès de rupture .....	119
B.III.3.	Incompressibilité aux toutes petites déformations.....	120
B.III.4.	Mécanismes d'endommagement lors de la mise en charge.....	121
B.III.5.	Evolution de la microstructure .....	123
B.III.5.1.	Machine de traction in situ .....	123
B.III.5.2.	Mécanismes de cavitation par décohésion.....	124
B.III.5.2.a	Autour des agglomérats .....	124
B.III.5.2.b	Autour des inclusions .....	128
B.III.6.	Conclusion.....	129
<b><u>PARTIE C : FATIGUE</u></b>		
<b>C.I.</b>	<b>MOYENS D'ESSAIS DE FATIGUE .....</b>	<b>130</b>
C.I.1.	Eprouvettes de fatigue .....	131
C.I.2.	Machines utilisées en fatigue .....	131
C.I.2.1.	Essais de traction-compression cyclique .....	131
C.I.2.2.	Essais de torsion cyclique.....	133

C.I.3.	Procédure d'acquisition.....	133
C.I.4.	Définition de l'amorçage.....	134
<b>C.II.</b>	<b>COMPORTEMENT EN FATIGUE .....</b>	<b>137</b>
C.II.1.	Caractérisation du comportement cyclique en endurance .....	138
C.II.1.1.	Evolution du chargement au cours de l'essai de fatigue.....	138
C.II.1.2.	Influence des charges de silice sur le comportement en fatigue .....	140
C.II.2.	Les résultats de durée de vie.....	144
C.II.2.1.	En traction - compression.....	144
C.II.2.2.	En torsion .....	145
C.II.3.	Les tendances de durée de vie .....	145
C.II.3.1.	Influence de la contrainte alternée.....	146
C.II.3.2.	Influence de la contrainte maximale.....	147
C.II.3.3.	Influence de la contrainte moyenne.....	147
C.II.3.4.	Diagramme de Haigh.....	148
C.II.3.5.	Influence de la contrainte efficace.....	149
C.II.4.	Conclusion.....	149
<b>C.III.</b>	<b>MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT EN FATIGUE .....</b>	<b>150</b>
C.III.1.	Dégradations chimiques et thermiques.....	151
C.III.2.	Amorçage des fissures sous sollicitation de fatigue .....	153
C.III.2.1.	Apparition et localisation de l'endommagement.....	153
C.III.2.2.	Nature de l'amorçage .....	154
C.III.3.	Propagation des fissures sous sollicitation de fatigue.....	158
C.III.3.1.	Observations des profils de fissure.....	158
C.III.3.2.	Modes d'endommagement .....	160
C.III.3.3.	Mécanisme de propagation de fissure .....	163
C.III.4.	Orientations des fissures.....	165
C.III.5.	Conclusion.....	166
<b>C.IV.</b>	<b>MODÉLISATION DU COMPORTEMENT .....</b>	<b>168</b>
C.IV.1.	Formalisme des grandes déformations .....	169
C.IV.2.	Potentiels de déformation hyperélastiques .....	170
C.IV.2.1.	Théorie statistique macromoléculaire .....	170
C.IV.3.	Description de l'approche hyperélastique .....	174
C.IV.4.	Procédure d'optimisation .....	175
C.IV.5.	Sensibilité des paramètres du potentiel de Rivlin.....	177
C.IV.6.	Conclusion.....	178
<b>C.V.</b>	<b>MODÉLISATION DE LA DURÉE DE VIE .....</b>	<b>179</b>
C.V.1.	Modélisation du comportement en fatigue .....	180
C.V.2.	Critère étudié .....	184
C.V.3.	Calcul des paramètres mécaniques locaux .....	185
C.V.3.1.	Zone d'amorçage des fissures .....	185
C.V.3.2.	Mesure du chargement local en traction.....	186
C.V.3.3.	Mesure du chargement local en torsion.....	187
C.V.4.	Diagrammes de Haigh.....	188
C.V.5.	Critère en contrainte efficace.....	192
C.V.6.	Critère généralisé.....	195
C.V.7.	Influence des charges de silice sur la durée de vie .....	196
C.V.8.	Conclusion.....	198



<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>199</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>217</b>
An-I. Préparation des élastomères, mélangeage et mise en forme .....	219
An-II. Composition des ingrédients de vulcanisation :agent de protection 6PPD, activateur de vulcanisation AS, accélérateur de vulcanisation CBS.....	224
An-III. Résultats des déconvolutions des diffractogrammes $\theta/2\theta$ .....	225
An-IV. Traitement numérique de l'influence de la cristallisation sur le relaxation des contraintes .....	230
An-V. Procédure d'acquisition des données de fatigue .....	249
An-VI. Mesure de l'échauffement au cœur de l'éprouvette diabolo .....	254
An-VII. Etat de l'art des travaux de modélisation de la durée de vie en fatigue.....	257
An-VIII. Fichiers de mises en données pour le calcul des grandeurs mécaniques locales .....	266

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## Contexte général

Les élastomères sont renforcés grâce à l'incorporation de charges telles que les noirs de carbone ou encore la silice. Ce qui leur confère de meilleures propriétés (résistance à la rupture, abrasion, rigidité ...). Actuellement, les charges renforçantes les plus souvent utilisées sont les noirs de carbone. La substitution de cette charge classique par la silice constitue le challenge relevé par Michelin en 1992. En effet, Michelin a introduit des silices dites « de haute dispersibilité » fournies par Rhodia, dans la bande de roulement d'une voiture de tourisme dont la matrice caoutchoutique est synthétique (SBR : Styrène Butadiène Rubber). La silice diminue la résistance au roulement des pneus tout en conservant une bonne adhérence. Le pneu peut ainsi participer à la réduction de la consommation générale du véhicule.

Le caoutchouc naturel possède des avantages par rapport au SBR : il génère moins d'auto-échauffement et cristallise sous déformation. Le renforcement du caoutchouc naturel par des particules de silice intéresse donc particulièrement les équipementiers de pneumatiques de poids lourds.

Dans ce contexte, l'étude s'inscrit dans le cadre global du réseau « RMNP-ELASTO » regroupant des universitaires (Ecole des mines de Paris, INSA Lyon, Centrale Lyon) et des industriels (Rhodia, Hutchinson, SNR roulements) et traitant des élastomères chargés pour applications industrielles sévères.

L'objectif de cette thèse est d'explorer l'influence de l'étendue de la zone de contact entre le caoutchouc naturel et la charge sur le comportement et la durée de vie en fatigue.

L'obtention de deux matériaux nous permettant d'étudier cette influence s'avère une étape critique de l'élaboration à cause des interactions possibles entre les différents ingrédients de la formulation.

Pour atteindre les objectifs de la thèse, il est nécessaire d'élaborer les deux mélanges de l'étude et de comprendre les interactions pendant l'élaboration. Ensuite, les liens entre microstructures et propriétés macroscopiques sont étudiés à travers une campagne d'essais portant sur le comportement et l'endurance des matériaux.

L'identification des propriétés mécaniques et des mécanismes d'endommagement et de renfort en fatigue permet enfin d'établir un critère fiable de prédiction de durée de vie.

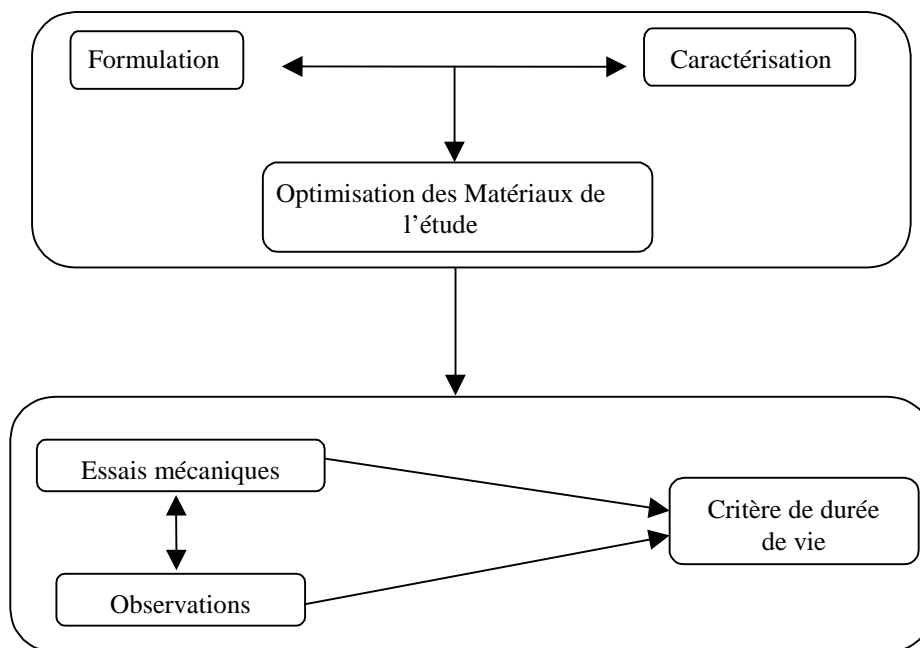
## Démarche scientifique

L'étude s'articule autour de deux matériaux de matrice en caoutchouc naturel et dont la charge diffère principalement par sa surface spécifique. Notre choix revient ainsi à explorer l'influence de la zone de contact charge / matrice sur le comportement mécanique et la durée de vie en fatigue. L'intérêt est particulièrement porté sur la compréhension des phénomènes intrinsèques à la formulation (état de réticulation, dispersion des charges, interactions charge / matrice ...).

En se fondant sur les résultats des essais mécaniques monotones et cycliques obtenus sur plusieurs types d'éprouvettes . L'identification de la loi de comportement est effectuée dans le but de calculer l'état de chargement local.

La caractérisation du comportement cyclique en fatigue ainsi que les observations microscopiques de l'état de la matière après amorçage de la fissure en fatigue permettent d'identifier enfin des paramètres pertinents capables de prédire la durée de vie.

La démarche suivie est illustrée dans le schéma suivant :



Ce travail couvre ainsi plusieurs domaines d'investigation :

- l'élaboration des matériaux, la caractérisation des mélanges ;
- les essais mécaniques de caractérisation monotone, les essais de fatigue ;
- les observations microscopiques des mécanismes de fissuration ;
- la modélisation du comportement et de la durée de vie (au moyen de la méthode des éléments finis par identification de paramètres mécaniques pertinents afin d'établir un critère de durée de vie).

Le mémoire décrivant cette étude s'appuie sur trois parties :

---

## Partie A : Elaboration et caractérisation des mélanges

---

Cette première partie décrit l'élaboration des matériaux de l'étude, elle contient quatre chapitres :

### Chapitre A.I : Le caoutchouc naturel

Le matériau est un élastomère de caoutchouc naturel. Ce chapitre décrit les propriétés intrinsèques au caoutchouc naturel

### Chapitre A.II : La silice

La charge de renfort est la silice. Ce chapitre expose d'abord les étapes de fabrication de la silice précipitée. L'intérêt est d'y présenter le travail de synthèse en amont pour fournir des silices de haute dispersibilité. Les propriétés physico-chimiques de la silice précipitée sont présentées à travers une description de sa structure, de son activité chimique et de sa dispersibilité. Enfin, une caractérisation de morphologie et de dispersibilité dans la gomme est spécialement réalisée sur les silices de l'étude.

### Chapitre A.III : Formulation du caoutchouc naturel chargé de silice

Ce chapitre décrit les ingrédients présents dans une formulation classique à base de caoutchouc naturel renforcé de silice. Il décrit le rôle joué par chaque ingrédient et établit les différentes interactions possibles entre eux lors de l'élaboration. L'incompatibilité chimique entre la surface des silices et les chaînes macromoléculaire du caoutchouc naturel impose l'utilisation d'un agent de couplage et de recouvrement ; le rôle de cet agent ainsi que son influence sur les propriétés des mélanges sont discutés.

### Chapitre A.IV : Matériaux de l'étude

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des deux matériaux de l'étude. Nous y exposons les différentes étapes de mélangeage et de vulcanisation. Une caractérisation des différents mélanges élaborés est réalisée par l'analyse de plusieurs aspects :

- les cinétiques de vulcanisation grâce aux essais de rhéométrie ;
- l'état de réticulation grâce aux essais de rhéométrie et aux essais de gonflement ;
- la composition des matériaux par les techniques de dispersion de longueur d'onde ;
- la dispersion des charges dans la gomme grâce aux techniques d'analyse d'image.

Cette caractérisation permet le choix de deux matériaux qui seront appelés **BI** et **BII**.

---

## **Partie B : Comportement mécanique**

---

La deuxième partie de ce travail expose l'étude du comportement du caoutchouc naturel chargé de silice, elle contient trois chapitres :

### Chapitre **B.I** : Le renforcement et l'adoucissement

Ce chapitre décrit les résultats des essais mécaniques réalisés sur les matériaux de l'étude **BI** et **BII**. Nous explorons d'abord l'influence de la charge de silice incorporée sur le comportement mécanique. Ensuite, l'interprétation des résultats des essais mécaniques permettent de comprendre les différents mécanismes qui régissent le comportement des matériaux. Cette analyse est effectuée pour comprendre la participation des charges de silice dans le renforcement et dans l'adoucissement des contraintes.

### Chapitre **B.II** : La cristallisation

Au moyen de la diffraction des rayons X, une étude comparative de la cristallisation des matériaux de l'étude est réalisée. Elle aboutit à l'identification de la maille cristalline, du seuil de cristallisation et du taux de cristallisation.

L'influence de la cristallisation sur le comportement mécanique des matériaux est enfin présentée.

### Chapitre **B.III** : Mécanismes d'endommagement

Ce chapitre porte sur les mécanismes d'endommagement se produisant localement dans le caoutchouc naturel chargé de silice soumis à une sollicitation monotone.

---

## **Partie C : Fatigue**

---

### Chapitre **C.I** : Moyens d'essais

Ce chapitre expose les moyens expérimentaux utilisés pour la réalisation des essais de fatigue. Nous y établissons une définition de la durée de vie.

### Chapitre **C.II** : Comportement en fatigue

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats de fatigue effectués sous chargement de traction, traction-compression et torsion. Ces résultats permettent une caractérisation du comportement lors d'un chargement de fatigue. Le dépouillement des courbes de fatigue permet enfin de mettre en évidence des paramètres mécaniques globaux pouvant gouverner la durée de vie.

### Chapitre C.III : Mécanismes d'endommagement en fatigue

Ce chapitre illustre les observations effectuées sur l'amorçage et la propagation des fissures. Il présente les hétérogénéités responsables de l'endommagement des matériaux en fatigue ainsi que les mécanismes correspondants à l'amorçage et la propagation.

### Chapitre C.IV : Modélisation du comportement

Ce chapitre propose une modélisation phénoménologique du comportement des matériaux. Cette modélisation est hyperélastique et incompressible. Elle permet d'établir la sensibilité des différents coefficients de la loi de comportement et d'en réduire le nombre pour la modélisation du comportement en fatigue.

### Chapitre C.V : Modélisation de la durée de vie

La modélisation de la durée de vie passe par la connaissance de l'état de déformations et de contraintes locales dans les matériaux. D'abord, une modélisation d'une loi de comportement unique en fatigue est proposée. Ensuite, un critère de prévision de durée de vie sous chargements de traction et de torsion est présenté. Sa validation est effectuée grâce aux orientations des fissures. L'influence de la charge de silice sur la durée de vie est enfin présentée à travers la comparaison des durées de vie des matériaux **BI** et **BII**.

---

## A.I. LE CAOUTCHOUC NATUREL

---

*Ce chapitre décrit les principales propriétés du caoutchouc naturel. Depuis sa découverte lors du 18<sup>ème</sup> siècle, les procédés d'élaboration n'ont cessé de se développer. Nous dressons dans ce premier chapitre les principales étapes liées à l'élaboration du caoutchouc naturel utilisé lors de notre étude, ainsi que les différents propriétés d'élasticité et de composition qui font la particularité de ce matériau.*

### Sommaire

---

<b>A.I. LE CAOUTCHOUC NATUREL.....</b>	<b>7</b>
A.I.1. Découverte d'une matière mythique .....	8
A.I.2. De l'arbre à la gomme .....	9
A.I.3. Contrôle qualité « Standard Malaysian Rubber » (SMR).....	11
A.I.4. Structure des chaînes .....	11
A.I.5. L'élasticité : une origine entropique.....	12
A.I.6. Un réseau tridimensionnel – Vulcanisation.....	14
A.I.7. Dégradation du caoutchouc naturel.....	14
A.I.7.1. Amorçage des fissures .....	14
A.I.7.2. Dégradation thermique .....	15
A.I.7.3. Oxydation .....	15
A.I.7.4. Dégradation par l'ozone .....	15
A.I.8. Le caoutchouc naturel de l'étude.....	15
A.I.9. Conclusion.....	15

---



### A.I.1. Découverte d'une matière mythique

Au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, la « figure de la Terre » n'était pas encore définie. Si Newton affirmait qu'elle était sphérique et aplatie aux pôles, pour Cassini elle était aplatie à l'équateur. L'Académie française des sciences ordonna donc deux expéditions, l'une vers le pôle Nord et l'autre au Pérou avec pour objectif de déterminer la longueur d'un arc de méridien. Le scientifique français Charles Marie de La Condamine (1701-1774) prit la tête de la mission au Pérou et relata son épopée dans son Journal intitulé, *Journal d'un voyage fait par ordre du roi à l'Equateur...* [La Condamine 1751]. C'est au cours de ce voyage (1735-1744), qu'il entreprit la descente du fleuve Amazone pour une mission géographique et découvrit l'*Hevea brasiliensis*, l'arbre à **caoutchouc**<sup>1</sup>. Il observa l'emploi de cette substance par les Indiens pour la fabrication de torches et autres utilisations (balles, bottes, etc) et s'enthousiasma pour ses extraordinaires propriétés : *l'élasticité* et *l'imperméabilité*. De retour en France, il fit part de ses observations, bientôt suivi par son contemporain François Fresneau (1703-1770), un ingénieur français du roi de Cayenne (Guyane), qui décrivit l'hévéa, pratiqua la saignée et étudia le latex. Le caoutchouc faisait son entrée sur la scène française.

Il s'ensuivit une longue histoire pleine de rebondissements présentée ici par ordre chronologique [IFOCA2000] :

- 1770 : fabrication des premières gommes à effacer en Grande-Bretagne (Priestley),
- 1819 : procédé de "mastication" pour plastifier le caoutchouc (Hancock),
- 1834 : bandages de roues en caoutchouc compact (Charles Diez),
- 1839 : mise au point de la vulcanisation par Charles Goodyear, multiplication des applications,
- 1870 : apparition des premiers préservatifs à base de latex,
- 1876 - 1877 : première transplantation de l'*Hevea brasiliensis* en Asie à Ceylan,
- 1888 : pneumatiques pour vélo (John B. Dunlop),
- 1892 : pneumatiques démontables pour vélo et auto (André et Edouard Michelin),
- 1909 : premier brevet pour la fabrication de caoutchouc synthétique en Allemagne (Fritz Hoffmann),
- 1940 : fabrication des caoutchoucs de silicone,
- 1946 : pneu radial (Michelin), qui va supplanter le pneu conventionnel à structure croisée,
- 1952 : début de la véritable ère industrielle des caoutchoucs "synthétiques",
- 1950 – 2000 : très forte croissance de la production automobile stimulant l'industrie du pneumatique et de la pièce technique en caoutchouc,
- Années 50 : apparition du premier élastomère thermoplastique de synthèse : le polyuréthane thermoplastique,
- 1963 : les caoutchoucs d'éthylène – propylène (EPM et EPDM),

<sup>1</sup> Caoutchouc, mot créé par La Condamine pour sa ressemblance phonétique avec le mot *cahutchu* qui signifie « arbre qui pleure » ou « larme de bois » en quechua (langue des Incas).

- 21<sup>e</sup> siècle : l'histoire extraordinaire du caoutchouc continue. Les volumes de matières premières utilisés n'ont jamais été aussi importants et les produits fabriqués, aussi sophistiqués.

L'utilisation du caoutchouc naturel reste aujourd'hui très présente dans l'industrie. Malgré l'apparition des élastomères synthétiques dans les années 1950, il est difficilement remplaçable pour certaines applications (pneumatiques avion ou poids lourd, support moteur,...). En 2003, la production annuelle de caoutchouc naturel est de 8 millions de tonnes contre 11 millions de tonnes pour le caoutchouc synthétique [Natuur2004]. La production du caoutchouc naturel garde un avantage déterminant par rapport au caoutchouc synthétique produit industriellement : elle participe pleinement à la réduction des gaz émis à effet de serre.

## A.I.2. De l'arbre à la gomme

Le caoutchouc naturel provient du latex extrait de l'hévéa par des saignées (*tapping*) quotidiennes profondes de l'écorce dans les canaux laticifères. Ce liquide blanc et laiteux coule ensuite avant coagulation pendant quelques heures. Les globules de *polyisoprène* sont en suspension avec une concentration égale à 36% dans une solution aqueuse comportant des protéines, des glucides, des résines et des sels **Tab A.1**.

Caoutchouc	36%
Protéines	1,5%
Glucides, résines, et sels	2,5%
Eau	60%

**Tab A.1** – Composition du latex indépendamment du lieu de plantation

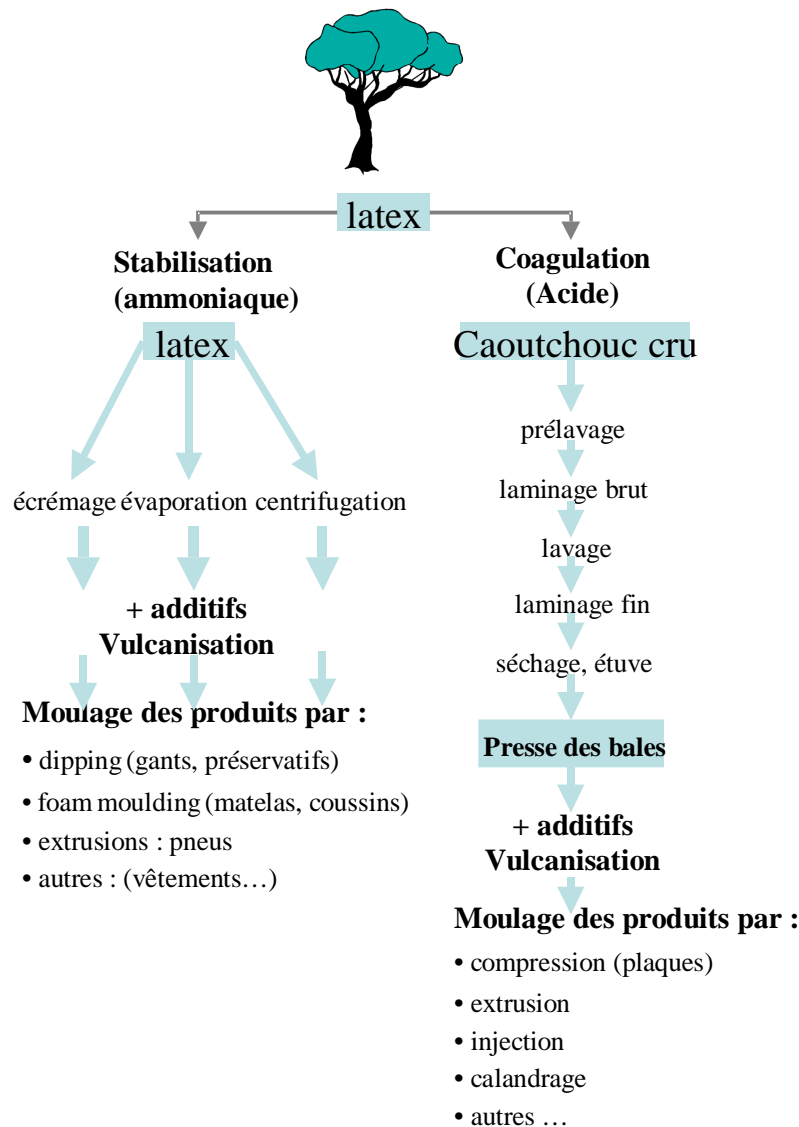
Deux procédés d'obtention du caoutchouc naturel à partir du latex demeurent les plus répandus [Natuur2004] [Kleemann1998]. Le choix du procédé dépend du type de produits fabriqués :

- par l'ajout de l'acide formique ou de l'acide acétique, les globules de caoutchouc coagulent et peuvent ainsi être extraites de la solution aqueuse, elles subissent ensuite un traitement spécifique avant d'être mises en forme (partie droite de la **Figure A.1**) ;
- d'autres produits (par exemple : les gants et les préservatifs) nécessitent que leurs moules soient plongés dans le latex. Par l'addition de l'ammoniaque, le latex est stabilisé dans son état liquide pour être traité avant le moulage (partie gauche de la **Figure A.1**).

Le caoutchouc naturel employé dans notre étude est obtenu par le premier procédé i). Un traitement spécifique est effectué pour arriver à sa mise en forme en bales. Le latex contenant 36% de caoutchouc est d'abord dilué à l'eau. Les impuretés issues de l'arbre telles que les éléments minéraux sont précipitées dans le réservoir de coagulation. Ensuite, elles peuvent facilement être éliminées par un écrémage à la surface.

Après l'ajout de l'acide formique ou de l'acide acétique en concentration de 0,5 % en rapport avec la masse du caoutchouc traité, le caoutchouc naturel coagulé est formé durant une nuit. Le coagulat est laminé et lavé plusieurs fois au moyen d'une chaîne de production comportant des cylindres de cisaillement en préparation de feuilles d'une épaisseur souhaitée d'environ

3 mm. Les feuilles sont ensuite séchées dans un fumoir pendant une semaine à une température supérieure à 60°C. L'odeur spéciale des feuilles fumées à nervures RSS (*Ribbed Smoked Sheet*) provient du bois et d'autres matériaux organiques utilisés pour le fumage comme la noix de coco. Les feuilles séchées sont enfin pressées en bales pour faciliter leur stockage et leur transport vers les pays manufacturiers.



**Figure A.1** – Le caoutchouc naturel : de l'arbre au produit fini.  
Les étapes d'élaboration selon le type de produit fabriqué

Il existe par ailleurs un nouveau mode d'élaboration [Natuur2004] du caoutchouc naturel à partir du latex qui permet la coagulation du caoutchouc par évaporation de l'eau. Par la suite, l'obtention du produit final nécessite des étapes de vulcanisation puis de mise en forme. Ces dernières sont décrites ultérieurement (*cf. A.I.6* et *Annexe An-I*) dans le manuscrit.

### A.I.3. Contrôle qualité « Standard Malaysian Rubber » (SMR)

La qualité du caoutchouc naturel dépend principalement des facteurs de saison, de lieu, de fréquence de saignée, du procédé (lavage, laminage...) et des conditions de stockage et de transport.

Différentes caractéristiques et propriétés sont mesurées pour définir un standard de production [MRPRA1984] [RAPRA1996]. En 1965, la Malaisie a introduit l'appellation SMR : « Standard Malaysian Rubber » pour différencier les différents grades des caoutchoucs produits. Le taux de cendres dues au fumage, le taux d'impuretés apparentées aux éléments minéraux, le pourcentage d'azotes, ... ainsi que des propriétés viscoélastiques et de couleur conditionnent l'indexation du SMR **Tab A.2**. On retient généralement une fraction volumique d'environ 2,5% de matière non caoutchoutique dont 0,08% d'impuretés.

Parameter	SMR CV50	SMR CV60	SMR L	SMR 5	SMR GP	SMR 10	SMR 10 CV	SMR 20	SMR 20CV
Dirt (max %)	0,02	0,02	0,02	0,05	0,08	0,08	0,08	0,16	0,16
Ash (max %)	0,50	0,50	0,50	0,60	0,75	0,75	0,75	1,00	1,00
Nitrogen (max %)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Vol. Matter (max %)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Wallace plasticity P0 (min)			35	30		30		30	
Plasticity Retention Index (min)	60	60	60	60	50	50	50	40	40
Lovibon Color : ind.value (max) range (max)			6,0 2,0						
Mooney Viscosity (ML 1+4, 100°C)	50 ± 5	60 ± 5			65		60		65
Color coding marker	black		Light green	Light green	blue	brown		red	

**Tab A.2** – Indexation des différents grades du caoutchouc naturel, [Natuur2004]

Durant le stockage et le transport, un durcissement du caoutchouc cru se produit [Natuur2004]. Les chaînes réticulent lentement entre elles à cause des réactions chimiques éventuelles entre les groupements hydrocarbonés présents dans les chaînes et les amino-acides présents dans les composants non caoutchoutiques, ceci peut être évité par l'ajout de composants hydroxylamines hydrochlorides [Natuur2004].

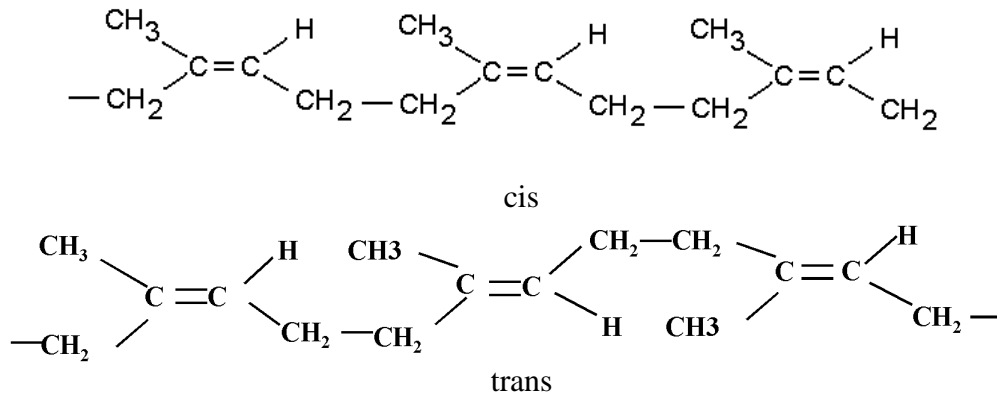
D'autres processus peuvent raidir le caoutchouc naturel durant une longue période de stockage à basse température : c'est la cristallisation (*cf. B.II*). Comme ce processus est réversible, on peut l'éviter en assurant une température minimale de 15°C durant le stockage ou le transport.

### A.I.4. Structure des chaînes

Dans le cas des métaux, la matière à l'état solide est décrite à partir d'arrangements atomiques bien précis. Ce n'est pas le cas pour le caoutchouc naturel qui présente à l'équilibre un grand nombre de conformations possibles **Figure A.2**.

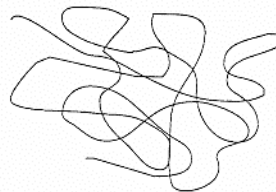
Une large gamme (99,9%) de caoutchouc naturel issu de l'hévéa est composée de polyisoprène linéaire cis1-4. Cette conformation en cis ne peut pas être atteinte par le caoutchouc synthétique. D'autres caoutchoucs tels que le Gutta percha peuvent adopter une

autre conformation en trans présentant ainsi des propriétés radicalement différentes de celle du caoutchouc de notre étude.



**Figure A.2** – Les conformations cis et trans.

Le caoutchouc naturel est formé de très longues chaînes macromoléculaires composées d'un nombre de monomères compris entre 3000 et 5000. La notion de la macromolécule telle qu'elle est introduite par l'Allemand Hermann Staudinger [Hermann1932] est définie comme étant un enchaînement de motifs simples et identiques appelés : monomères. Ils sont schématisés par une succession de segments carbonés. Les atomes constitutifs sont essentiellement le carbone et l'hydrogène. Dans certains polymères, d'autres atomes peuvent être présents (chlore, azote, oxygène, fluor) et conditionnent la forte cohésion atomique. L'élasticité caoutchoutique est liée directement à l'arrangement moléculaire et moins à la nature des atomes.



**Figure A.3** – Illustration d'une chaîne macromoléculaire en position de pelote statistique

L'assemblage des chaînes est aléatoire et désordonnée. Ceci justifie l'approche statistique pour décrire la position la plus probable de la macromolécule en *pelote* statistique **Figure A.3**. Cette structure amorphe est due à la flexibilité des chaînes. Pour une chaîne isolée, le maillon étant fixe, le suivant est libre de tourner dans un cône de révolution grâce à l'existence des liaisons « sigma » [Cantournet2002]. Cette rotation permise entre les groupements confère au caoutchouc naturel un grand nombre de conformations possibles. Cet état de conformations désordonnées et aléatoires est appelé état *amorphe* par opposition à l'état *crystallin*. On peut aussi introduire l'*entropie* comme paramètre qui régit le désordre dans le matériau.

### A.I.5. L'élasticité : une origine entropique

Il est nécessaire de faire un rappel de thermodynamique des milieux continus pour préciser les lois de comportement qui régissent la réponse mécanique des matériaux élastomères ainsi que l'origine de leur élasticité.

On considère un matériau qui occupe un domaine  $\omega$  de  $\Omega$  de frontière  $d\omega$ .  
Soit  $\psi$  son énergie interne, et  $\Psi$  l'énergie interne spécifique :

$$\Psi = \int_{\omega} \rho \psi dX$$

Selon le premier principe de la thermodynamique, formulé en configuration lagrangienne, on écrit :

$$\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial t} = \underline{\Pi} : \frac{\partial \underline{F}}{\partial t} + r_0 - \text{div}_x q_0, \forall M_0 \in \omega_0 \subset \Omega_0$$

Avec :

$\underline{\Pi}$  : le premier tenseur de Piola-Kirchoff,

$\underline{F}$  : le tenseur gradient de déformation,

$q_0$  : vecteur flux de chaleur reçue,

$r_0$  : densité de chaleur volumique fournie à  $\omega$ .

Soit  $S$  l'entropie du domaine et  $s$  son entropie spécifique :

$$S = \int_{\omega} \rho s dX$$

Le second principe de la thermodynamique s'exprime en configuration lagrangienne par :

$$\rho_0 \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div}_x \left( \frac{q_0}{T} \right) - \frac{r_0}{T} \geq 0 \quad \forall M_0 \in \omega_0 \subset \Omega_0$$

En combinant les deux expressions, on obtient :

$$\rho_0 \left( T \frac{\partial s}{\partial t} - \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) + \underline{\Pi} : \frac{\partial \underline{F}}{\partial t} - \frac{q_0}{T} \text{grad}_x T \geq 0, \forall M_0 \in \omega_0 \subset \Omega_0$$

Lors d'une transformation isotherme ( $T=T_0$ ) et réversible, cette expression devient :

$$\underline{\Pi} : \frac{\partial \underline{F}}{\partial t} = \rho_0 \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} - T \frac{\partial s}{\partial t} \right)$$

La déformation provient de deux origines :

- une contribution par le premier terme due à la variation de l'énergie interne et qui correspond aux phénomènes intramoléculaires ;
- une autre provient de la variation de l'entropie qui traduit les phénomènes intermoléculaires.

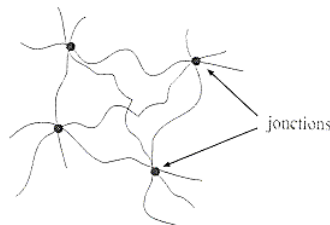
Dans le cas des élastomères, c'est la deuxième contribution qui est prépondérante [Flory1943]. Les chaînes, lors d'une déformation, voient leur conformation considérablement modifiée contrairement aux matériaux cristallins pour lesquels la variation des distances interatomiques traduit une variation de l'énergie interne.

La force de rappel élastique est due à la diminution de l'entropie qui traduit la diminution du nombre de conformations possibles.

## A.I.6. Un réseau tridimensionnel – Vulcanisation

Les grandes chaînes repliées s'enchevêtrent avec leurs voisines et sont très flexibles. Les chaînes macromoléculaires ne sont liées entre elles que par des liaisons secondaires de type Van der Waals d'énergie faible. Ainsi, lors d'une sollicitation mécanique, le caoutchouc naturel se comporte comme un fluide très visqueux.

Dans ce cadre, l'utilisation du caoutchouc naturel pour toutes les applications qu'on lui connaît n'aurait pas été possible sans la vulcanisation. Pour éviter l'écoulement des chaînes les unes par rapport aux autres, il a fallu attendre la découverte par Ch. Good Year (1839) du procédé de réticulation par le soufre appelé **vulcanisation**. Grâce à l'introduction du soufre à température élevée, des jonctions ou « nœuds de réticulation » **Figure A.4** sont créées entre les macromolécules. L'augmentation de la densité de réticulation réduit le fluage du caoutchouc initialement visqueux. Après polymérisation du système réticulant, les macromolécules forment un réseau tridimensionnel de chaînes reliées par des nœuds.



**Figure A.4** – Illustration de la création des nœuds de réticulation entre les chaînes macromoléculaires pelotonnées

Soumis à une force mécanique, les tronçons des chaînes macromoléculaires d'un élastomère peuvent glisser les uns sur les autres et, s'ils sont repliés sur eux-mêmes, peuvent se contracter ou s'allonger de manière élastique. Les chaînes, proprement dites sont maintenues en place grâce à leurs liaisons de réticulation. Dès que la force extérieure est supprimée, les chaînes reprennent leur position initiale pelotonnée.

Le caoutchouc naturel vulcanisé est un matériau initialement amorphe, élastique, souple et hautement déformable. L'état amorphe n'est pas définitif. Nous verrons (*cf. B.II*) qu'il y a germination de cristallites soit à partir d'un certain seuil d'élongation, soit à basse température. La cristallisation induite par la déformation disparaît ensuite au retour à l'état initial [Trabelsi2002].

## A.I.7. Dégradation du caoutchouc naturel

La dégradation du caoutchouc naturel peut provenir de plusieurs types de phénomènes :

### A.I.7.1. Amorçage des fissures

Un des plus grands facteurs du déclenchement des fissures dans le caoutchouc naturel sont les hétérogénéités du champ de contraintes au voisinage des défauts présents dans le matériau.

Comme le caoutchouc naturel est mélangé à un certain nombre d'ingrédients, une mauvaise dispersion des charges renforçantes, la présence d'impuretés dans le caoutchouc naturel ou encore une contamination par des éléments étrangers lors des procédés de mélangeage et de manipulation peuvent être très nocives à l'endurance des composants à matrice caoutchoutique. Nous accorderons lors de cette étude, un intérêt particulier à ce type de

dégradation du caoutchouc naturel. Le chapitre **B.III** traite d'abord l'endommagement sous sollicitation monotone. Ensuite, le chapitre **C.III** est consacré à l'observation des mécanismes d'amorçage et de propagation des fissures sous chargement de fatigue.

#### **A.I.7.2. Dégradation thermique**

La rupture des macromolécules du caoutchouc naturel se produit quand une énergie thermique est activée et devient supérieure à l'énergie de liaison chimique. La rupture des macromolécules est atteinte à cause de la combinaison de l'oxygène et de la chaleur.

Ainsi, un autre type de dégradation à cause de la chaleur peut se produire. Si toute la quantité de soufre nécessaire à la vulcanisation n'est pas consommée, la réaction de réticulation se produit pendant l'échauffement des pièces en application. Ce qui cause une dégradation des propriétés mécaniques [Agarwal2005].

#### **A.I.7.3. Oxydation**

Si l'oxygène est présent au voisinage des sites où la rupture de chaînes est survenue, il réagit avec les radicaux libres des chaînes et produit des radicaux péroxydes [Lake1965] [MUKAI2000]. Cette réaction se propage aux chaînes voisines et se traduit par une dégradation du caoutchouc naturel.

La structure chimique du caoutchouc naturel comportant des liaisons non saturées et faibles (telles que C-H) est propice à l'oxydation qui s'y produit plus facilement que dans les polymères en général.

#### **A.I.7.4. Dégradation par l'ozone**

L'ozone attaque le caoutchouc naturel et provoque la rupture par clivage des doubles liaisons C=C [Lake1964] [Lake1995]. En comparaison avec la propagation lente de la dégradation due à l'oxygène, la dégradation par l'ozone se produit rapidement et forme des craquelures macroscopiques visibles à la surface des pièces [MUKAI2000].

### **A.I.8. Le caoutchouc naturel de l'étude**

Dans le cadre de cette étude, le caoutchouc naturel est de grade SMR10 fourni en bales. Ses caractéristiques sont déjà données **Tab A.2**. Le taux d'impuretés mesuré par le fournisseur est égal à 0,08%. Nous vérifierons la composition de ces impuretés (*cf. A.IV.3.3.b*).

### **A.I.9. Conclusion**

*Ce premier chapitre décrit les étapes d'élaboration du caoutchouc naturel. Le caoutchouc naturel de l'étude est obtenu après coagulation, séchage et mise en forme sous formes de bales. Il faut retenir que le taux d'impuretés qu'il comporte est de 0,08%. L'élasticité et les grandes déformations qu'il peut subir sont liées à la nature de ses chaînes macromoléculaires, à leur état de conformation, et à leur réticulation par le soufre (vulcanisation). Enfin, les phénomènes menant à la dégradation du NR peuvent être d'origines mécanique, thermique ou chimique.*



---

## A.II. LA SILICE

---

*Ce chapitre décrit les principales propriétés de la silice. La silice est présente sous différentes formes dans la nature, nous établissons tout d'abord une description des différentes silices utilisées dans l'industrie. Ensuite, notre intérêt est porté particulièrement vers la silice synthétique précipitée utilisée dans pour le renforcement des élastomères. Nous présentons son mode de synthèse ainsi que les principales propriétés morphologiques et chimiques qui en font un candidat sérieux pour remplacer les noirs de carbone afin de renforcer les élastomères.*

*Nous dressons enfin une caractérisation des deux silices choisies pour être incorporées dans les mélanges. Ces deux silices se différencient principalement par leur surface spécifique. La caractérisation consiste à présenter leur aptitude à se disperser dans les élastomères, les différents échelles qui constituent leur structure et leur composition chimique.*

### Sommaire

---

<b>A.II. LA SILICE .....</b>	<b>16</b>
A.II.1. Les différentes formes .....	17
A.II.2. La silice naturelle .....	17
A.II.3. Les silices de synthèse et leurs applications .....	17
A.II.4. La silice précipitée dans les pneumatiques.....	18
A.II.4.1. Enjeux .....	18
A.II.4.2. Procédé de synthèse de la silice « Highly Dispersible Silica » (HDS).....	19
A.II.4.3. Principales propriétés de la silice précipitée .....	20
A.II.4.3.a La structure .....	20
A.II.4.3.b L'activité chimique .....	21
A.II.4.3.c La dispersibilité (analyse de désagglomération sous ultrasons en milieu aqueux).....	22
A.II.5. Les silices de l'étude .....	23
A.II.5.1. Caractéristiques issues de la synthèse .....	23
A.II.5.2. Analyse morphologique .....	24
A.II.5.3. Analyse élémentaire – Composition.....	27
A.II.6. Conclusion.....	27

---

### **A.II.1. Les différentes formes**

La silice est très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre. La silice, sous toutes ses formes, propose de nombreuses propriétés (granulométrie, absorption d'humidité, température de fusion très élevée environ 1700°C, viscosité, dureté ...), lesquels la destinent à des applications industrielles très diverses. Qu'elle soit sous forme cristalline ou amorphe, sublimée ou colloïdale, poreuse ou gel, la silice se retrouve dans une très large gamme de produits traditionnels ou plus de haute technologie : caoutchouc, agroalimentaire, dentifrice, papier, peinture, médicaments, batteries, microélectronique. Le milieu industriel classe ces différentes silices par leur mode d'élaboration dictant le type d'application.

### **A.II.2. La silice naturelle**

A l'état naturel, elle se présente sous une forme cristalline (quartz, cristobalite, tridymite) ou semi-cristalline (diatomées). Elle est issue de la roche d'origine animale formée par sédimentation de carapaces d'organismes variés, minérale (sable, silex...) ou autres (silicates ou aluminosilicates, pyroxènes et amphiboles, micas, zéolites, kaolinite, talc...). Les premières industries consommatrices de silice naturelle sont celles de la verrerie pour son aptitude à la vitrification et au renfort des verres et des émaux. D'autres domaines de l'industrie l'utilisent : la fonderie pour la fabrication des moules de fours, l'électrometallurgie pour la fabrication des ferro-alliages. Dans le bâtiment, elle est utilisée comme charge minérale dans les enduits, les mortiers, les bétons, ou encore les peintures. Dans l'industrie céramique, elle est utilisée comme agent dégraissant ou encore comme agent de filtration dans les industries alimentaires (sucrieries, huile, bière, vin, eau...).

### **A.II.3. Les silices de synthèse et leurs applications**

Les silices de synthèse sont obtenues principalement par deux grandes voies :

- les silices précipitées et les sols de silice par voie humide ;
- les silices thermiques ou de pyrogénéation par voie sèche.

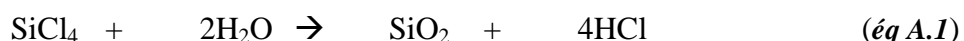
La précipitation a lieu en milieu aqueux (silices précipités, gels de silice, sols de silice, verres de silice, silicoaluminates, silicate de magnésium) ou en milieu alcoolique (aérogel, silices sphériques).

Le procédé d'élaboration conditionne le type d'utilisation industrielle :

- la silice précipitée est utilisée en grande partie dans les élastomères pour le renforcement, la stabilité et l'adhérence des pneumatiques. Elle est aussi utilisée dans les dentifrices pour son pouvoir polissant et pour régler la rhéologie des pâtes. Dans l'agroalimentaire, elle participe à la stabilisation des aliments animaliers ;
- le gel de silice est très hydrophile (capable d'absorber 40% de son poids en humidité). Il répond beaucoup plus rapidement à l'humidité relative que le bois, les textiles ou le papier. Élément inerte, il est utilisé comme déshydratant (électronique, agroalimentaire) et comme isolant ;

- les sols de silice (silice colloïdale) sont utilisés pour le moulage des céramiques pour traiter des textiles, ou encore comme charges dans les peintures pour leurs propriétés rhéologiques ;
- Le verre de silice est utilisé dans les composants optiques (fibres optiques, écrans de protection) et dans l'industrie des semi-conducteurs et des lasers ;
- La silice pyrogénée propose des surfaces très actives. De haute pureté, elle est utilisée dans le renforcement des silicones. En tant qu'additif, elle améliore la résistance à la traction, la rigidité, la couleur, l'opacité et la brillance.

Les silices pyrogénées sont obtenues par réduction à très haute température (à 1000 °C) du tétrachlorure de silicium (*éq. A.1*), puis oxydation du silicium de silice, l'équation chimique est la suivante :



L'intérêt de ce type de procédé est de fournir une gamme de silices disposant de surfaces spécifiques<sup>2</sup> pouvant atteindre jusqu'à 400 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique de la silice étant la surface disponible pour être mise en contact avec l'élastomère.

En effet, la concentration en tétrachlorure de silicium, la température de fusion, le temps de passage des germes de SiO<sub>2</sub> déterminent ses caractéristiques (tailles des particules élémentaires, surface spécifique et agglomération secondaires).

En outre, les silices pyrogénées présentent une bonne dispersibilité dans les matrices silicones mais restent difficiles à manipuler lors du mélangeage avec le caoutchouc naturel ou synthétique car elles sont très volatiles. Par ailleurs, leur prix de revient reste relativement élevé (4,5 dollars par kilo en moyenne).

## A.II.4. La silice précipitée dans les pneumatiques

### A.II.4.1. Enjeux

Les silices utilisées dans cette étude sont des silices de précipitation obtenues en milieu aqueux. La silice précipitée devient intéressante pour les applications élastomères dans les années 1980 quand le bénéfice du traitement de sa surface par le silane (*cf. A.III.4*) est reconnu.

Contrairement aux noirs de carbones (charges traditionnelles pour le renforcement des élastomères) pour lesquels les interactions avec la matrice sont spontanées, la silice nécessite l'emploi d'un agent de **couplage** et de **recouvrement**. L'emploi du silane résout le problème de l'incompatibilité des silanols présents à la surface de la silice avec les chaînes hydrocarbonées de l'élastomère. Une fois couplée à l'élastomère et grâce à une morphologie présentant une grande surface spécifique, le renforcement des propriétés (allongement à rupture, module à l'origine, ...) est opérant. La silice précipitée se positionne ainsi comme le principal remplaçant des charges de noirs de carbone, voire mieux pour certaines applications. En 1992, Michelin met au point un pneu appelé « pneu vert » destiné aux voitures de tourisme dont la bande de roulement est chargée de silice précipitée, la silice permet d'améliorer les propriétés de ce pneu diminuant sa résistance au roulement tout en augmentant son adhérence sur sol mouillé, sur neige ou sur glace [Michelin].

---

<sup>2</sup> Cette notion est présentée de manière plus approfondie (*cf. A.II.4.3.a*)

Les performances souhaitées dans la bande de roulement des pneus sont les suivantes :

- réduction de l'échauffement interne ;
- résistance à l'usure ;
- résistance au déchirement ;
- faible résistance au roulement, diminution de la consommation ;
- tenue de route, adhérence.

Une contrainte supplémentaire d'utilisation est imposée. Lors de la mise en œuvre, les silices doivent être manipulables, non poussiérantes et ne doivent pas accroître la viscosité du mélange pendant le malaxage pour éviter les augmentations précoces de la température.

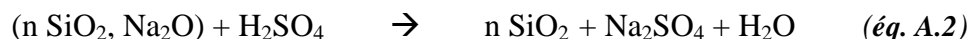
Afin que ces propriétés soient optimales, la silice doit être nano-renforçante. Les interactions charge / matrice sont dictées par les étapes de mélangeage, par le temps de stockage et par la mise en forme. La maîtrise des quantités des agents opérants dans les différents processus amenant au produit fini est de rigueur. En amont de ces opérations d'élaboration de l'élastomère chargé, le procédé de synthèse de la silice précipitée joue également un rôle déterminant.

#### **A.II.4.2. Procédé de synthèse de la silice « Highly Dispersible Silica » (HDS)**

Les silices précipitées de cette étude ont été inventées par la société Rhodia au début des années 1990 [Bomal1996]. Rhodia a mis au point ces silices « de nouvelle génération » qui améliorent les performances des pneumatiques. Elles ont permis, de par leur bonne dispersibilité, le développement du pneu vert à base de matrice SBR [Michelin].

Les silices précipitées sont préparées par un procédé de précipitation en milieu aqueux *Figure A.5*. Elles sont obtenues par l'action d'un acide, le plus souvent l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sur une solution de silicate de sodium. Cette réaction chimique (*éq. A.2*) a lieu dans un réacteur agité. Le silicate de sodium est souvent préparé en amont par fusion alcaline du sable naturel à 1400°C à l'aide du carbonate de sodium. On obtient une silice hydratée amorphe. Son caractère amorphe est important pour se prémunir des dangers de toxicité et de silicose produits par des silices présentant une morphologie cristalline.

Le sulfate de sodium est éliminé lors des étapes de lavage et de filtration *Figure A.5*. La silice est ensuite séchée et mise en forme pour lui conférer la forme d'utilisation souhaitée (granulés, poudre, microperles).



Le séchage par atomisation constitue une étape primordiale qui conduit à la morphologie des poudres en microperles. Les microperles telles que nous les décrivons (*cf. A.II.5.2*), disposent d'une taille régulière, ce qui les rend manipulables et moins volatiles facilitant ainsi la mise en œuvre.

La technique de séchage conditionne également le non effondrement des agrégats de silice. Cette étape contribue à la dispersibilité des silices [Bomal1996].

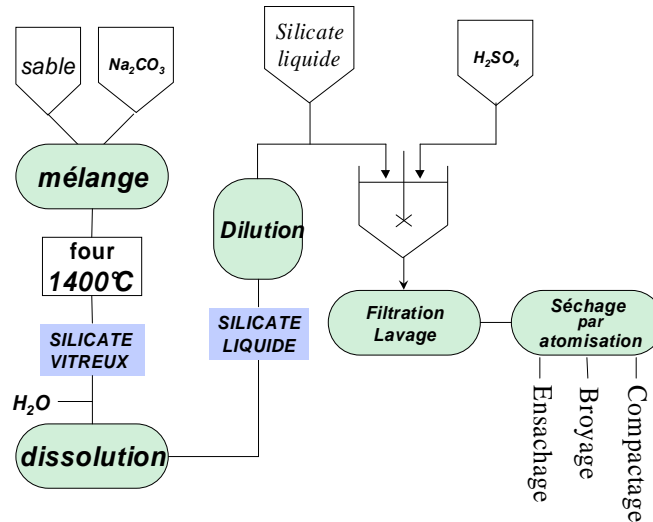


Figure A.5 – Procédé de synthèse de la silice précipitée HDS

### A.II.4.3. Principales propriétés de la silice précipitée

#### A.II.4.3.a La structure

Ce facteur est représentatif de la manière dont les particules élémentaires (quelques nanomètres) sont liées les unes aux autres **Figure A.6**. Premièrement, une structure primaire, et indestructible : celle de l'**agrégat** (30 à 500 nm). Ensuite, d'autres phénomènes d'attraction de nature physique (Van Der Waals) sont possibles entre les agrégats primaires pour former ce qu'on appelle des **agglomérats** (0,5  $\mu\text{m}$  à plusieurs  $\mu\text{m}$ ). Le rôle du malaxage lors de l'élaboration des mélanges est de rompre les agglomérats pour obtenir un état de dispersion ultime à l'échelle de l'agrégat pour que la charge soit renforçante.

Les silices peuvent être considérées comme des objets fractals, il en résulte une certaine porosité. Toute la surface ne sera donc pas accessible par n'importe quelle molécule, il pourra même y avoir des pores internes complètement inaccessibles [Wagner1997].

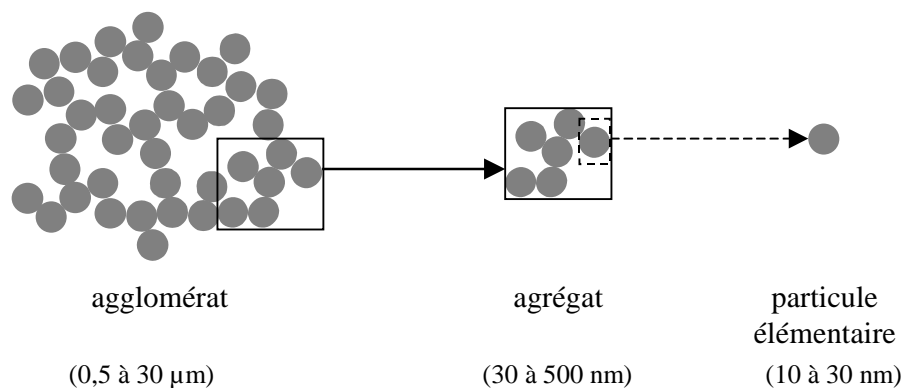


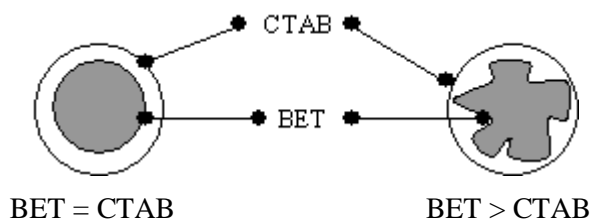
Figure A.6 – Les sous-échelles de la poudre de silice, de la particule élémentaire à l'agglomérat

Pour caractériser cette structure particulière, on fait appel aux techniques de microscopie électronique à balayage ou à transmission limitées à la visualisation. Les techniques d'adsorption, en phase gazeuse ou liquide, permettent d'accéder directement à la porosité.

On définit la **surface spécifique** de la silice comme étant la surface disponible pour être mise en contact avec l'élastomère. Pour la mesurer, la méthode la plus utilisée est celle de l'adsorption en phase gazeuse de l'azote à la température de 77 K appelée : BET (Brunauer Emmet Teller) [Brunauer1938]. Une autre méthode d'adsorption en phase liquide appelée CTAB (Bromure de TriméthylCéthylAmmonium) permet en comparaison avec la mesure BET de détecter d'éventuels pores **Figure A.7**.

La méthode de calcul CTAB suppose que la surface de la silice est sphérique, la valeur obtenue est inférieure ou égale à celle mesurée par la méthode BET à cause du caractère fractal de la surface de charge. La différence constatée entre les deux mesures rend compte de la microporosité de la charge :

Si  $BET = CTAB$  alors la silice est non micro-poreuse,  
Si  $BET > CTAB$  alors la silice est micro-poreuse.



**Figure A.7** – Les surfaces mesurées par les deux tests BET et CTAB pour deux morphologies

Notons que si la surface spécifique doit être nécessairement élevée pour qu'une charge soit renforçante, ce n'est pas une condition suffisante. En effet, les silices pyrogénées de surface spécifique pouvant atteindre 400 m<sup>2</sup>/gramme sont considérées moins renforçantes que les noirs de carbone de surface spécifique de quelques m<sup>2</sup>/gramme à 150 m<sup>2</sup>/gramme [Leblanc2001]. Le renforcement au sens des propriétés mécaniques doit être lié à d'autres phénomènes régissant les interactions charge / matrice et les interactions charge / charge.

#### A.II.4.3.b L'activité chimique

Ce facteur est lié à la présence des groupements chimiques à la surface de charge. Dans le cas des noirs de carbone, il peut se former des liaisons de type covalent entre les radicaux libres résultant des scissions de chaînes pendant le malaxage et les charges, mais ceci ne concerne généralement que les noirs de carbone qui sont accepteurs de radicaux libres.

Les silices ne présentent aucune compatibilité avec les chaînes hydrocarbonées du caoutchouc naturel à cause de la présence de silanols à leur surface **Figure A.8**. Pour cette raison, un agent de couplage est employé. En revanche, les silanols sont très actifs quand il s'agit d'interactions silice / silice. Les silanols sont à l'origine des agglomérations des agrégats de silice et sont néfastes pour une bonne dispersion de la charge. Un agent de recouvrement de la surface de la silice est également nécessaire. Ces différents aspects sont traités en détail (**cf. A.III.4.1**).

Divers types de silanols, caractérisés par des réactivités différentes, peuvent être présents à la surface de la silice.

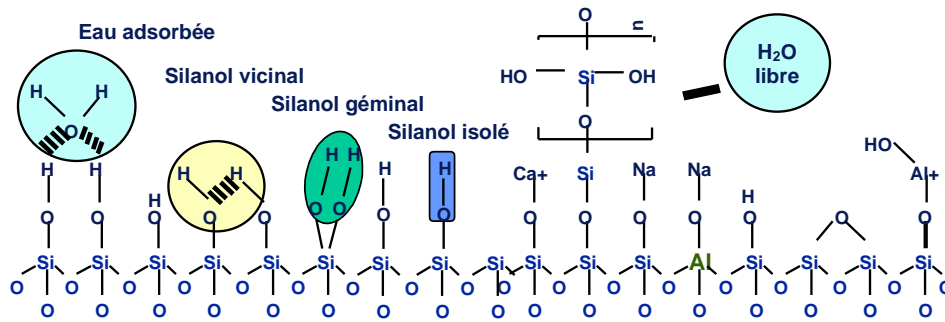


Figure A.8 – Illustration de l'état superficiel de la silice

Les silanols peuvent être simples ou isolés, ou encore des silanols géminaux composés de deux silanols voisins pas encore associés pour former des silanols vicinaux **Figure A.8**. Les silanols vicinaux sont liés par des liaisons hydrogène et sont moins réactifs que les autres formes de silanols car ils peuvent former des liaisons siloxanes [Ou Yu1994]. Il existe également des filaments siliciques plus ou moins longs terminés par des silanols triples. Le nombre de silanols superficiels dépend non seulement du nombre d'atomes de silicium mais également du nombre de groupements hydroxyles OH susceptibles d'être portés par l'atome de silice [Peri1968], la teneur en OH superficiels peut varier de 4,6 à 7,9 OH/nm<sup>2</sup>.

La surface complexe de la silice est à l'origine de sa réactivité pour l'adsorption d'eau et pour l'agglomération ; la silice peut comporter jusqu'à 6% de son poids en eau formée par une liaison hydrogène entre les silanols.

#### A.II.4.3.c La dispersibilité (analyse de désagglomération sous ultrasons en milieu aqueux)

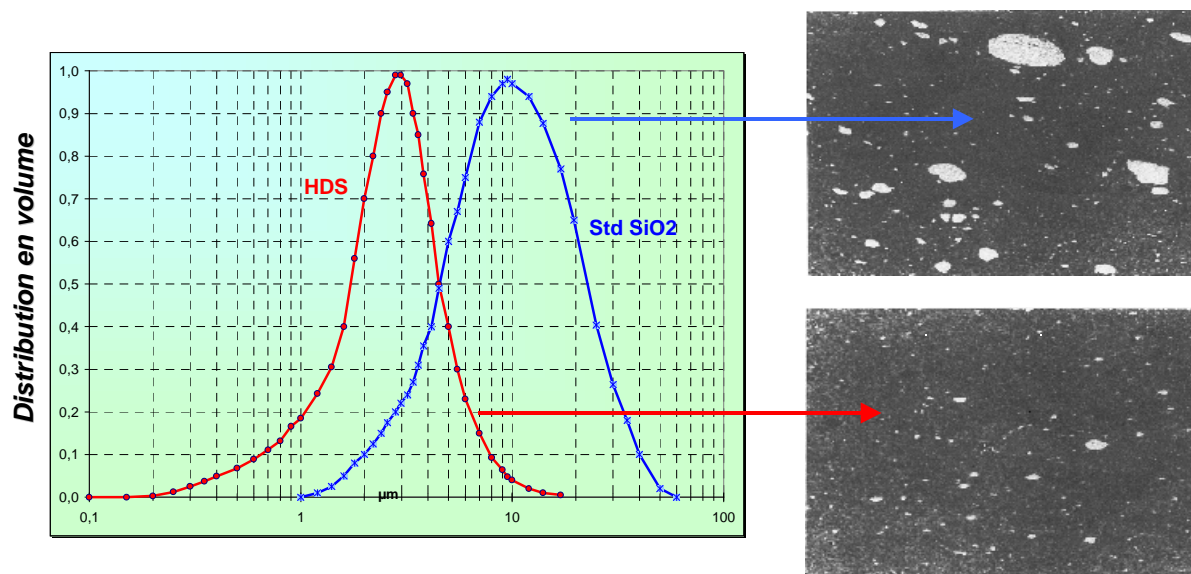
L'aptitude des agglomérats à se disperser caractérise la dispersibilité de la silice. Pour caractériser la dispersibilité de la silice avant son incorporation dans la gomme, un test consiste à suivre l'évolution de la taille des agglomérats de silice en suspension dans l'eau et soumis à des ultrasons de puissance contrôlée. Le traitement ultrasons génère, dans le cas des silices dispersibles, des tailles de dispersion allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. A l'aide d'un granulomètre laser, la répartition granulométrique est mesurée. On en extrait le diamètre moyen  $D_{50}$ . La technique granulométrique est limitée à un comptage d'objets de diamètres supérieur à 0,1  $\mu\text{m}$ . Les entités très fines de diamètre inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$  ne sont pas détectées par le granulomètre. Pour évaluer leur quantité, le volume de suspension introduit est ajusté de telle manière à avoir une concentration optique proche de 0,2.

Le facteur de désagglomération  $F_d$  peut être déduit par la formule (**éq. A.3**) [Bomal1996] :

$$F_d = \frac{10 \cdot \text{volume de suspension introduite}}{\text{concentration optique}} \quad (\text{éq. A.3})$$

[Bomal1998] [Lapra1999] relie, **Figure A.9**, la mesure du diamètre moyen  $D_{50}$  obtenue sur deux silices plongées en milieu aqueux à leur état de dispersibilité dans une gomme synthétique SBR.

La silice HDS présentant un diamètre moyen  $D_{50}$  égale à 2,5  $\mu\text{m}$  se démarque nettement de la silice standard pour laquelle  $D_{50}$  est égal à 9,4  $\mu\text{m}$ . Les observations microscopiques effectuées pour caractériser l'état de dispersion des deux silices dans le SBR montrent l'intérêt de la mesure du diamètre moyen  $D_{50}$  pour prédire la dispersibilité de la silice.



**Figure A.9** – Lien entre la mesure du diamètre moyen  $D_{50}$  et l'état de dispersion de la silice dans le SBR. Comparaison entre l'état de dispersion d'une silice HDS et celui d'une silice précipitée standard. Influence du diamètre moyen  $D_{50}$  [Bomal2005]

## A.II.5. Les silices de l'étude

### A.II.5.1. Caractéristiques issues de la synthèse

Dans cette partie, nous présentons les deux silices que nous avons utilisées. Ce sont des silices précipitées HDS fournies par la société Rhodia. Elles sont sélectionnées principalement pour leur surface spécifique. Une surface de 113  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la silice **I** et de 189  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la silice **II**. Les principales caractéristiques mesurées à l'issue de leur synthèse sont données **Tab A.3** :

	<b>I</b>	<b>II</b>
PH	6,60	6,10
Sulfates(%)	1,10	0,90
Humidité (%)	5,60	5,60
Perte au feu à 1000°C	9,30	8,80
<b>BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>113,0</b>	<b>189,0</b>
<b>CTAB (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>110,0</b>	<b>189,0</b>
$F_d$	7,90	6,20
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	2,54	6,30

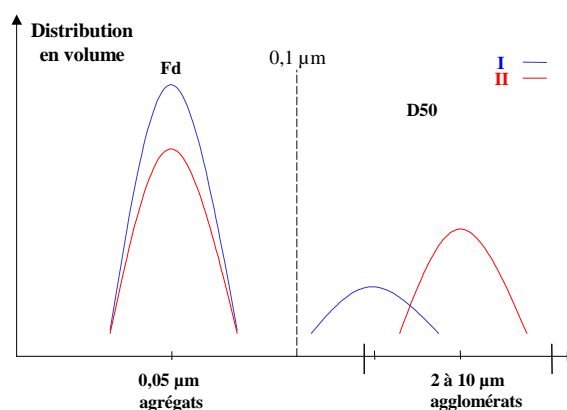
**Tab A.3** – Caractéristiques des silices **I** et **II**



Les surfaces spécifiques sont mesurées à partir de deux tests d'adsorption BET et CTAB (*cf. A.II.4.3.a*). La comparaison des mesures obtenues par les deux tests d'adsorption rend compte de la microporosité éventuelle de la particule élémentaire de silice. Les valeurs mesurées étant très proches, les particules élémentaires des silices I et II ne présentent pas de microporosité. Les deux silices comportent 5,6 % d'humidité, cette eau apportée par la silice sert pendant la silanisation (*cf. A.III.4.2*).

Les deux paramètres  $F_d$  et  $D_{50}$  sont mesurés à partir d'analyses gravimétriques sur les deux silices en suspension dans un milieu aqueux. Si l'on considère les résultats de [Bomal1998] et de [Lapra1999] présentés ci dessus (*cf. A.II.4.3.c*), les mesures sur les silices de notre étude semblent prédire que les charges de silice I présenteront une meilleure dispersibilité que les charges de silice II. Ceci dans le cas où elles sont introduites dans une gomme synthétique. La silice I possède une proportion volumique de particules de taille inférieure à  $0,1 \mu\text{m}$  (représentative de l'échelle de l'agrégat), cette proportion est supérieure à celle de la silice II. De plus le diamètre moyen  $D_{50}$  (représentatif de l'échelle des agglomérats) est inférieur à celui de la silice II comme l'on le schématise dans la *Figure A.10*.

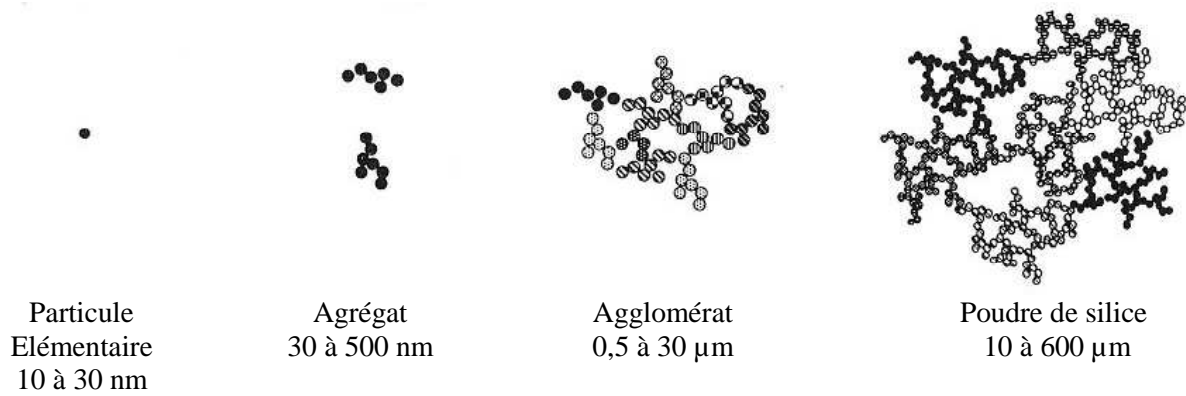
Il est important de souligner que les interactions des charges de silice avec l'ensemble des ingrédients (*cf. A.III.4.3, A.IV.2.2, A.IV.2.3*) ainsi que les étapes du procédé d'élaboration (*cf. A.IV.1.2 et Annexe An-I*) conditionnent également l'état de dispersion de charges dans la gomme. Pour cette raison, nous vérifierons par les observations microscopiques l'état de dispersion après mélangeage et réticulation dans le caoutchouc naturel. (*cf. A.IV.3*).



*Figure A.10* – Illustration des paramètres de désagglomération des silices I et II

### A.II.5.2. Analyse morphologique

Nous rappelons que la poudre de silice avant le mélangeage à la gomme, schématisée *Figure A.II*, est composée d'agglomérats formés à partir des attractions physiques entre les agrégats, de structure primaire, résultant de la fusion des particules élémentaires de silice.



**Figure A.11** – Les différentes sous-échelles de la poudre de silice

L'observation de la structure des deux silices est réalisée au moyen du microscope électronique à balayage MEB. Les silices sont disposées sur un scotch et métallisées par un dépôt d'une couche d'or palladium de 2,5 nm. Le MEB à émission de champ « Gémini » disponible au centre des matériaux nous permet d'atteindre des grossissements importants allant jusqu'à (x 100000) nécessaires pour visualiser la silice à l'échelle des agrégats avec une résolution acceptable.

Les poudres de silice **I** présentent une plage de taille très étendue **Figure A.12.a**, le plus petit diamètre de poudre mesuré peut atteindre une dizaine de microns quand le plus grand diamètre peut atteindre 560 µm. Ce qui explique par ailleurs l'écoulement macroscopique observé en flocons quand on manipule cette silice. La **Figure A.12.b** illustre la structure d'un agglomérat d'une taille de 20 µm. Par ailleurs, nous relevons visuellement **Figure A.12.c** un plus petit diamètre de particule élémentaire égal à 27 nm.

Des observations identiques sont réalisées sur les poudres de silice **II**. La silice **II** présente une morphologie plus régulière (de 200 à 300 µm) **Figure A.12.d**. Ce qui explique son écoulement macroscopique plus fluide. Enfin, plus petite taille de particule élémentaire détectée est de 20 nm **Figure A.12.f**.

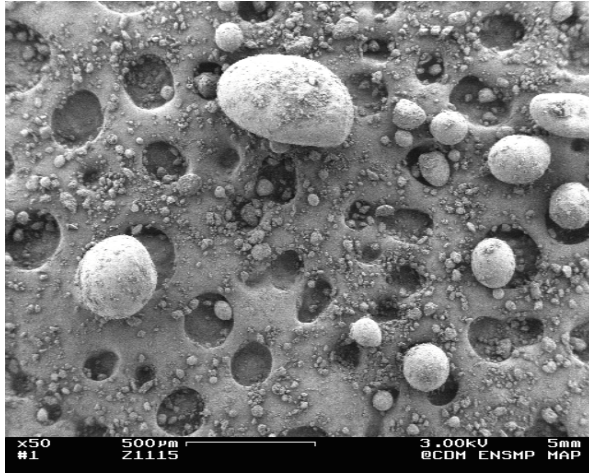
Le calcul du diamètre  $\phi$  de la particule élémentaire de silice est possible en fonction de la surface spécifique  $S_{spé}$  et de la masse volumique de la silice  $\rho$  ( $= 2000 \text{ kg/m}^3$ ) par la relation [Bomal1998], cette formule suppose que les particules élémentaires sont sphériques :

$$\phi = \frac{6}{\rho \cdot S_{spé}} = \begin{cases} = 26 \text{ nm} & \text{pour la silice I} \\ = 15 \text{ nm} & \text{pour la silice II} \end{cases}$$

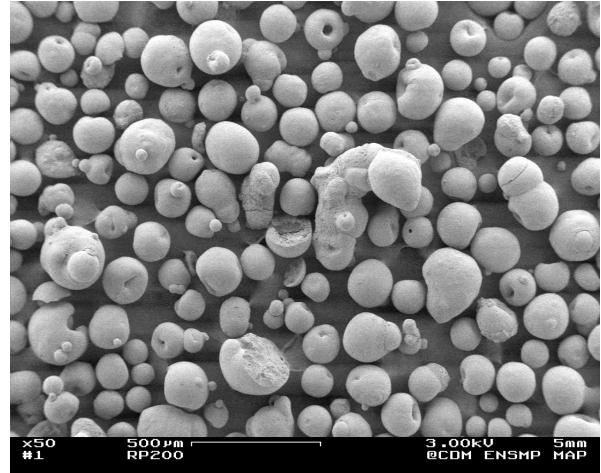
Les tailles mesurées par le MEB sont proches de ces valeurs. Mais, ces valeurs surestiment la taille réelle des particules élémentaires de silice. En réalité, le mode de synthèse employé pour la fabrication des deux silices fournit des particules élémentaires interpénétrantes pour la consolidation des agrégats.

Par ailleurs, dans la silice **I**, les agrégats se présentent sous forme d'amas **Figure A.12.c** alors que l'empilement des agrégats de silice **II** présente une structure plus homogène avec des agrégats de morphologie similaire **Figure A.12.f**. En effet, les particules élémentaires de la silice **II** disposent d'une plus grande surface spécifique que la silice **I**, ceci produit des tailles de particules élémentaires de silice plus petites pour la silice **II**. Ainsi, pour le même procédé de synthèse employé fournissant un même nombre de particules élémentaires dans chaque agrégat, les agrégats de la silice **II** sont plus petits.

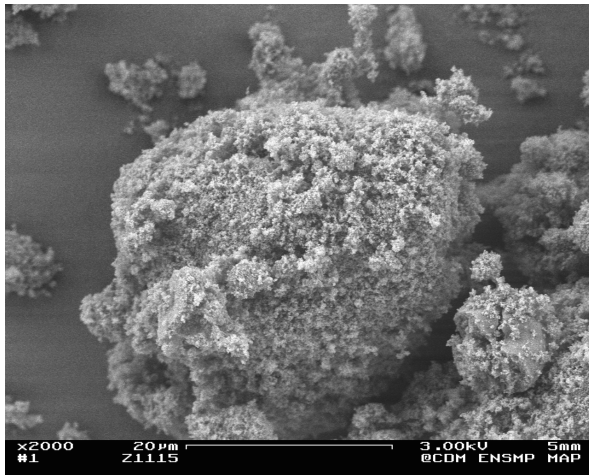
Nous verrons l'incidence de la différence de la morphologie entre les silices **I** et **II** sur la dispersion des agrégats dans le caoutchouc naturel (*cf.* A.IV.3.2).



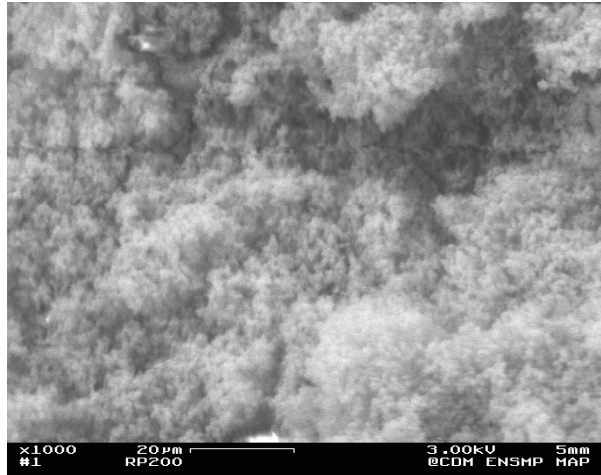
*Figure A.12.a* – Poudres de silice **I**



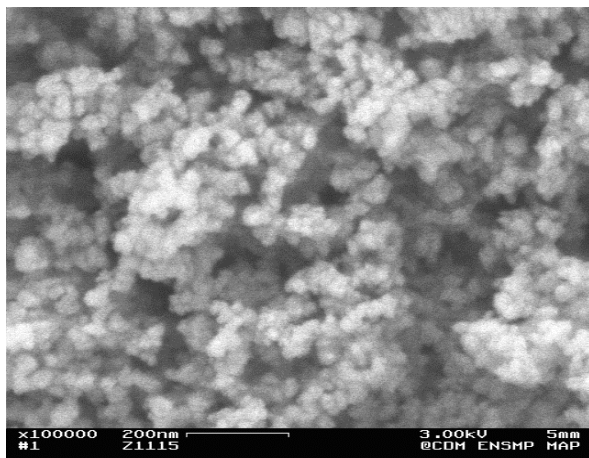
*Figure A.12.d* – Poudres de silice **II**



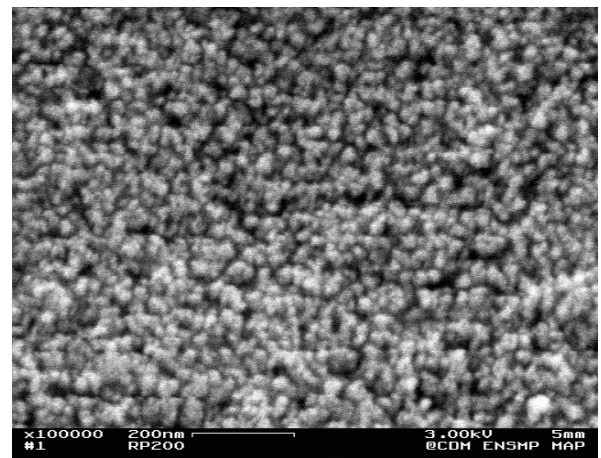
*Figure A.12.b* – Agglomérat de silice **I**



*Figure A.12.e* – Agglomérat de silice **II**



*Figure A.12.c* – Agrégats de silice **I**



*Figure A.12.f* – Agrégats de silice **II**

*Figure A.12* – Les différentes sous-échelles des silice **I** et **II** observées au Microscope à effet de champ

### A.II.5.3. Analyse élémentaire – Composition

Les étapes de filtration et de lavage de la silice lors de son procédé de synthèse assurent une composition propre. Des analyses quantitatives par dispersion de longueur d'onde à la microsonde de Castaing sont effectuées en supplément pour mesurer sa composition. Les silices **I** et **II** sont incorporées préalablement dans une résine d'époxy appelée caadofix en présence d'un durcisseur. Le mélange est polymérisé dans un four à 70°C pendant 2 heures.

Après polissage des surfaces des mélanges obtenus (silice + résine), nous obtenons des surfaces planes nécessaires pour une analyse quantitative exacte. Les porosités présentes dans les grains de silices sont remplacées par la résine. Des difficultés sont donc rencontrées pour obtenir des zones de comptage sans présence de carbone issu à la résine.

Les résultats de composition de concentration en éléments sont regroupés pour les deux silices *Tab A.4.*

<b>I</b>											
Elément	Si	O	H	Al	C	Na	Ca	S	K	Fe	Ni
Concentration massique %	42,21	56,29	1,005	0,084	0,1	0,074	0,021	0,015	0,005	0,004	0,001
<b>II</b>											
Elément	Si	O	H	Al	C	Na	Ca	S	K	Fe	Ni
Concentration massique %	42,25	56,33	1,006	0,107	0,1	0,045	0,015	0,01	0,004	0,003	0,004

*Tab A.4* – Analyse élémentaire des silices **I** et **II**

Les silices ne présentent aucune pollution. En effet, en considérant de manière théorique la silice (SiO<sub>2</sub>) parfaitement pure, on aurait eu des pourcentages massiques de silice et d'oxygène tels que :

$$SI = \frac{28.09}{28.09 + 16 \times 2} \times 100 = 46.74\% \quad \text{et} \quad O = \frac{16 \times 2}{28.09 + 16 \times 2} \times 100 = 53.25\%$$

### A.II.6. Conclusion

*La silice précipitée présente une morphologie complexe avec différentes sous-échelles allant de la particule élémentaire jusqu'à la poudre obtenue par le procédé de synthèse. Pour qu'elle soit nano-renforçante dans une matrice caoutchoutique, la silice doit pouvoir être dispersée à l'échelle de l'agrégat.*

*Les observations microscopiques de la microstructure des silices de l'étude révèlent une grande dispersion de taille de poudre pour la silice **I** (de quelques microns à environ 560 µm) alors que la taille de poudre de silice **II** est plus régulière (200 à 300 µm). Ce résultat semble provenir de la différence de compaction des agrégats des deux silices et de la taille des particules élémentaires de chaque silice.*

*La différence principale entre deux silices réside dans leurs surfaces spécifiques respectives. La silice **I** de plus petite surface spécifique est censée présenter moins de surface de contact avec le caoutchouc naturel. Toutefois, en comparant les paramètres de désagglomération*

---

*mesurés sous ultrasons en milieu aqueux, la silice **I** semble présenter une meilleure dispersibilité que la silice **II**.*

*Nous verrons l'incidence de ces propriétés de taille, de morphologie et de dispersibilité, sur la microstructure du caoutchouc naturel chargé de silice (cf. **A.IV.3**) et sur les propriétés rhéologique des mélanges (caoutchouc naturel / silice) (cf. **A.IV.2**).*

*La dispersibilité des silices est conditionnée également par les étapes d'élaboration des mélanges et la quantité incorporée des agents opérant dans les différents processus. Les deux chapitres suivants **A.III** et **A.IV** présentent ces différentes interactions qui nous conduiront au choix des mélanges de l'étude.*

---

## **A.III. FORMULATION DU CAOUTCHOUC NATUREL CHARGE DE SILICE**

---

*Le caoutchouc naturel vulcanisé présente des propriétés d'élasticité et d'étanchéité excellentes. Ces propriétés s'avèrent insuffisantes quand il s'agit d'applications industrielles spécifiques. Les pièces élastomères requièrent selon leur utilisation une bonne stabilité chimique et une bonne tenue mécanique notamment une bonne résistance au déchirement et à la fatigue. Pour conférer au caoutchouc naturel la stabilité d'un produit fini, il est mélangé à un certain nombre d'ingrédients ayant tous un rôle bien défini. Dans ce chapitre, nous présentons les différents agents qui doivent être introduits dans une formulation classique. Pour l'emploi des charges de silice, un agent particulier appelé « agent de couplage et de recouvrement » est nécessaire. Nous expliquons de quelle manière cet agent agit sur les propriétés des mélanges.*

### **Sommaire**

---

<b>A.III. FORMULATION DU CAOUTCHOUC NATUREL CHARGÉ DE SILICE.....</b>	<b>29</b>
A.III.1. Les agents de vulcanisation.....	30
A.III.2. Les agents de protection.....	30
A.III.3. Les huiles, les agents plastifiants .....	31
A.III.4. L'interface silice / caoutchouc .....	31
A.III.4.1. Le silane : un agent de couplage et de recouvrement .....	31
A.III.4.2. Réaction de silanisation.....	32
A.III.4.3. Influence de la silanisation sur les propriétés des mélanges.....	33
A.III.5. Conclusion.....	34

---

### A.III.1. Les agents de vulcanisation

Le soufre est l'agent de vulcanisation (*cf. A.I.6*), il permet la création des nœuds de réticulation. Les chaînes macromoléculaires sont reliées par des ponts soufrés. Leur longueur conditionne la densité de réticulation.

L'opération de vulcanisation nécessite par ailleurs l'emploi d'agents activateurs. Ces agents ont été découverts complètement par hasard en voulant incorporer des oxydes métalliques tels que : CaO, MgO, PbO, ZnO dans le but de colorer le caoutchouc naturel. L'oxyde de zinc reste aujourd'hui l'agent activateur le plus utilisé [Mercier2001].

Le soufre doit être accompagné d'agents accélérateurs de vulcanisation tels que les dithiocarbamates, les thiurames, les thiazoles, les accélérateurs basiques comme les amines ou les guanidines ou encore les thiourées. Initialement incorporés pour accélérer la production, il est démontré que les agents accélérateurs basiques tels que le CBS ou encore le TBBS agissent également sur la rhéologie des mélanges et sur la densité de réticulation [Chen1981] [Sung-Seen Choi2003].

L'accélérateur ajouté dans nos mélanges est le CBS, il réduit de manière considérable le temps de vulcanisation. Sa formule chimique est  $C_{13}H_{16}N_2S_2$ . Son nom chimique est le N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide. Le CBS doit être employé en présence d'acide stéarique AS. Cet agent permet de solubiliser le zinc issu de l'oxyde de zinc. Le stéarate de zinc produit peut ensuite former un complexe réactif avec le soufre et les amines du CBS.

L'emploi de l'agent CBS requiert une attention particulière car le CBS n'agit pas seulement sur la vitesse de vulcanisation. En effet, le taux incorporé de cet agent agit également sur la densité de réticulation de la gomme. Il est par ailleurs nécessaire à l'activation des tétrasulfanes pendant la silanisation (*cf. A.III.4.2*). **La quantité de cet agent doit être maîtrisée.**

Il est à noter que d'autres systèmes vulcanisants sont possibles grâce à l'utilisation d'un nouvel agent appelé CTMAM (CetylTriMethylAmmonium Maleate) sans oxyde de zinc ni acide stéarique. Le CTMAM produit une accélération de la vulcanisation grâce à la présence du quaternaire d'ammonium et réduit le temps de vulcanisation. Il est démontré qu'il agit également sur les propriétés mécaniques en conférant de meilleures propriétés élastiques et de déchirement [Hanafi2001].

### A.III.2. Les agents de protection

Les liaisons carbonées doubles ainsi que les liaisons  $\alpha$ -méthyl constituant les chaînes macromoléculaires sont sensibles aux attaques de l'ozone et de l'oxygène [Mark1994]. Les propriétés mécaniques de l'élastomère sont largement modifiées. Des cires paraffiniques microcristallines sont utilisées pour former à la surface du caoutchouc une barrière physique par un obstacle stérique. Ils ont pour but d'assurer la protection de l'élastomère en fixant plus rapidement l'oxygène et l'ozone. La cinétique d'oxydation est liée aux conditions d'utilisation (température, stockage, lumière...)

Les élastomères sont sensibles également à la dégradation sous l'effet du rayonnement ultraviolet. Si la charge incorporée pour le renforcement est le noir de carbone, le mélange étant noir, il peut absorber ces ultraviolets. Les noirs de carbone jouent en quelque sorte le rôle d'anti-UV. En revanche, comme c'est le cas pour nos matériaux, le mélange caoutchouc



naturel / silice étant de couleur verte, nous accordons une précaution particulière aux conditions de stockage des matériaux et à l'environnement des essais mécaniques. Les éprouvettes sont stockées à l'abri de la lumière à une température contrôlée à 20 °C et sont protégées de la lumière pendant le déroulement des essais de fatigue.

### **A.III.3. Les huiles, les agents plastifiants**

Ils ont principalement le rôle d'améliorer les conditions de mise en œuvre, ils participent à la bonne dispersion de la charge dans l'élastomère et diminuent la température de mélangeage ; il s'agit d'huiles paraffiniques, naphthétiques ou aromatiques. Nous ne les utiliserons pas dans nos mélanges.

### **A.III.4. L'interface silice / caoutchouc**

#### **A.III.4.1. Le silane : un agent de couplage et de recouvrement**

L'incorporation de la silice dans les élastomères est assez délicate en raison de son degré élevé de structure (*cf. A.II.4.a, A.II.5.2*), des interactions fortes de type dipôle-dipôle entre les groupements hydroxyles présents à sa surface (*cf. A.II.4.b*) et de la non compatibilité de ces silanols superficiels avec les chaînes hydrocarbonées de l'élastomère.

Les silanols ont plusieurs effets néfastes dans la mise en œuvre :

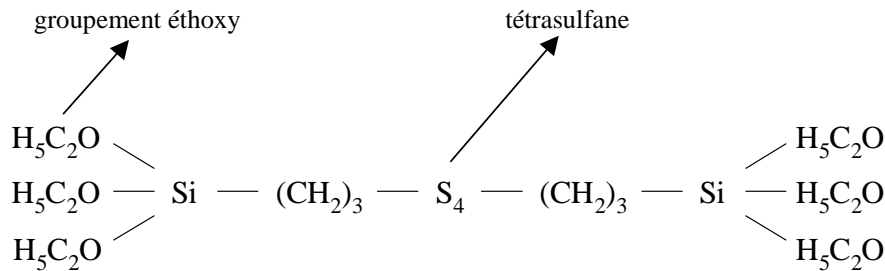
- En présence des groupements OH, les charges de silice n'adhèrent pas à la gomme ;
- Les silices ont tendance à s'agglomérer : les silanols agissent contre une bonne dispersion ;
- Les groupements silanols sont acides [Hair1970], ils réagissent avec des ingrédients de vulcanisation tels que les accélérateurs CBS possédant des groupements basiques (= NH), les silices adsorbent ces éléments. Ainsi la silice affecte la densité de réticulation [Wolff1996] [Bokobza2003] [Ansarifar2002], ce qui modifie les caractéristiques de vulcanisation. Il en résulte par ailleurs des temps et des vitesses de vulcanisation inacceptables rendant les processus de réticulation très lents [Wolff1994] ;
- La silice est une charge polaire et hydrophile dans une matrice apolaire. Elle possède une forte tendance à absorber l'humidité [Basset1968], ce qui influence défavorablement les propriétés de vulcanisation des élastomères. La quantité d'eau adsorbée par les surfaces de la silice affecte l'ionisation des groupements silanols affectant ainsi la vulcanisation et la dispersion des charges [Wagner1976] ;
- Quand une grande quantité de silice est ajoutée, la viscosité des mélanges augmente significativement [Ansarifar2002] rendant la mise en œuvre plus difficile. L'augmentation de la viscosité est attribuée aux fortes interactions entre les charges de silices [Tan1993]. Ce qui engendre une augmentation de la température avec le risque d'endommager la gomme [Harmon1966] pendant le mélangeage (*cf. A.IV.1.2, Annexe An-I*).

Pour que l'incorporation des silices dans le caoutchouc naturel en améliore les propriétés d'usage, il est nécessaire d'une part de recouvrir leur surface pour les empêcher de s'agglomérer et de réagir avec les ingrédients de vulcanisation et d'autre part de les lier avec les chaînes macromoléculaires.

Il existe plusieurs types d'agents de couplage et de recouvrement qui se différencient principalement par leur longueur de chaîne [Ramier2004], le plus couramment utilisé reste le



TESPT : bis3-TriEthoxySilyPropyl-Tétrasulfane, commercialisé par la société DEGUSSA sous l'appellation SI69. Sa formule chimique est donnée **Figure A.13** :



**Figure A.13** – La structure chimique du silane

Le silane joue principalement deux rôles dans le mélange :

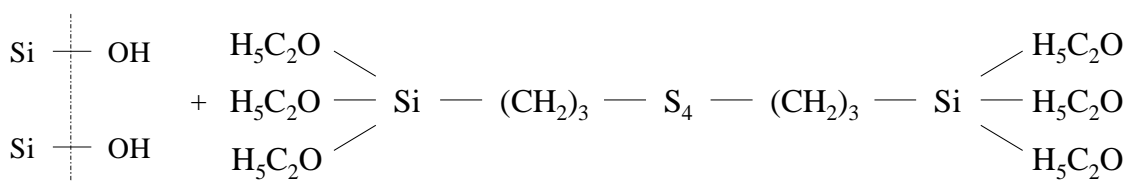
1) Le silane agit comme un agent de couplage : le soufre qu'il contient est libéré lors de la vulcanisation pour créer des ponts « soufre » avec la chaîne macromoléculaire. L'introduction du silane dans le mélange s'appelle : le **greffage**, il contribue efficacement à l'adhésion de la silice à la gomme.

2) Le silane est employé également comme agent de recouvrement, les silices tendent à s'agglomérer entre elles en structures secondaires à cause de la liaison d'hydrogène des groupements silanols superficiels. Le silane empêche cette réaction, il perturbe donc l'agglomération et modifie la structure secondaire des agrégats de silice. Il aide à une bonne dispersion de la silice dans la matrice à cause de la non formation naturelle des agglomérats. De la même manière, il empêche la silice d'adsorber les autres ingrédients d'élaboration utilisés à d'autres effets.

#### A.III.4.2. Réaction de silanisation

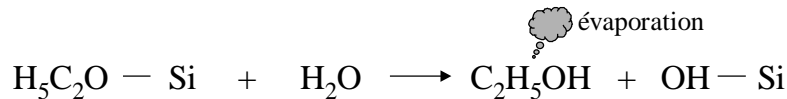
La silanisation de la silice peut être effectuée de deux différentes manières. Le silane peut être mélangé à la silice dans une étape préliminaire avant le mélangeage avec la gomme à une température optimale et un temps de réaction optimal [Wolff1982]. Alternativement, la silanisation a lieu in situ : durant le mélangeage, le silane est ajouté avec la silice à la gomme. C'est la deuxième méthode qui est utilisée lors de l'élaboration de nos matériaux. Elle se déroule en deux étapes :

- la première consiste à lier chimiquement le silane à la silice. Le silane est mélangé à la silice **Figure A.14** en petite proportion avant le mélangeage.

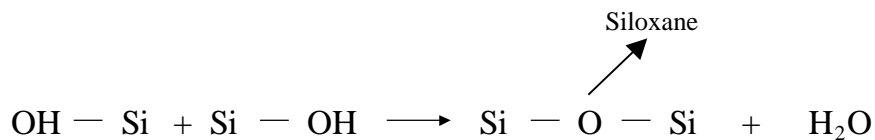


**Figure A.14** – La structure chimique du silane

Pendant le mélangeage, sous l'effet de la température, en prenant la précaution de rester en dessous des limites de température et de temps de mixage pour éviter toute vulcanisation précoce, les groupements **éthoxy** du silane réagissent avec les silanols superficiels de la silice pour former des liaisons **siloxanes stables**. En présence d'eau apportée par la silice (pour 100 g de silice = 94 g de silice et 6 g de H<sub>2</sub>O) et sous l'effet de la température dans le mélangeur interne, les liaisons silanols à la surface de la silice sont rompues et donnent lieu à des liaisons siloxanes. Cela se fait en deux étapes, par hydrolyse **Figure A.15** puis par condensation **Figure A.16** voire polycondensation après évaporation de l'alcool.

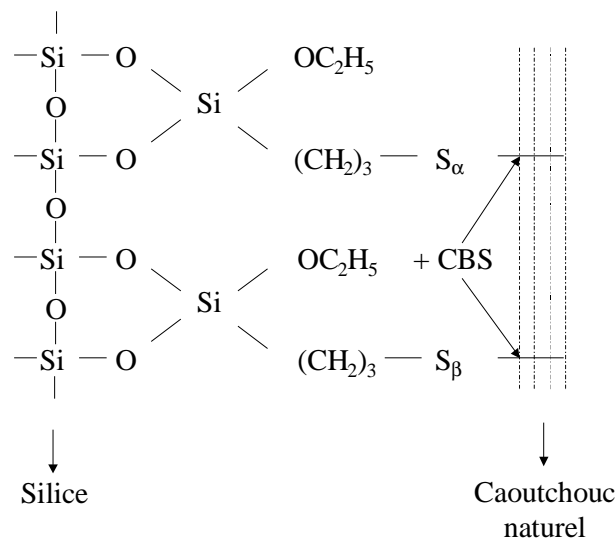


**Figure A.15** – Evaporaion de l'alcool



**Figure A.16** – Création des liaisons siloxane

- la deuxième étape se produit pendant la vulcanisation. Les fonctions **tétrasilanes** (S<sub>4</sub>) peuvent s'ouvrir et réagir avec les instaurations des chaînes macromoléculaires **Figure A.17**. Pour que le greffage ait lieu, l'agent accélérateur de vulcanisation (CBS) est nécessaire pour activer les tétrasulfanes.



**Figure A.17** – Greffage de la silice aux chaînes macromoléculaires du caoutchouc naturel

#### A.III.4.3. Influence de la silanisation sur les propriétés des mélanges

La silanisation de la silice fait encore l'objet de différentes études actuellement [Lapra1999] [Ansarifar2002, 2003, 2004] [Bokobza2003] dans le but d'optimiser cette réaction au niveau

de la mise en œuvre (température, viscosité, cinétique de vulcanisation,...) et des résultats escomptés (dispersion, adhésion des charges,...).

Le degré de silanisation peut agir fortement sur les propriétés viscoélastiques. La quantité de silane introduite ne doit dépasser un seuil au-dessus duquel le mélange est difficilement malaxable. [Ansarifar2003] étudie l'effet de l'augmentation de la quantité de silane incorporée sur les propriétés du vulcanisats dans le but de déterminer le taux optimal du silane à incorporer pour obtenir les meilleures propriétés. Il constate que lorsque des propriétés sont améliorées, d'autres sont affectées par le silane. Les matériaux élaborés balayent plusieurs taux de silane incorporés de 1 à 6 phr. (*per hundred rubber = pour cent parts de matrice*) Concernant la densité de réticulation, elle atteint son maximum pour un taux de silane égal à 4 et n'évolue plus au delà. La proportion de caoutchouc lié suit la même cinétique et n'évolue plus à partir d'un taux égal à 2,5 phr.

Ces changements réduisent la viscosité des mélanges [Ansarifar2002] et améliorent des propriétés de vulcanisation en prévenant les silices acides d'interférer dans les mécanismes de la réaction de réticulation au soufre.

[Wolff1996] a étudié les paramètres affectant la silanisation par une large étude expérimentale incluant la vitesse des rotors, le temps de mélangeage et la température. Il conclut qu'il y a trois facteurs majeurs : le taux de silane, le temps, la température pendant la silanisation. Il a mesuré le taux de gomme liée dans le caoutchouc naturel chargé de 50 phr de silice et reporte approximativement 32% de caoutchouc lié. Ce qui indique une forte interaction avec la silice grâce à l'adjonction du silane.

[Danneberg1975] découvre que le caoutchouc lié augmente de près de 46% quand 1,2 phr de silane est ajouté au caoutchouc synthétique SBR chargé de 60 phr de silice. Ceci est attribué à l'amélioration des interactions charges / matrice. La silice et le silane influencent par ailleurs la formation des nœuds de réticulation [Wolff1994] [Danneberg1975] durant le processus de vulcanisation.

Enfin, la silanisation réduit le nombre des silanols présents à la surface de la silice. Ainsi, les fortes interactions entre les charges de silice qui sont à l'origine des agglomérations et de la mauvaise dispersion de la silice sont affaiblies. La dispersion des charges est surtout en relation avec la propriété de recouvrement amenée par le silane. Si la fonction de couplage est ajoutée à l'agent d'interface ou de recouvrement, la dispersion n'est pas gênée. On constate un même état de dispersion avec un agent de couplage et de recouvrement ou avec un agent de recouvrement seul [Lapra1999].

### **A.III.5. Conclusion**

*Ce chapitre a eu pour but de présenter l'ensemble des ingrédients utilisés dans une formulation classique de caoutchouc naturel chargé de silice. Nous avons pu mettre en lumière les différentes interactions entre ces ingrédients. Notamment, l'agent accélérateur de vulcanisation par son influence sur la densité de réticulation, l'agent de couplage et de recouvrement par son influence sur la dispersion des charges et sur la viscosité des mélanges. Les quantités incorporées par ingrédients devront être maîtrisées selon la surface spécifique de la silice pour obtenir les mélanges de notre étude.*

---

## A.IV. MATERIAUX DE L'ETUDE

---

*Dans cette étude, nous incorporons au caoutchouc naturel deux silices qui se différencient principalement par leur surface spécifique dans le but d'étudier l'influence de l'étendue de la zone de contact entre la gomme et la charge sur le comportement et la durée de vie en fatigue.*

*L'obtention de deux matériaux nous permettant d'étudier cette influence est une étape critique à cause des interactions possibles entre les différents ingrédients de la formulation pendant l'élaboration.*

*Pour atteindre notre objectif, plusieurs formulations de mélanges sont élaborées. Grâce à la caractérisation rhéologique et aux essais de gonflement, nous pouvons choisir les deux matériaux pour la suite de l'étude concernant le comportement et la fatigue.*

*Les observations microscopiques couplées aux analyses granulométriques par traitement d'image permettent de caractériser l'état de dispersion des charges de silices dans les deux matériaux. Enfin, les analyses élémentaires effectuées par dispersion de longueur d'onde permettent d'observer l'état de dispersion des ingrédients de vulcanisation et d'identifier la présence d'éléments chimiques inattendus dans les mélanges.*

### Sommaire

---

<b>A.IV. MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE .....</b>	<b>35</b>
A.IV.1. Formulation et protocole de mise en œuvre.....	36
A.IV.1.1. Les mélanges .....	36
A.IV.1.2. Mise en œuvre – Phases d'élaboration.....	37
A.IV.1.3. Précautions de mise en œuvre.....	39
A.IV.2. Choix des mélanges de l'étude .....	40
A.IV.2.1. Critère d'élaboration.....	40
A.IV.2.2. Caractérisation rhéologique .....	40
A.IV.2.3. Essais de gonflement .....	44
A.IV.2.4. Les mélanges retenus.....	46
A.IV.3. Microstructure des matériaux retenus pour l'étude .....	47
A.IV.3.1. Dispersion des agglomérats .....	47
A.IV.3.2. Dispersion des agrégats .....	48
A.IV.3.2.a Protocole expérimental .....	48
A.IV.3.2.b Exploitation des images .....	49
A.IV.3.2.c Analyse granulométrique .....	52
A.IV.3.3. Analyse inclusionnaire.....	55
A.IV.3.3.a Etat de dispersion des agents de vulcanisation.....	55
A.IV.3.3.b Présence d'inclusions dans les mélanges .....	56
A.IV.3.3.c Origine minérale des inclusions.....	59
A.IV.4. Conclusion.....	60

---

## A.IV.1. Formulation et protocole de mise en œuvre

### A.IV.1.1. Les mélanges

Les matériaux élaborés adoptent une formulation classique munie du système vulcanisant suivant :

- Le soufre est l'agent réticulant ;
- le ZnO est son activateur ;
- le CBS est l'accélérateur de vulcanisation ;
- l'acide stéarique AS agent utile pour la vulcanisation (solubiliser le zinc, former un complexe réactif avec le soufre et les amines du CBS).
- La protection des attaques de l'ozone et de l'oxygène est assurée par l'anti-oxydant 6PPD.

Les systèmes élaborés sont renforcés de 50 phr (*per hundred rubber*) de charge de silice. L'agent bi-fonctionnel silane SI69 est utilisé pour son aptitude à recouvrir la surface de la silice et à opérer le couplage de celle-ci avec les chaînes hydrocarbonées du caoutchouc naturel.

Le tableau **Tab A.5** résume la composition des systèmes élaborés. Les taux incorporés sont donnés usuellement en phr.

La nomenclature adoptée pour nommer les différents mélanges chargés est définie comme suit :

- **A** : mélanges réalisés au Centre de recherches d'Aubervilliers de Rhodia (CRA) dans un mélangeur interne de capacité de 1 l pour obtenir des plaques moulées par compression (*cf. Annexe An-I*) ;
- **B** : mélanges réalisés au Laboratoire de recherche et contrôle des caoutchoucs et des polymères (LRCCP) dans un mélangeur interne de capacité de 11 l pour obtenir des plaques moulées par compression et des éprouvettes tridimensionnelles de type « diabolo » (*cf. C.I.1, Figure C.1*) moulées par injection (*cf. Annexe An-I*) ;
- **I** : les mélanges sont chargés de la silice **I** ;
- **II** : les mélanges sont chargés de la silice **II** ;
- **NRPG** : le caoutchouc naturel est réticulé mais non chargé, on l'appellera « caoutchouc naturel pure gomme ».

Ingrédient	NRPG	AI	BI	AII	BII
NR	100	100	100	100	100
Type de silice	–	<b>I</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>II</b>
Silice	–	50	50	50	50
Silane	–	4	4	4	4
Soufre	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
ZnO	4	4	4	4	4
CBS	1,25	1,25	1,25	1,25	1,63
AS	2	2	2	2	3,14
6PPD	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

**Tab A.5** – Dénomination et composition des matériaux de l'étude

L'élaboration des mélanges et la mise en forme des plaques a lieu au CRA. En revanche, l'élaboration des éprouvettes massives de fatigue de type diabolo a nécessité l'emploi d'un mélangeur interne Banbury de capacité 11 l disponible au LRCCP. Le moulage de ces éprouvettes est ensuite réalisé par injection (*cf. Annexe An-I*) grâce à une collaboration avec la société Paulstra / Hutchinson. La société Paulstra dispose du savoir-faire nécessaire pour l'adhésion de l'élastomère aux armatures métalliques (*cf. Figure C.1*).

Le matériau **BII** chargé de la silice **II** adopte un système de vulcanisation dont les taux de l'accélérateur de vulcanisation CBS et de son activateur AS ont subi un recalage en fonction de la surface totale de charge  $S_{tot}$  : i.e. la surface totale de contact entre la silice et la gomme est égale au produit de la surface spécifique de la silice et du taux incorporé.

$$S_{tot} = S_{spé} * phr \text{ (silice)} \quad (\text{éq. A.4})$$

[Bomal1993] optimise les taux de l'accélérateur CBS et de l'acide stéarique par rapport à des quantités conventionnelles ajoutées dans les mélanges chargés de noirs de carbone.

Nous avons utilisé cette méthode pour réajuster les taux du CBS et de l'AS pour la silice **II** de plus grande surface spécifique aux taux incorporés pour la silice **I** à la surface spécifique inférieure.

Les nouveaux taux par ingrédient (CBS et AS) dans le mélange **BII** sont ainsi recalés grâce à la formule :

$$phr_{II} \text{ (ingrédient)} = phr_I \text{ (ingrédient)} + k. [S_{tot}(II) - S_{tot}(I)] \quad (\text{éq. A.5})$$

Selon cette équation, la concentration en accélérateur et en activateur reste proportionnelle à la surface spécifique de la silice incorporée.

Le coefficient k est égal à  $0,1 \cdot 10^{-03}$  pour l'accélérateur CBS et à  $0,3 \cdot 10^{-03}$  pour l'acide stéarique. Les résultats de ce recalage (passage du matériau **AII** au matériau **BII**) sont mis en évidence et dépouillés grâce aux essais de rhéométrie (*cf. A.IV.2.2*) et aux essais de gonflement (*cf. A.IV.2.3*) réalisés sur les différents mélanges.

#### **A.IV.1.2. Mise en œuvre – Phases d'élaboration**

Le protocole utilisé est inspiré de celui utilisé dans les formules à base de SBR synthétique [Brevet R.Rauline « EP 0501227A1 du 12/02 1992 »]. Il est adapté, dans le cadre de notre étude, aux spécificités du caoutchouc naturel. Ce protocole comporte plusieurs étapes de malaxage dans le mélangeur interne et dans le mélangeur externe (*cf. Annexe An-I*).

##### Etape préliminaire

Dans un premier temps, la masse de chaque ingrédient de la formulation est déterminée. Le taux (phr) et la densité de l'ingrédient définissent le volume de chaque ingrédient. En gardant un coefficient de remplissage égal à 0,9, le volume que prendra l'ingrédient dans le mélangeur est ensuite calculé. Enfin, connaissant la densité de l'ingrédient, nous en déduisons sa masse.

##### Etape a

Un premier mélangeage a lieu dans un mélangeur interne Banbury à rotors tangentiels. Il consiste en un malaxage de la matrice et l'incorporation de la silice, de l'agent de couplage,

de l'antioxydant et de l'acide stéarique. L'introduction de la silice augmente considérablement l'intensité du cisaillement et la température du mélange. Sous l'effet de la température, la silice libère l'eau adsorbée à sa surface et la silanisation se produit.

0'	Introduction de la gomme NR
1'30	Introduction de 2/3 SiO <sub>2</sub> + Si69
3'	Introduction de 1/3 SiO <sub>2</sub> + 6PPD +AS
5'30	Tombée du mélange

**Tab A.6 – Etape a :** Introduction du caoutchouc naturel, de la silice, du silane, de l'agent de protection et de l'activateur de l'accélérateur de vulcanisation

#### Etape b

Ce deuxième mélangeage a lieu également dans le mélangeur interne, il sert à finaliser la dispersion et le greffage de la silice et à l'introduction du ZnO.

0'	Introduction du mélange issu de l'étape a
1'30	Introduction du ZnO
3'30	Tombée du mélange

**Tab A.7– Etape b :** Introduction de l'oxyde de zinc

#### Etape c

Cette étape a lieu sur le mélangeur externe. Elles sert à incorporer les éléments de vulcanisation (soufre et CBS) et à les disperser dans les mélanges. La température dans le mélangeur externe est plus faible que dans le mélangeur interne. Ceci permet de prévenir contre toute réaction du soufre impliquant une vulcanisation précoce.

0'	Introduction du mélange issu de l'étape b
1'	Introduction du soufre
4'30	Introduction du CBS
6'30	Tombée du mélange

**Tab A.8 – Etape c :** Introduction du soufre et de l'accélérateur de vulcanisation

#### Etape d

La mise en forme des éprouvettes est réalisée sous presse ou par injection. Durant cette dernière étape, la vulcanisation par le soufre se produit sous l'effet de la température. La température est fixée à 150°C pour éviter d'endommager le caoutchouc naturel. Il est à noter que pour un élastomère synthétique tel que le SBR, la température peut atteindre 180°C. Pendant cette étape, il se crée des liaisons covalentes (ponts soufrés) entre les nœuds de réticulation dans la matrice.

L'histoire thermique des mélanges au cours du processus de mise en œuvre peut être décrit comme suit **Figure A.18**.

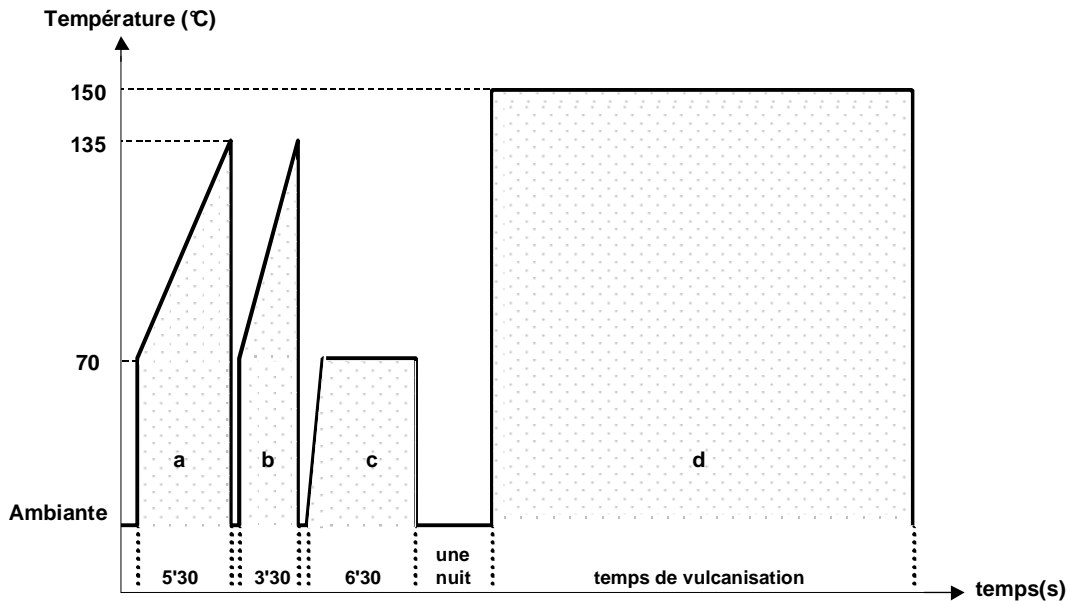


Figure A.18 – Historique thermique et durée des différentes phases de l'élaboration des mélanges

### A.IV.1.3. Précautions de mise en œuvre

Les mélangeurs internes et externes ainsi que la machine d'injection sont décrits dans l'*Annexe An-I*. Nous présentons ici les principaux points et précautions dont il faut tenir compte pendant l'élaboration des mélanges :

- une « gomme de chauffe » est introduite au préalable dans le mélangeur interne. Le but de cette opération est de chauffer les rotors du Banbury ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ ) pour éviter la destruction du caoutchouc naturel et le rendre malléable ;
- les mélanges dans le mélangeur interne Banbury ne doivent pas dépasser la température de  $160^{\circ}\text{C}$  sous risque d'endommager le caoutchouc naturel. Les temps de mélangeage sont ainsi contrôlés ;
- le silane se présente sous une forme liquide. Pour rendre son action efficace, la règle d'élaboration préconise l'incorporation du silane avec les deux tiers de la silice, le tiers restant est ajouté simultanément à l'agent antioxydant 6PPD et à l'acide stéarique ;
- le 6PPD et l'AS sont incorporés séparément lors de la première étape, ils sont susceptibles de s'adsorber à la surface de la silice et ainsi gêner le greffage. De plus, on peut également redouter une réaction radicalaire entre le 6PPD et le silane ;
- le ZnO est introduit dans un deuxième mélangeage au mélangeur interne après que le silane ait recouvert la silice. Ceci afin d'éviter son adsorption à la surface de la silice ;
- pour éviter toute réticulation précoce, le soufre ainsi que le CBS sont incorporés dans le mélangeur externe où la température est contrôlée inférieure à  $80^{\circ}\text{C}$ . Il est par ailleurs signalé [Sung-Seen Choi 2003] que les groupements =NH basiques risquent d'être adsorbés par la silice acide. Ainsi, il est préférable d'incorporer le CBS dans un mélange contenant une silice déjà recouverte par le silane ;



- Le mélangeage dans le mélangeur externe est effectué sur les cylindres. La vitesse de rotation du cylindre avant est de 20 trs/min et celle du cylindre arrière est de 18 trs/min. Cette différence de vitesse maintient un coefficient de friction lors de l'accélération et favorise la dispersion des ingrédients ajoutés ;
- La procédure de dispersion des charges dans la gomme demande un apport d'énergie important que l'on peut contrôler. Puisque les propriétés sont sensibles au temps et à la température, chaque mélange recevra la même quantité d'énergie ;
- A l'issue de chaque mélangeage dans le mélangeur interne, les mélanges subissent une homogénéisation dans le mélangeur externe en agissant sur l'écartement de ses cylindres.

## A.IV.2. Choix des mélanges de l'étude

### A.IV.2.1. Critère d'élaboration

Nous rappelons, ici, le critère retenu pour l'élaboration des matériaux : « Afin de comparer l'influence de la surface spécifique sur le comportement et l'endurance du caoutchouc naturel chargé de silice, la formulation de deux matériaux dont la charge diffère par la silice incorporée doit fournir des matrices aux propriétés rhéologiques comparables. »

### A.IV.2.2. Caractérisation rhéologique

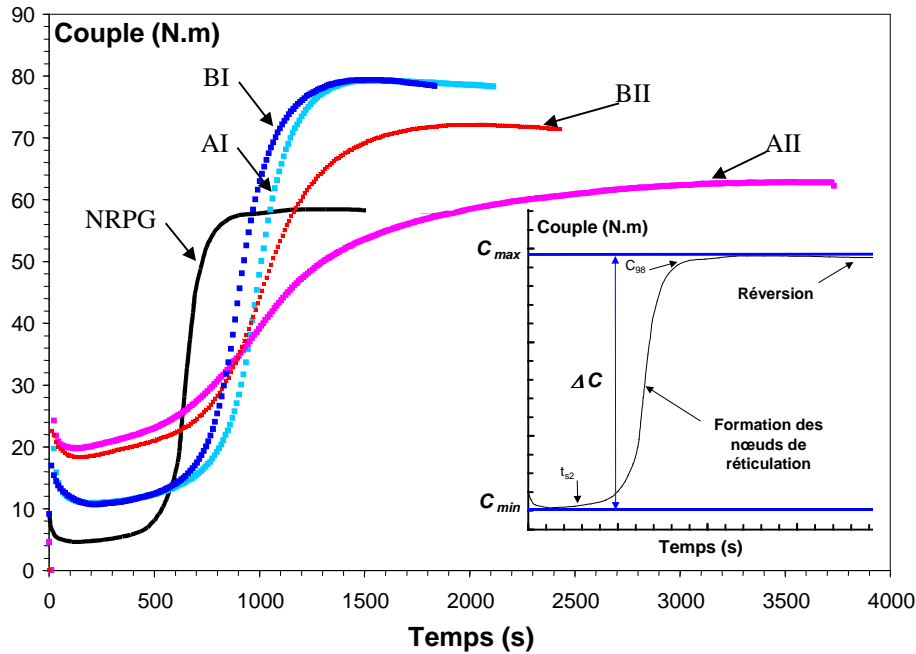
Les mesures rhéométriques permettent un suivi de la cinétique de vulcanisation grâce à un rhéomètre Monsanto de type ODR (Rhéomètre à disque oscillant).

Des pastilles provenant des différents systèmes élaborés sont prélevées dans les mélanges crus avant vulcanisation. Elles sont ensuite placées dans la chambre du rhéomètre régulée thermiquement à 150°C. Cette température correspond à la température choisie pour la vulcanisation des mélanges (*cf.* A.IV.2 Etape d). L'amplitude d'oscillation est de  $\pm 3^\circ$  correspondant à une déformation en cisaillement d'environ 40% [Ramier2004].

Les courbes de rhéométrie obtenues *Figure A.19* traduisant le couple fourni au cours du temps permettent un suivi de la cinétique de vulcanisation des différents mélanges.

Dans un premier temps, cette caractérisation rhéologique a pour objectif de déterminer le **temps nécessaire à la vulcanisation** avant la mise en forme des mélanges. Ensuite, des interprétations sur les modifications des **cinétiques de réticulation** des différents vulcanisats peuvent être avancées en comparant les allures de courbe obtenues pour nos mélanges.

Durant les premières secondes, la mise en température de l'échantillon entraîne une chute du couple jusqu'à une valeur minimale  $C_{min}$ . Cette valeur traduit la viscosité initiale du mélange à 150°C. Ensuite, l'augmentation du couple jusqu'à une valeur maximale  $C_{max}$  correspond à la formation des ponts soufrés de réticulation.



**Figure A.19** – Courbes de rhéométrie obtenues pour l'ensemble des mélanges élaborés

Le temps de grillage  $t_{s2}$  est le temps indiquant le seuil irréversible du début de vulcanisation. Il correspond au couple  $C_5$  déterminé comme étant :

$$C_5 = 0.05 (C_{\max} - C_{\min}) + C_{\min} \quad (\text{éq. A.6})$$

Au-delà du temps nécessaire à la vulcanisation, une destruction systématique des ponts créés durant la vulcanisation se produit : c'est la **réversion**. La réversion est d'autant plus importante que la réticulation est rapide [Ramier2004]. Nous définissons le temps de réversion  $t_{98}$  comme étant celui correspondant au couple  $C_{98}$  :

$$C_{98} = 0.98 (C_{\max} - C_{\min}) + C_{\min} \quad (\text{éq. A.7})$$

La prise en compte du couple  $C_{98}$  pour arrêter la vulcanisation au lieu du couple maximal  $C_{\max}$  permet d'éviter la réversion.

Les modifications de densité de réticulation sont étudiées à partir de la mesure de la différence  $\Delta C$  entre le couple maximal et le couple minimal fournis lors de l'essai de rhéométrie [Wolff1996]. Enfin, la vitesse de réticulation  $V_r$  est la vitesse maximale atteinte pendant la vulcanisation, elle est mesurée par dérivation du couple par rapport au temps.

Le dépouillement des différents paramètres issus des courbes de rhéométrie **Figure A.19** obtenues sur tous les mélanges est illustré dans le tableau **Tab A.9** :

	NRPG	AI	AII	BI	BII
$C_{min}$ (dN.m)	4,7	10,9	19,8	10,7	18,3
$\Delta C$ (dN.m)	53,8	68,3	43,1	68,7	53,7
$t_{s2}$ (s)	475	625	387	607	490
$t_{98}$ (s)	900	1310	2808	1303	1662
$V_r$ (dN.m.s <sup>-1</sup> )	0,29	0,22	0,05	0,22	0,15

**Tab A.9** – Résultats issus des courbes de rhéométrie pour l'ensemble des mélanges

A travers les résultats de rhéométrie, nous cherchons à comprendre de manière générale l'effet de la surface spécifique de la charge de silice sur le processus de réticulation dans le but de retenir des matériaux pour l'étude ultérieure du comportement et de la durée de vie.

Les courbes de rhéométrie permettent de mettre en évidence l'interaction entre les silices et le système de vulcanisation. Le critère de choix des matériaux de l'étude est basé sur l'obtention de matrices **comparables au sens de propriétés rhéologiques** hébergeant les deux silices de l'étude. Cependant, l'interprétation des résultats de rhéométrie est délicate. L'influence des taux des ingrédients de vulcanisation ainsi que le rôle de l'agent de couplage et de recouvrement sont liés. Le taux de soufre n'étant pas le seul moteur de la réticulation de la matrice en présence de la silice.

Toutefois, à partir des courbes de rhéométrie, nous pouvons établir quelques conclusions.

La présence de la silice dans les mélanges augmente le couple minimal. Le couple minimal rend compte de la viscosité du mélange avant la réticulation. Les mélanges chargés de la silice **II** de plus grande surface spécifique présentent une viscosité plus importante que celle des mélanges chargés de la silice **I**. Les valeurs de  $C_{min}$  sont indépendantes du système de vulcanisation. Entre le mélange **AII** et le mélange **BII**, ces valeurs sont très proches. Le système de vulcanisation différent pour ces deux mélanges, n'est pas encore actif à ce moment du processus de vulcanisation.

Le mélange **AI** chargé de la silice **I** présente une différence de couple  $\Delta C$  plus importante par rapport à celle mesurée du caoutchouc naturel pure gomme (**NRPG**). La présence de la silice dans le caoutchouc naturel a un effet sur l'état de la réticulation de la matrice. Il est rapporté par [Rajeev2002] ou encore par [Ansarifar2003] que même en absence du système vulcanisant **Figure A.20**, une augmentation du  $\Delta C$  est constatée quand la charge de silice est introduite. La silice jouerait dans ce cas le rôle de « charge réticulante ».

Ce n'est pas le cas pour le mélange **AII** chargé de la silice **II**. Quand on compare le caoutchouc naturel non chargé **NRPG** et le mélange **AII** chargé de la silice **II**, on constate une diminution du  $\Delta C$ . La silice **II** telle qu'elle est incorporée dans le mélange **AII** altère les propriétés de vulcanisation. La grande affinité entre le CBS contenant des groupements (=NH) basiques et les groupements OH libres à la surface de la silice **II** est néfaste non seulement pour la vitesse de réticulation mais également pour l'état de réticulation.

Le CBS agit également sur la densité de réticulation présente dans la matrice [Ramier2004]. La densité de réticulation est contrôlée par le rapport R entre le taux de soufre et le taux de CBS incorporés :

$$R = \frac{\text{phr (S)}}{\text{phr (CBS)}} \quad (\text{éq. A.8})$$

Si ce rapport est grand, les ponts soufrés résultant de la vulcanisation entre les chaînes macromoléculaires du caoutchouc naturel sont longs, il en résulte moins de nœuds de réticulation dans la matrice. En effet, la quantité de CBS adsorbée par les m<sup>2</sup> de silice libres n'est plus active pour augmenter la vitesse de vulcanisation et réduire la longueur des ponts du réseau formé lors de la vulcanisation.

La courbe de vulcanisation du mélange **AII** semble correspondre à ces hypothèses. Le départ rapide ( $t_{s,2} = 387$  s) serait dû à une réticulation rapide au voisinage de la charge où se trouve la majeure partie des accélérateurs. Ensuite, nous relevons trois indicateurs pour confirmer nos hypothèses. D'abord, la cinétique de vulcanisation est lente ( $V_r = 0.05$  dN.m.s<sup>-1</sup>). Puis, le temps de vulcanisation est inacceptable (environ 47 minutes, nous avons considéré  $C_{\max}$  comme atteint au bout de 48 minutes) alors que la réversion n'est pas atteinte même après 58 minutes. Ces trois éléments traduiraient une réticulation non homogène qui croît à partir des charges et qui ralentit la réticulation de la matrice déficiente en CBS.

La formulation du mélange **BII** a subi un recalage du taux des ingrédients CBS et AS. L'ajustement est effectué de manière à palier les taux de CBS adsorbé par unité de surface. En comparant les propriétés de vulcanisation entre le mélange **AII** et le mélange **BII**, on constate une nette réduction du temps de vulcanisation ainsi qu'une augmentation remarquable de la vitesse de vulcanisation. Aussi, la différence de couple  $\Delta C$  pour le mélange **BII** est plus élevée et proche de celle du NRPG. Le recalage des taux de l'accélérateur de vulcanisation et de son activateur semble ainsi être opérant.

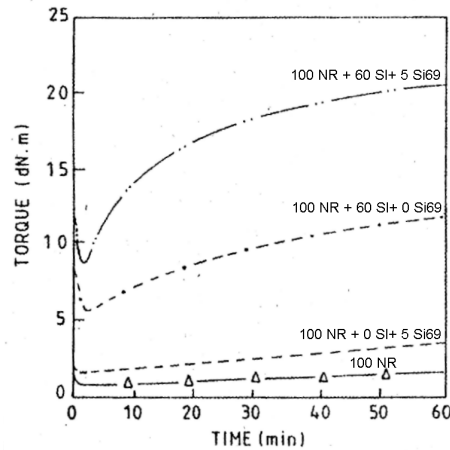
En résumé, dans le mélange **AII**, la silice **II** de grande surface spécifique adsorbe l'accélérateur de vulcanisation car le recouvrement de sa surface par le silane n'est pas suffisant. Le CBS se trouve essentiellement au voisinage de la silice et la matrice en est déficiente.

Si le taux de recouvrement par le silane est suffisant, la répartition du CBS n'est pas localisée au voisinage de la silice mais se trouve homogène au sein du mélange. Ainsi, le processus de réticulation n'est pas altéré. C'est le cas de la silice dans le mélange **AI** et **BI**.

Face à ses résultats, nous avons deux alternatives pour que la grande surface spécifique de la silice **II** n'agisse pas sur la réticulation de la matrice :

- 1) ajuster le taux du silane en fonction de la surface spécifique totale de silice pour éviter l'adsorption du CBS à la surface des silices ;
- 2) ajuster le taux de l'accélérateur de vulcanisation CBS et de son activateur l'acide stéarique (AS) en fonction de la surface spécifique totale de silice pour palier sa pénurie dans la matrice due à son adsorption par la silice.

Nous avons opté pour l'ajustement du taux de CBS car le silane comporte des groupements tétrasulfanes et participe à l'augmentation du  $\Delta C$ . En effet, [Rajeev2002] a étudié **Figure A.20** l'influence du silane en absence du système vulcanisant sur la courbe de rhéométrie. L'action du silane est visible en comparant les courbes de rhéométrie de deux mélanges adoptant le caoutchouc naturel comme matrice : le premier chargé par 60 phr de silice et le deuxième chargé de 60 phr de silice et de 5 phr de silane. Ce résultat issu de la bibliographie justifie notre choix.



**Figure A.20** – Rhéométries des mélanges à base de caoutchouc naturel en absence du système de vulcanisation. Effet du silane en absence du système vulcanisant. Effet de la silice [Rajeev2002]

#### En conclusion :

- sans l'ajustement du silane, il est évident que le greffage de la silice **I** dans le mélange **BI** est meilleur que celui de la silice **II** dans le mélange **BII** ;
- pour la même quantité de silane incorporée pour les deux silices de surfaces spécifiques différentes, le taux de recouvrement dans la silice **II** est plus faible dans le matériau **BII**. Ainsi, il existe plus de surface libre de silice **II** où les chaînes du caoutchouc naturel sont simplement adsorbées à la charge ;
- par la compensation du taux de CBS adsorbé dans le mélange **AII** par la surface non recouverte de silice **II**, nous avons agi sur la réticulation de la gomme que nous avons améliorée. nous pouvons considérer que les deux silices incorporées dans les mélanges **BI** et **BII** sont en présence de matrices comparables au sens des propriétés rhéologiques. En revanche, ces matrices ne sont pas rigoureusement identiques.

Par ailleurs, concernant l'influence du mélangeur utilisé sur les propriétés rhéologiques des mélanges, la comparaison des courbes de vulcanisation entre les mélanges **AI** et **BI** montre que nous avons appliqué une procédure de mélangeage identique lors du changement d'échelle entre les mélanges réalisés dans un mélangeur de capacité de 1 l au CRA et les mélanges réalisés dans un mélangeur de capacité 11 l au LRCCP. Nous avons respecté des temps de mélangeage identiques et des histoires thermiques comparables au cours de la mise en œuvre.

#### **A.IV.2.3. Essais de gonflement**

Les mesures de gonflement sont effectuées sur des échantillons vulcanisés prélevés des systèmes élaborés. Ces mesures sont souvent utilisées [Bokobza2003] [Ramier2004] pour caractériser les réseaux élastomères par l'immersion de l'élastomère dans un bon solvant. En présence du solvant, les réseaux élastomères gonflent. Le gonflement dépend d'une part, des interactions entre le solvant et d'autre part, les chaînes et de la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation.

Pour chaque mélange réticulé, un gramme découpé sous forme parallélépipédique est plongé dans le xylène pour une durée de quatre jours. Le gonflement a lieu dans une boîte fermée pour éviter l'évaporation du solvant. Le xylène agit en remplaçant les liaisons de réticulation.

Par conséquent, la masse de l'échantillon immergé augmente. La prise de masse par l'échantillon traduit la destruction des liaisons soufrées et donne une indication sur l'état de réticulation. Le taux de gonflement  $G$  calculé [Ramier2004] correspond au rapport du volume gonflé de la matrice après extraction des chaînes libres et du volume sec. Ce taux ne prend pas en compte le volume de la charge de silice qui ne gonfle pas :

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{V_{\text{matrice après gonflement}}}{V_{\text{matrice avant gonflement}}} \\
 &= \frac{V_1 - V_{\text{charge}}}{V_0 - V_{\text{charge}}} \\
 &= \frac{V_0 + V_{\text{solvant}} - V_{\text{charge}}}{V_0 - V_{\text{charge}}} \quad (\text{éq. A.9}) \\
 G &= 1 + \frac{\rho_{\text{matrice}}}{\rho_{\text{solvant}}} \left( \frac{1}{1 - \varphi} \right) \left( \frac{M_1 - M_0}{M_0} \right)
 \end{aligned}$$

avec :

$\varphi$  : fraction massique de silice incorporée dans le mélange ;

$\rho_{\text{solvant}}$  : masse volumique du solvant ;  $\rho_{\text{matrice}}$  : masse volumique de la matrice non chargée ;

$M_1$  : masse de l'échantillon après gonflement ;  $M_0$  : masse de l'échantillon avant gonflement.

Les échantillons gonflent rapidement durant les premières 24 heures puis le gonflement augmente très lentement durant les jours suivants. Nous présentons **Tab A.10**, les résultats des taux de gonflement après 4 jours d'immersion à température ambiante 20°C.

	<b>NRPG</b>	<b>AI</b>	<b>AII</b>	<b>BI</b>	<b>BII</b>	<b>BII<sub>d</sub></b>
<b>G</b>	4,41	4,18	5,01	4,26	4,70	4,77

**Tab A.10** – Calcul du taux de gonflement  $G$  pour l'ensemble des mélanges réticulés. « **BII<sub>d</sub>** désigne un échantillon prélevé dans un diabolo du matériau **BII** »

Dans le cas des élastomères non chargés, il existe une relation de proportionnalité entre la masse moléculaire entre nœuds de réticulation et le taux de gonflement. Les mesures de gonflement des élastomères non chargés permettent d'accéder directement par mesure expérimentale à l'état de réticulation de la matrice.

Dans les élastomères chargés, plusieurs facteurs peuvent entrer en jeu :

- les agglomérats de silice contiennent du caoutchouc occlus non accessible au solvant ;
- le greffage à l'interface silice / matrice peut contribuer en tant que nœud de réticulation du réseau.

En présence de silice, les résultats de gonflement confirment les conclusions avancées pour les essais de rhéométrie.

On constate une restriction du gonflement dans le mélange **AI** en comparaison avec le caoutchouc naturel non chargé **NRPG**. Ceci peut provenir du bon greffage de la silice **I** par le silane. Ce n'est pas le cas pour le mélange **AII** qui présente un gonflement supérieur signe

d'une part de la mauvaise réticulation de la matrice et d'autre part du mauvais greffage de la silice **II** à la matrice.

Grâce à l'ajustement de l'accélérateur de vulcanisation et de son activateur, le taux de gonflement dans le mélange **BII** est inférieur. Nous avons donc réussi à améliorer la réticulation dans le mélange **BII** par rapport au matériau **AII**. En revanche, le taux de gonflement de **BII** reste supérieur à celui de **BI**, ceci est en accord avec les conclusions établies grâce aux essais de rhéométrie.

Finalement, un morceau (**BII<sub>d</sub>**) est prélevé dans un diabolo du matériau **BII**, les résultats de gonflement montrent qu'il n'y a pas influence du type de moulage sur la réticulation de la matrice. La température et le temps de vulcanisation ont bien été respectés. On peut avoir comme crainte de mal réticuler le diabolo de manière homogène car c'est une pièce massive, les résultats de gonflement permettent d'écarter cette crainte et de valider notre procédure de moulage réalisée chez Paulstra.

#### **A.IV.2.4. Les mélanges retenus**

Le choix des matériaux de l'étude est effectué compte tenu des résultats des essais de rhéométrie et de gonflement. L'obtention de deux matériaux comportant des charges de silice de surfaces spécifiques différentes et pour lesquels les matrices sont identiques est une étape délicate. Nous avons amélioré les propriétés de réticulation du matériau **AII** par l'ajustement des taux incorporés du CBS et de l'acide stéarique. Ainsi, nous choisissons les matériaux **BI** et **BII** pour l'étude du comportement et de la durée de vie.

Sans l'ajustement du silane, la totalité de la surface de silice **II** ne sera pas recouverte. Ainsi, d'une part, la dispersion de cette silice, au sens de sa dispersion à l'échelle de l'agrégat, risque d'être moins bonne que celle de la silice **I** et d'autre part le greffage risque d'être meilleur pour la silice **I**.

La caractérisation microstructurale effectuée par la suite (*cf.* **A.IV.3**) nous permettra de confirmer ces hypothèses.

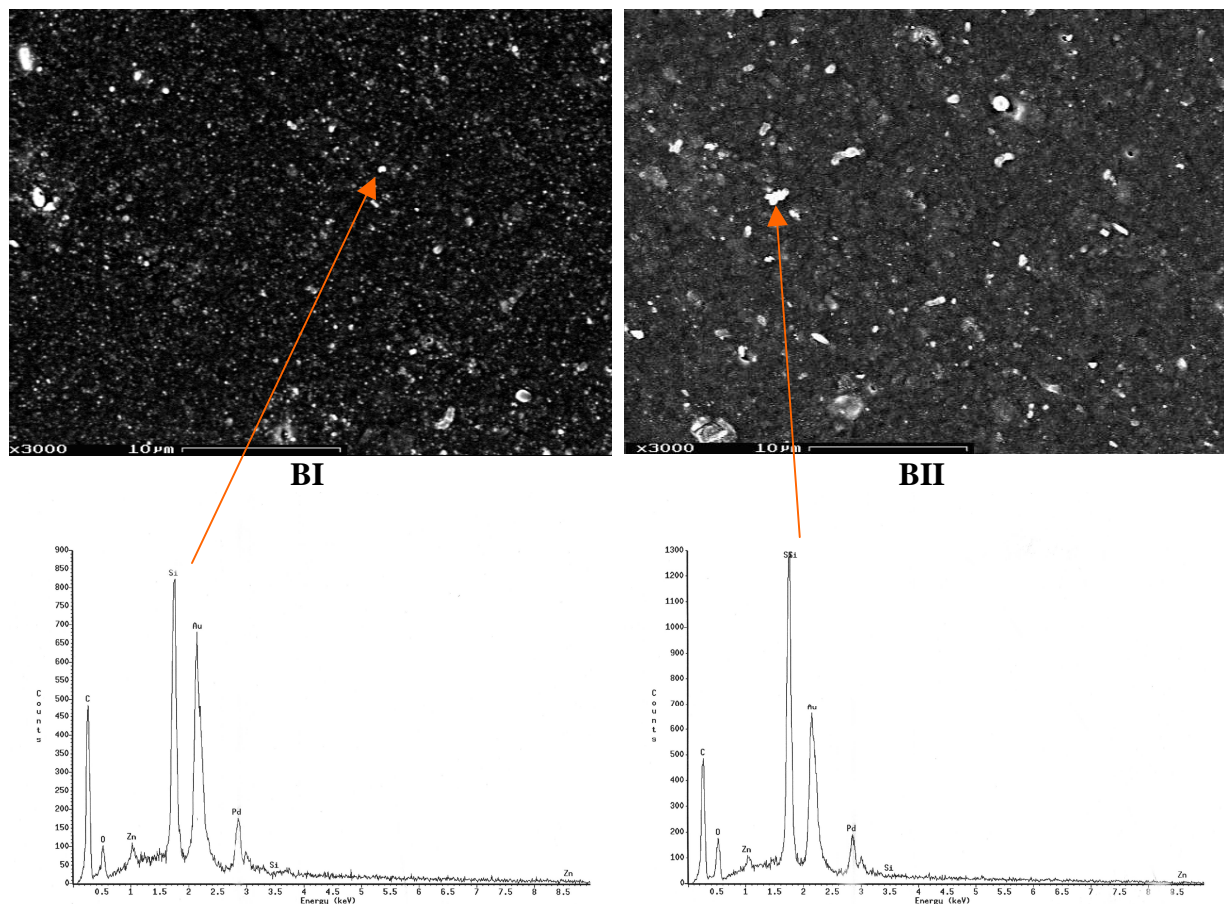
### A.IV.3. Microstructure des matériaux retenus pour l'étude

#### A.IV.3.1. Dispersion des agglomérats

La microstructure des deux matériaux **BI** et **BII** a été observée au microscope électronique à Balayage (MEB). Les échantillons ont été découpés à l'aide d'un microtome à une température de  $-90^{\circ}\text{C}$ . Les échantillons non conducteurs sont métallisés à l'aide d'un dépôt de 2.5 nm d'or et de palladium. Afin de visualiser la dispersion des silices I et II à l'échelle de l'agglomérat, l'observation est effectuée à un grossissement de ( $\times 3000$ ) pour les deux matériaux.

Les clichés montrent l'existence de nombreuses taches claires. Pour déterminer leur composition chimique, nous disposons d'une sonde avec spectrométrie à dispersion d'énergie EDS installée sur le Gémini. Grâce à des pointées du faisceau au milieu des taches, nous détectons la présence de la silice **Figure A.21**. A cette échelle d'observation, nous pouvons visualiser l'état de dispersion des charges de silice à l'échelle de l'agglomérat ( $> 500$  nm).

Ces clichés montrent que la silice **I** présente une meilleure dispersion que la silice **II** dans le caoutchouc naturel. Le mélange **BII** présente des agglomérats de silice **II** de plus grosse taille dans le cas du matériau **BII**.



**Figure A.21** – Comparaison de l'état de dispersion des silices **I** et **II** à l'échelle de des agglomérats. Analyse EDS des silices



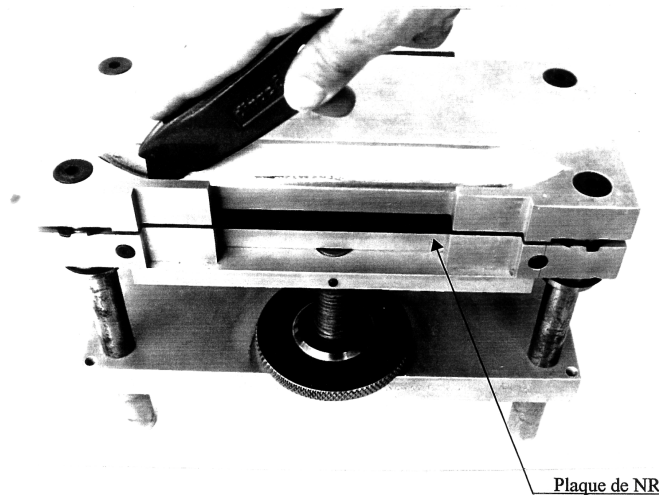
### A.IV.3.2. Dispersion des agrégats

#### A.IV.3.2.a Protocole expérimental

Afin de déterminer la dispersion des charges de silice à l'échelle de l'agrégat, des observations microscopiques sont réalisées au moyen du microscope électronique à balayage. Le choix du microscope à effet de champ Gemini s'est imposé pour pouvoir effectuer des observations à un grossissement ( $\times 100000$ ). A cette échelle d'observation, nous pourrions étudier la structure ultime de la silice c'est-à-dire l'agrégat.

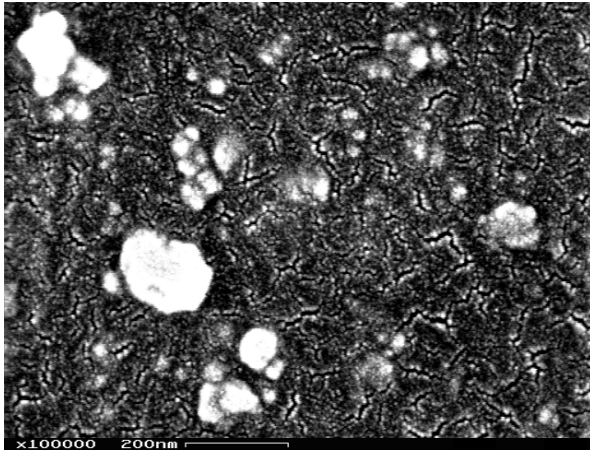
Pour réaliser nos clichés à un grossissement aussi élevé tout en gardant une bonne résolution, il faut que la tension d'accélération des électrons soit assez élevée. Toutefois, une trop grande tension d'accélération peut générer d'une part des échauffements locaux de la zone balayée et d'autre part un phénomène de charge car l'élastomère est non conducteur. L'intérêt du microscope GEMINI est de travailler à très basse tension d'accélération, nous avons réussi à l'optimiser à  $(E(HT) = 3 \text{ KV})$ .

La découpe des échantillons réalisée au microtome à froid pose quelques problèmes à cause des traces du passage du couteau détectées à cet échelle de l'observation. Nous avons opté pour une découpe au cutter grâce à un dispositif permettant d'effectuer des coupes franches dans les plaques **Figure A.22**. La plaque de l'élastomère est maintenue serrée, ce qui permet une coupe franche et sans bavure.

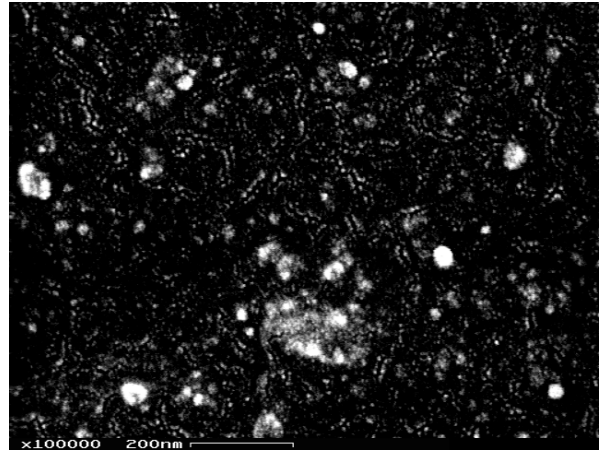


**Figure A.22** – Dispositif de découpe des plaques [André1998]

Les échantillons sont métallisés par le dépôt d'une couche de 2,5 nm d'or palladium. Ensuite une cartographie de 25 images prises aléatoirement au cœur des matériaux **BI** et **BII** est réalisée. La zone balayée par image **Figure A.23**, **Figure A.24** représente une surface de (1153 nm x 830 nm) pour une surface totale d'observation qui s'étend à 23,92  $\mu\text{m}^2$  par matériau. Un pixel mesure 1,8 nm étant donné la taille de la particule élémentaire de silice (*cf. A.III.5.2*), la résolution des images obtenues est très satisfaisante.



**Figure A.23** – Observation de l'état de dispersion des charges de silice **I** dans le matériau **BI** à un grossissement x100000



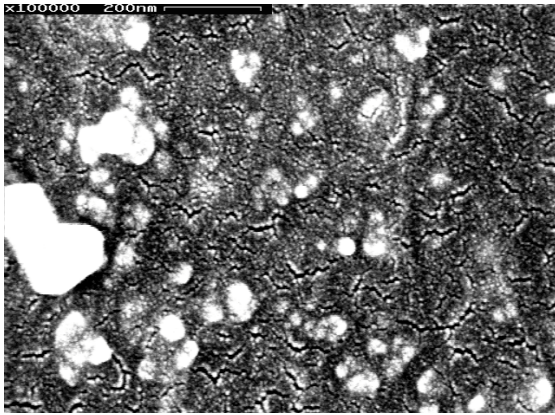
**Figure A.24** – Observation de l'état de dispersion des charges de silice **II** dans le matériau **BII** à un grossissement x100000

#### A.IV.3.2.b Exploitation des images

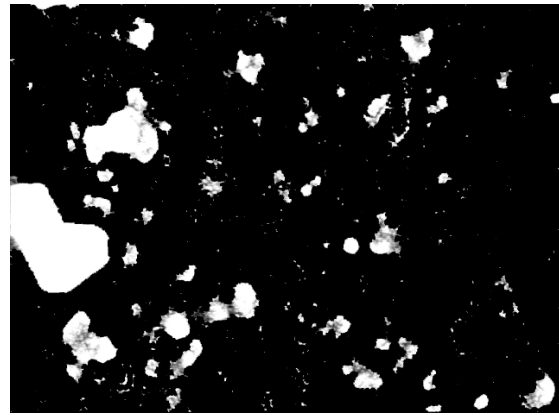
Comme le montrent les clichés **Figure A.23** et **Figure A.24**, des craquelures apparaissent sur la surface balayée, elles proviennent du sur-échauffement local qui entraîne la destruction de la couche de métallisation en or-palladium. Pour pouvoir exploiter les images, un premier nettoyage à partir de l'image initiale **Figure A.25.a** est effectué sur chaque image grâce au logiciel de traitement d'images Photoshop pour enlever le fond **Figure A.25.b**. Ensuite, un seuillage binaire est appliqué visuellement de manière à obtenir une image **Figure A.25.c** qui s'approche le plus de l'image initiale, l'image est codée seulement en deux niveaux de gris, les pixels noirs représentant les particules de silice et les pixels blancs la matrice. Le seuillage binaire n'utilise que les informations apportées par l'intensité des pixels, les points extraits peuvent former un ensemble qui ne respecte pas la morphologie des particules. Notamment, il peut comporter des particules trop petites. Nous avons appliqué une ouverture de l'image : cette opération consiste en une érosion **Figure A.25.d** suivie d'une dilatation **Figure A.25.e**. L'érosion permet de réduire la taille des particules et ainsi supprimer les régions de dimension réduite, la dilatation est l'opération duale de l'érosion, elle permet d'augmenter la surface des régions restantes. Les particules restantes présentent ainsi de meilleurs contours et sont représentatifs des agrégats de silice.

Les images sont ensuite traitées par le logiciel Image J (logiciel du domaine public). Les particules retenues font l'objet du calcul de différents paramètres (*cf.* **B.IV.2.c**) dictant leur morphologie **Figure A.25.f**.

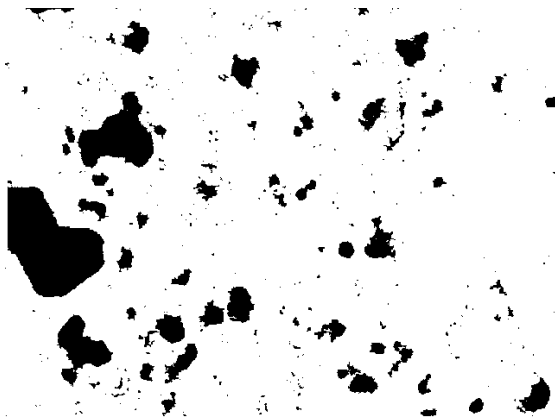
Ce traitement concerne aussi bien les 25 clichés pris dans le matériau **BI** que ceux pris dans le matériau **BII** (**Figure A.26.a,b,c,d,e,f**).



*Figure A.25.a* – Image initiale



*Figure A.25.b* – Image après nettoyage



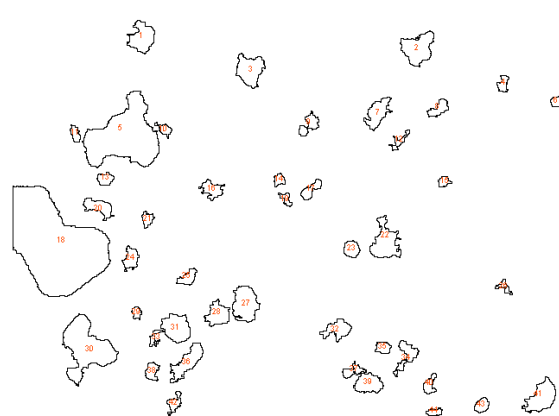
*Figure A.25.c* – Image après binarisation



*Figure A.25.d* – Image après érosion

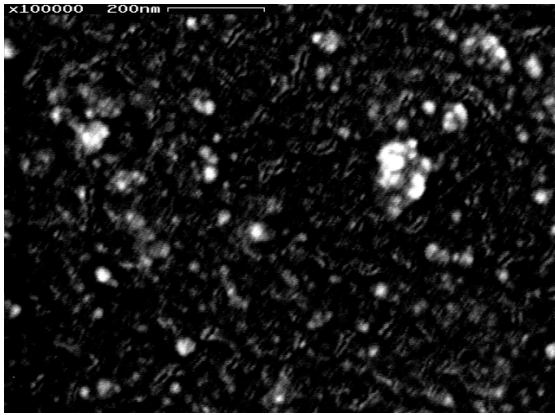


*Figure A.25.e* – Image après dilatation

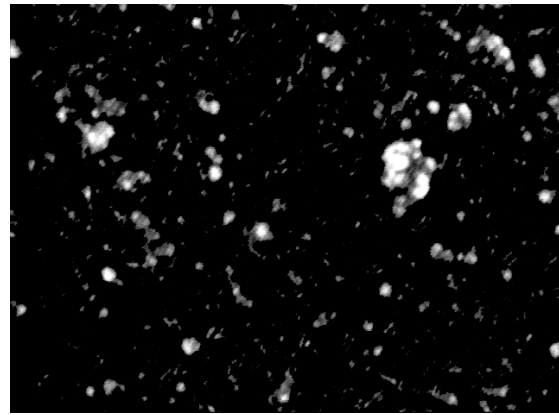


*Figure A.25.f* – Relevé de la dispersion des agrégats de silice mesurés par le logiciel Image J pour le matériau **BI**

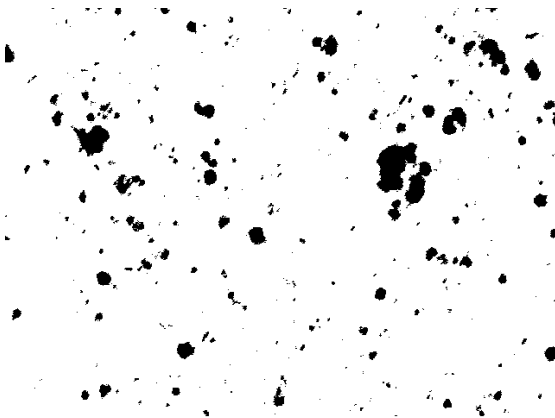
*Figure A.25* – Traitement d'images pour caractériser la dispersion des agrégats de silice dans le matériau **BI**



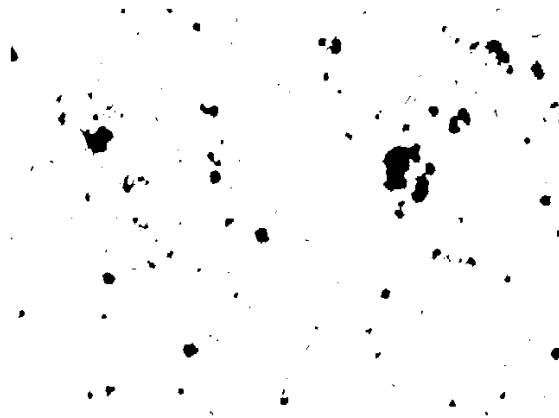
*Figure A.26.a* – Image initiale



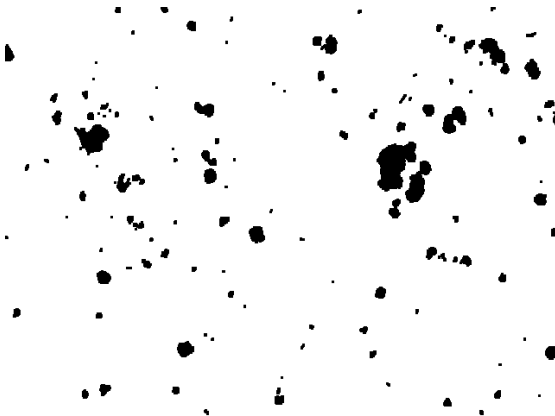
*Figure A.26.b* – Image après nettoyage



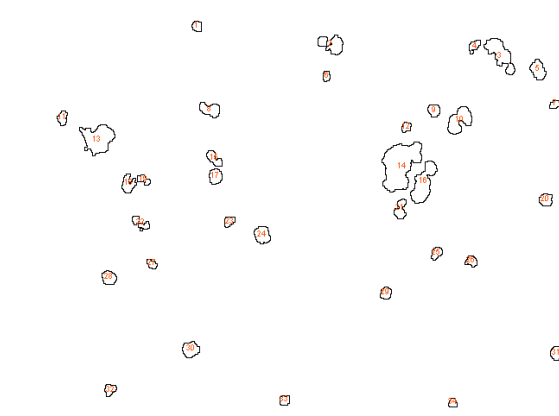
*Figure A.26.c* – Image après binarisation



*Figure A.26.d* – Image après érosion



*Figure A.26.e* – Image après dilatation



*Figure A.26.f* – Tracé de la dispersion des agrégats de silice mesurés par le logiciel Image J pour le matériau **BII**

*Figure A.26* – Traitement d'images pour caractériser la dispersion des agrégats de silice dans le matériau **BII**

A.IV.3.2.c Analyse granulométrique

Afin de comparer les deux matériaux et de caractériser la morphologie des agrégats de silice dans les deux mélanges, il est important de pouvoir calculer, à partir des clichés pris au MEB, un certain nombre de paramètres représentatifs de la morphologie de la charge :

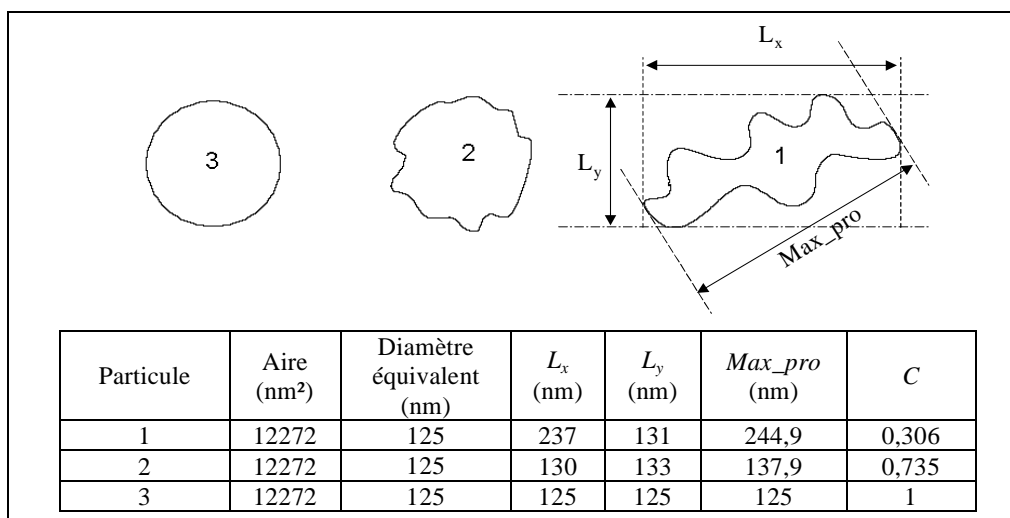
- de l'aire  $A$  des particules, on peut extraire le diamètre équivalent pour un disque de même taille :

$$D_{\text{éq}} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (\text{éq. A.10})$$

- les paramètres  $L_x$ ,  $L_y$  respectivement à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$ , représentent les dimensions du rectangle dans lequel est inscrite la particule. La mesure de ces paramètres permet d'évaluer la compacité de la particule. Plus l'écart entre la valeur moyenne des valeurs de  $L_x$  et  $L_y$  et le diamètre équivalent est grand, moins la particule est compacte ;
- la distance  $Max\_pro$  est la distance entre les points les plus éloignés de la particule. Plus l'écart entre la valeur moyenne de cette dimension avec le diamètre équivalent est grand, plus la particule est de morphologie allongée ;
- la circularité est définie par le rapport ci-dessous,  $P$  étant le périmètre de la particule. Elle vaut 1 si la particule est circulaire et elle est inférieure à 1 si la particule adopte une forme allongée ou concave.

$$C = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (\text{éq. A.11})$$

Nous présentons, pour illustrer l'intérêt des différents paramètres mesurés, les résultats de calcul obtenus par le logiciel Image J sur trois particules **Figure A.27** de même aire mais présentant des morphologies différentes.



**Figure A.27** – Illustration du type de particules rencontrées et mesure des paramètres granulométriques

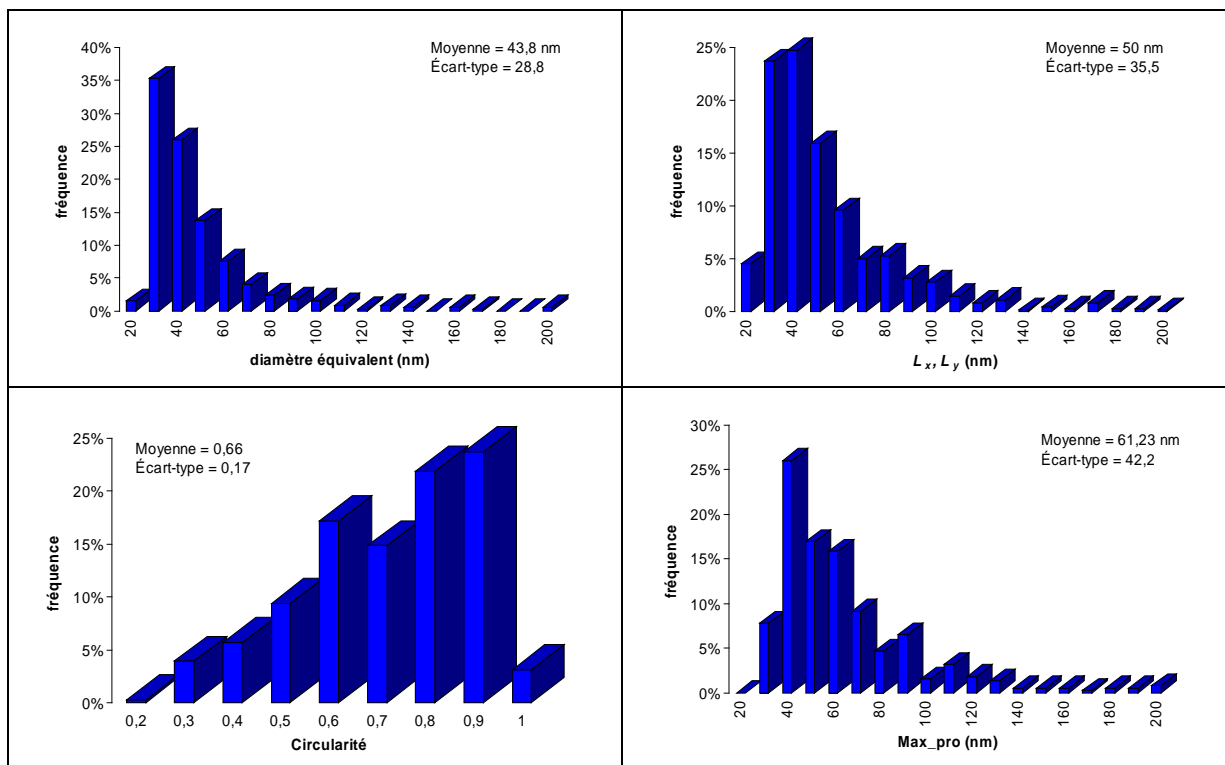


Figure A.28 – Analyse granulométrique des agrégats dans le matériau BI

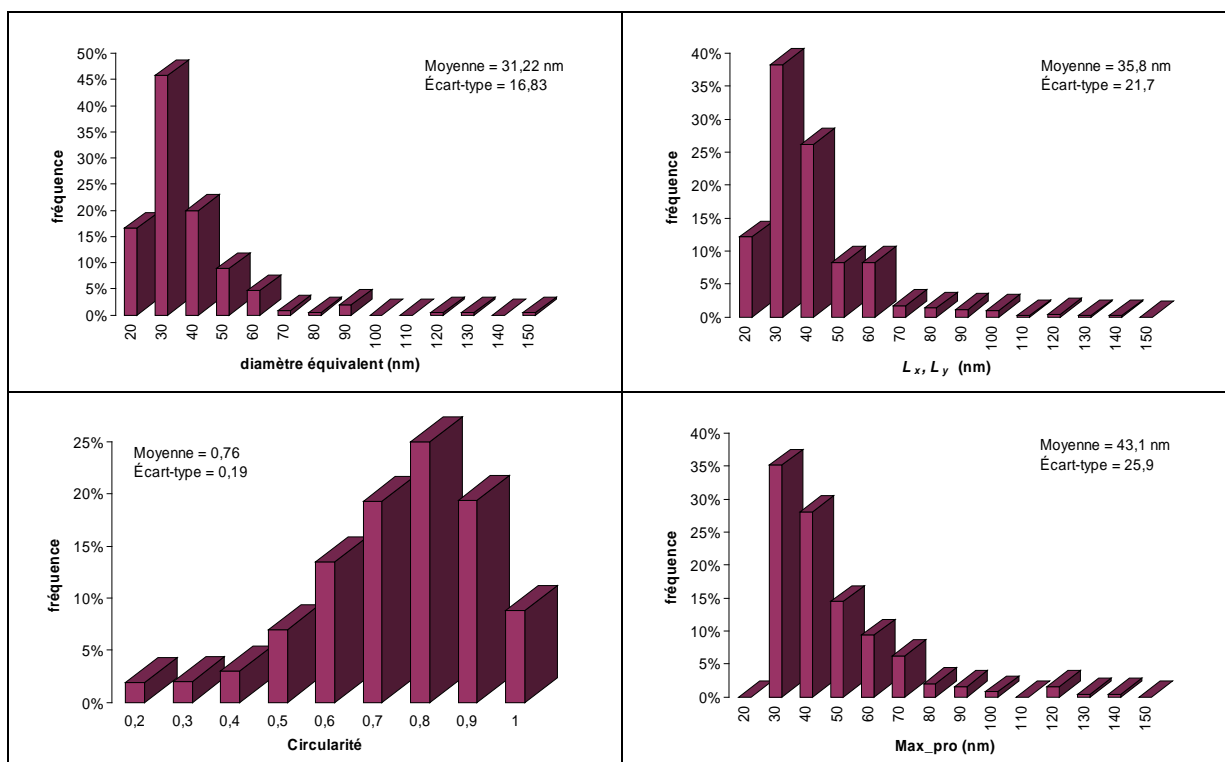


Figure A.29 – Analyse granulométrique des agrégats dans le matériau BII

Les valeurs moyennes des paramètres de morphologies sont regroupées **Tab A.11**. Nous définissons,  $E_1$  comme étant l'écart entre la valeur moyenne des ferets  $L_x, L_y$ , et le diamètre équivalent moyen  $D_{\text{éq moy}}$  et  $E_2$  comme étant la projection maximale moyenne  $Max\_pro_{\text{moy}}$  et le diamètre équivalent moyen  $D_{\text{éq moy}}$ .

$$E_1 = L_{x,y \text{ moy}} - D_{\text{éq moy}} \quad (\text{éq. A.12})$$

$$E_2 = Max\_pro_{\text{moy}} - D_{\text{éq moy}} \quad (\text{éq. A.13})$$

	$D_{\text{éq moy}}$ (nm)	$\Phi_{S_{\text{ags}}}$	$L_{x,y \text{ moy}}$ (nm)	$Max\_pro_{\text{moy}}$ (nm)	$C_{\text{moy}}$	$E_1$ (nm)	$E_2$ (nm)	Nombre d'agrégats
<b>BI</b>	43,8	10,2%	50	61,2	0,61	6,2	17,4	385
<b>BII</b>	31,2	4,6%	35,8	43,1	0,76	4,6	11,9	261

**Tab A.11** – Calcul des valeurs moyennes des paramètres de morphologie

La répartition de taille des agrégats de silice **I** **Figure A.28** est plus étalée que celle de la silice **II** **Figure A.29**. Les observations microscopiques réalisées sur les silices **Figure A.12.c**, **Figure A.12.f** nous informaient déjà sur la structure des agrégats. La silice **II** dispose d'une structure homogène à l'échelle de l'agrégat contrairement à la silice **I** qui présente une structure d'agrégats en amas.

En effet, dans le mélangeur, la désagglomération de la silice **II** est homogène du fait de la répartition structurale périodique de ces agrégats. Dans le mélange **BII** chargé de la silice **II**, les agrégats disposent ainsi de tailles similaires alors que la silice **I** de structure plus aléatoire se retrouve dans le mélange à l'échelle des agrégats dans une répartition plus étalée.

Du point de vue de la morphologie, les écarts  $E_1$  et  $E_2$  sont plus grands dans le cas de la silice **I**, ces résultats sont en accord également avec les circularités moyennes mesurées. Comme le montraient déjà les clichés **Figure A.23**, **Figure A.24**, les agrégats de silice **II** sont plus circulaires et plus compacts que ceux de la silice **I**.

Les analyses granulométriques montrent également que la taille moyenne des agrégats de silice **I** est plus grande que celle de la silice **II**. De plus, la fraction surfacique occupée dans le mélange par les agrégats de silice **I** est plus grande que celle des agrégats de silice **II**.

L'effet du taux de l'agent de couplage et de recouvrement par mélange est visible. Dans le cas de la silice **II**, il peut y avoir des réagglomérations à cause des interactions entre les groupement OH superficiels des  $m^2$  de silices non recouverts puisque le silane est en proportion insuffisante au regard de la totalité de la surface spécifique de la silice **II**. Ce n'est pas le cas pour la silice **I** qui présente une plus grande proportion d'agrégats dans le mélange. Concernant le couplage à la gomme, la silice **I** possède une plus grande proportion de surface de greffage à la gomme à l'échelle de l'agrégat que la silice **II**.

Enfin, les mesures de désagglomération en milieu aqueux qui prédisent l'état de dispersion des charges de silice dans une gomme synthétique [Bomal1996, 1998] offrent également une bonne prédiction de la dispersibilité dans le caoutchouc naturel. Nous avons obtenu une plus grande proportion surfacique en agglomérats **Figure A.11** pour la silice **II** et une plus grande proportion surfacique en agrégats **Tab A.11** pour la silice **I**.

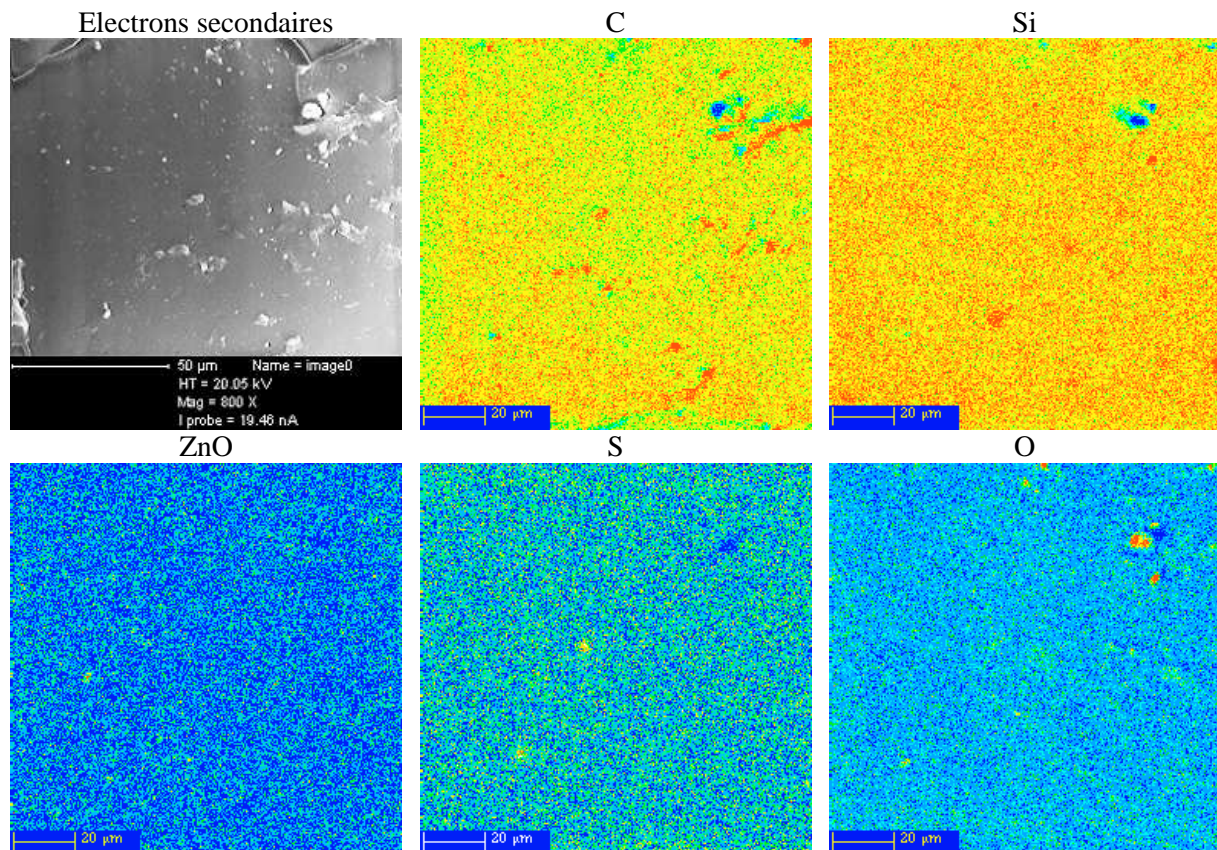


### A.IV.3.3. Analyse inclusionnaire

#### A.IV.3.3.a Etat de dispersion des agents de vulcanisation

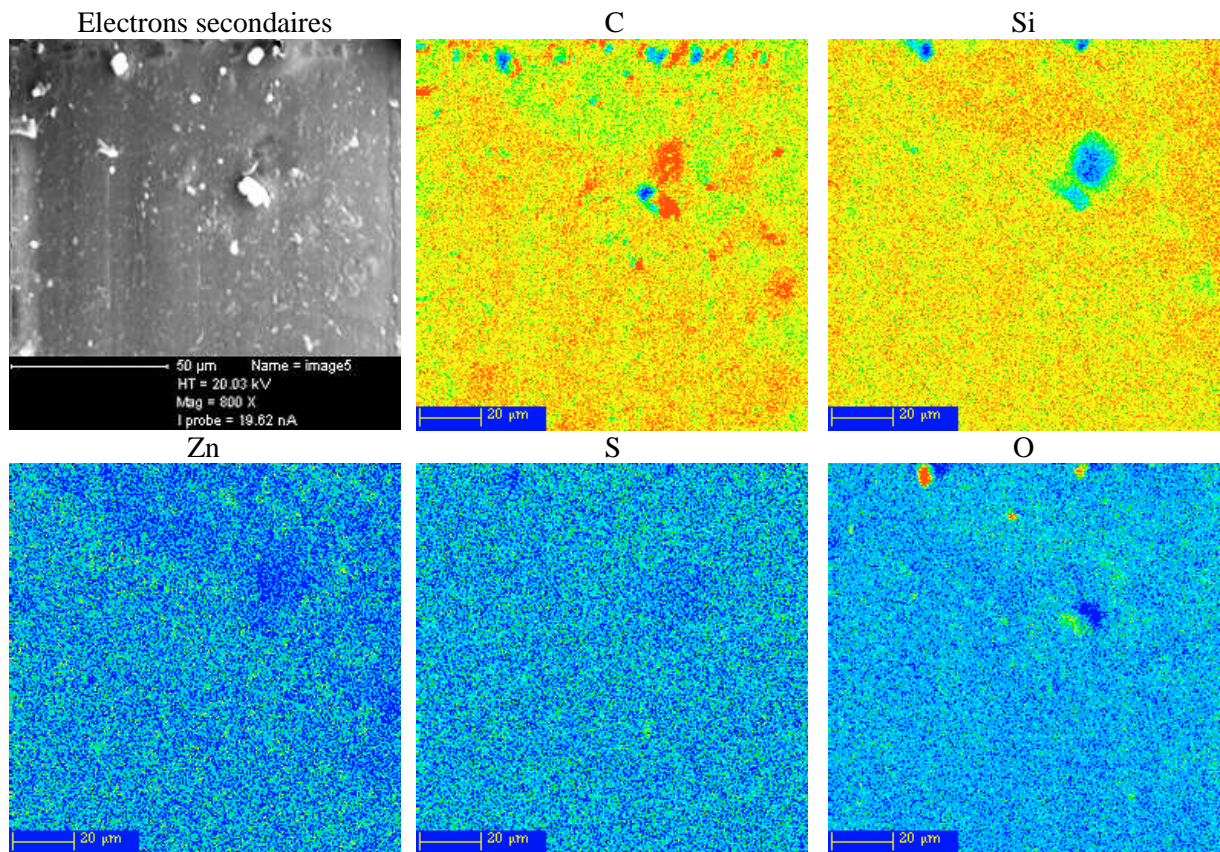
Les *Figure A.30*, *Figure A.31* montrent les cartographies de concentrations relatives des éléments (C, O, S, Zn et Si) globalement détectés dans les matériaux **BI** et **BII**. Ces cartographies traduisant la présence des éléments sur une échelle allant du bleu au rouge sont obtenues par spectrométrie à longueur d'onde à la microsonde de Castaing. Les surfaces des échantillons sont obtenues par microtomie à une température de -90 °C. La détection totale des émissions par les spectromètres nécessitent des surfaces planes. Si la surface d'analyse présente une topographie prononcée, le spectromètre (selon sa position) ne pourra pas balayer la surface entière d'analyse. A cause de cet aspect, les mesures ne peuvent être quantitatives et se contentent d'être qualitatives. Les surfaces sont métallisées par un dépôt de carbone, ce qui peut agir sur les teneurs en carbone enregistrées.

Nous constatons que l'oxyde de zinc présente une bonne dispersion dans le mélange sans agglomération. Par ailleurs, l'étape de mélangeage sous cylindre accompagnée des étapes d'homogénéisation effectuées sur les mélanges ont mené à une bonne dispersion du soufre. Nous ne détectons pas de sur-réticulations.



*Figure A.30* – Etat de dispersion des agents de vulcanisation soufre et oxyde de zinc dans le matériau **BI**

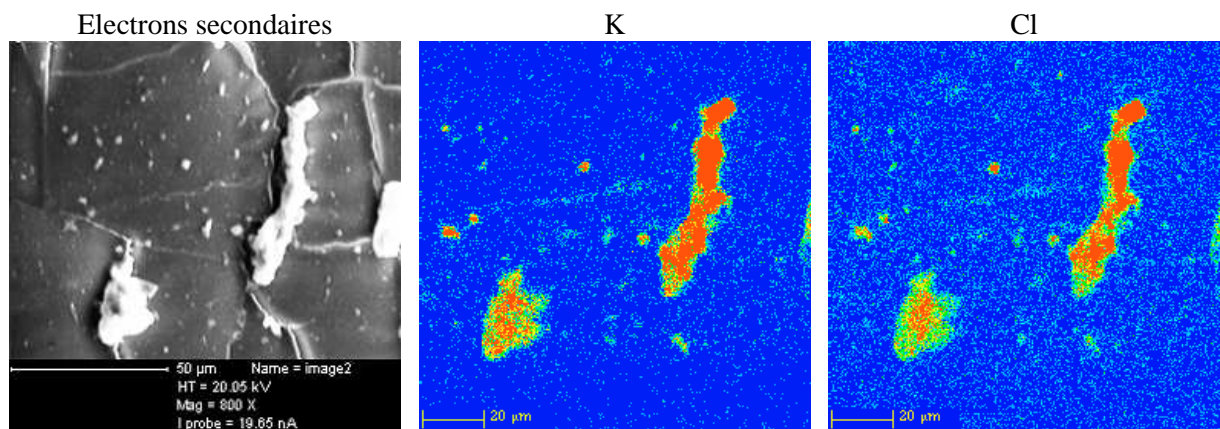




*Figure A.31* – Etat de dispersion des agents de vulcanisation soufre et oxyde de zinc dans le matériau **BII**

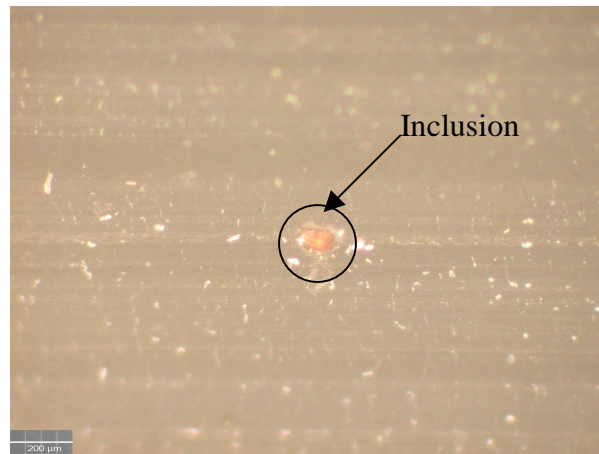
#### A.IV.3.3.b Présence d'inclusions dans les mélanges

Les analyses au microsonde de Castaing montrent la présence d'éléments inattendus dans les mélanges tels que le potassium ou le chlore. Que ce soit dans le matériau **BI** ou dans le matériau **BII**, ces éléments se regroupent en inclusions *Figure A.32* d'une taille pouvant aller de 20 µm jusqu'à 200 µm.



*Figure A.32* – Présence d'éléments inattendus tels que le potassium ou le chlore. Exemple illustré à partir des clichés de concentrations relatives réalisés sur le matériau **BII**

Notons que ces inclusions ne se trouvent jamais sur les surfaces de moulage. Nous présentons **Figure A.33** un cliché pris au microscope montrant une inclusion au cœur du mélange **BI**. Nous avons ensuite procédé au prélèvement « par scalpel » des différentes inclusions rencontrées dans les deux mélanges **Figure A.34.a**, **Figure A.34.b**. Cet exercice demande une grande précision d'exécution mais ne présente pas d'autres difficultés car les inclusions ne disposent d'aucune adhésion avec la gomme et sont facilement extractibles. Ces inclusions ne développent pas de forme caractéristique, elles sont de couleur brune, ocre, rouille, noire, blanche, ou translucide.

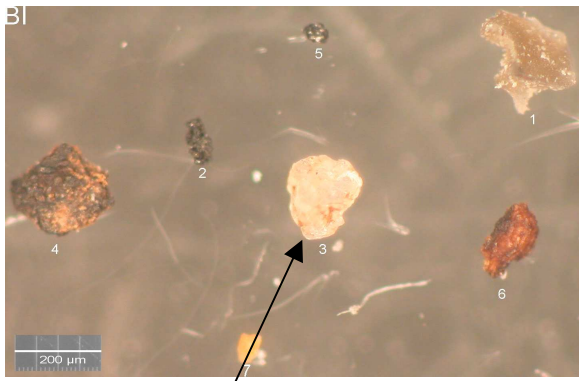


**Figure A.33** – Présence d'une inclusion dans le mélange **BI**

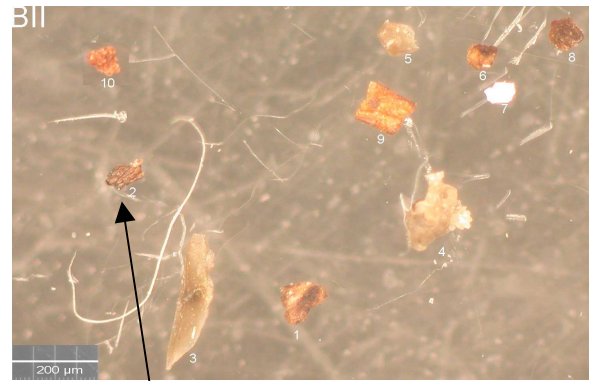
Grâce à la microsonde de Casting, une analyse élémentaire est ensuite effectuée sur l'ensemble des inclusions prélevées. Les résultats des analyses par spectrométrie à longueur d'onde (WDS) révèlent la présence d'éléments tel que le potassium, le calcium, le silicium, le chlore, l'aluminium, le magnésium, le fer ou encore le titane. Ces éléments sont inattendus dans les mélanges et encore moins en présence dans des inclusions d'aussi grande taille. La présence de silicium parmi les éléments décelés peut induire en erreur, on pourrait être tenté de penser à la présence de gros agglomérats de silice mal dispersée. Ce qui risquerait de compromettre le procédé d'élaboration.

Pour déterminer l'origine de ces inclusions, l'ensemble des ingrédients de la formulation des mélanges est analysé. L'**Annexe An-II** montre les résultats obtenus sur l'agent de protection 6PPD, sur l'agent stéarique et sur l'accélérateur de vulcanisation CBS. Aucun élément étranger n'y est détecté.

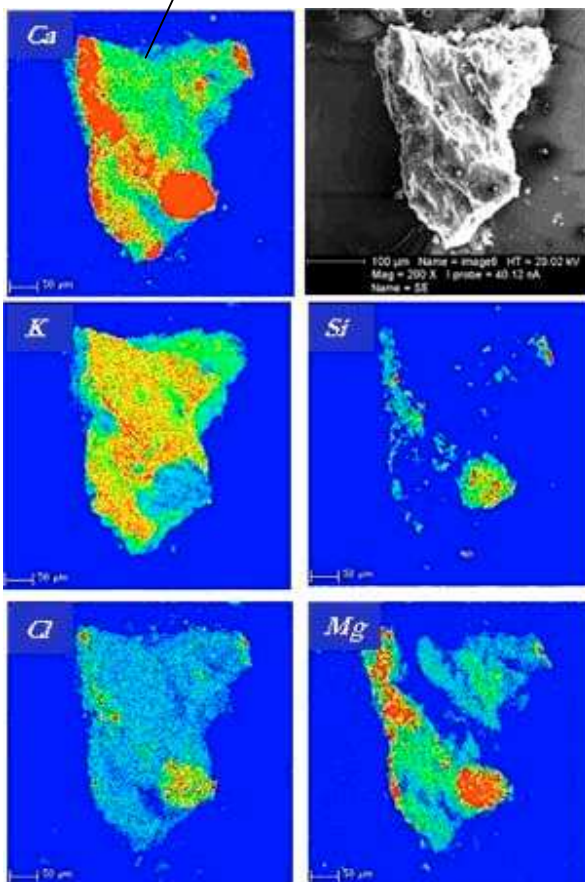




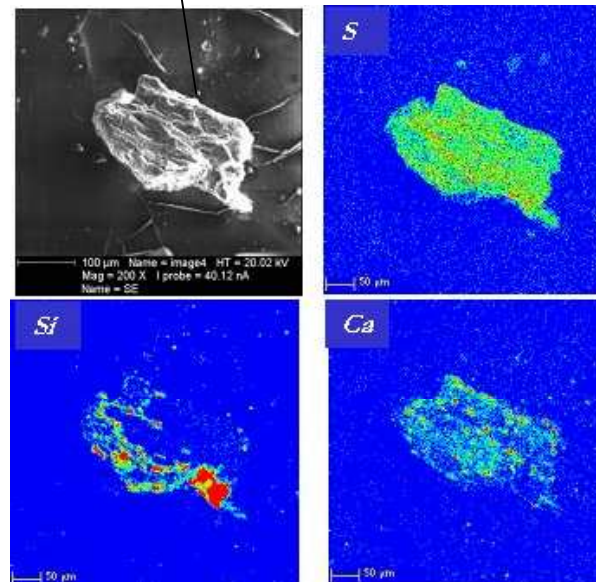
**Figure A.34.a** – Inclusions après extraction du matériau **BI**



**Figure A.34.b** – Inclusions après extraction du matériau **BII**



**Figure A.34.c** – Cartographies élémentaires de l'inclusion 3 prélevée du matériau **BI**

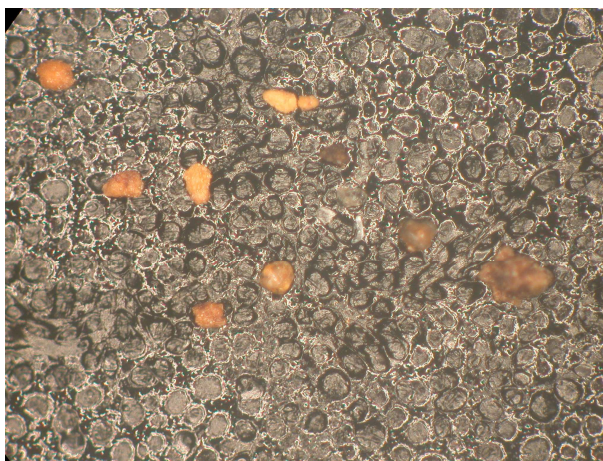


**Figure A.34.d** – Cartographies élémentaires de l'inclusion 2 prélevée du matériau **BII**

**Figure A.34** – Inclusions extraites des mélanges **BI** et **BII** et leurs cartographies élémentaires réalisées par spectrométrie à longueur d'onde (WDS)  
Présence d'éléments inattendus (K, Mg, Cl, P, Ca...)

### A.IV.3.3.c Origine minérale des inclusions

Après de longues investigations, des inclusions identiques **Figure A.35** sont finalement détectées dans le caoutchouc naturel. Elles sont d'abord prélevées par scalpel, déposées sur un scotch et métallisées au carbone pour réaliser l'analyse à la microsonde.



**Figure A.35** – Inclusions extraites du caoutchouc naturel

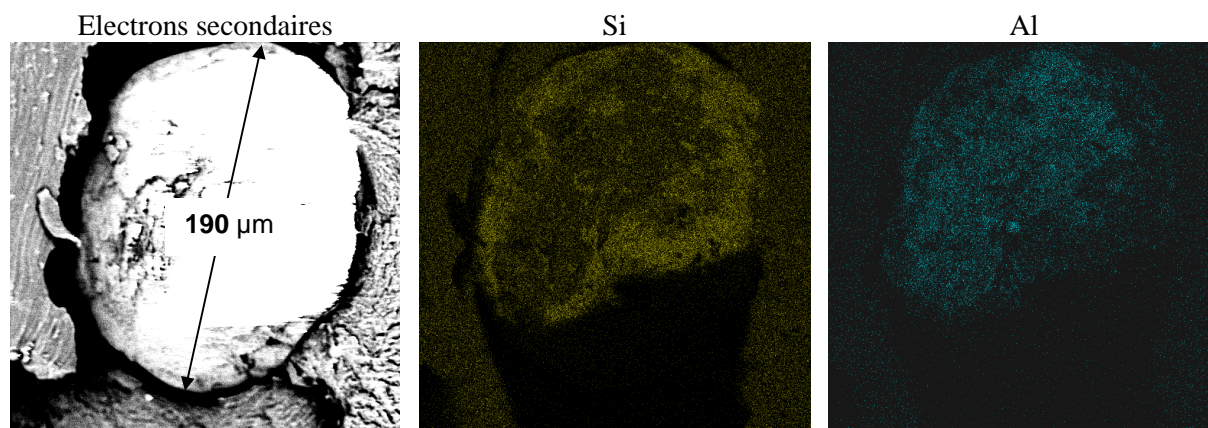
Nous regroupons les résultats de composition obtenus par spectrométrie à longueur d'onde (WDS) sous forme de tableau **Tab A.12**. Les inclusions issues du caoutchouc naturel sont composées d'éléments identiques à ceux détectés dans les mélanges **BI** et **BII**.

Inclusions	Ti	Al	P	S	K	Cl	Ca	Si	Mg	Fe
1					xx		x			
2				x	xx		xx			
3				~	xx	xx		~		
4		x	x	x	xx			x		
5			x	x	xx		x	~	~	
6		x			x			xx		x
7		x			x			xx		x
8				x	xx	xx	x	x		
9	x	x			x			xx		x
10					xx		xx			
11					x			xx		~
12					xx		xx			

**Tab A.12** – Récapitulatif des éléments détectés dans les 12 inclusions prélevées dans le caoutchouc naturel. Les éléments sont indiqués par ~, x ou xx selon leur fraction massique dans chaque inclusion

Le caoutchouc naturel employé est un caoutchouc de grade SMR10, ce grade de caoutchouc comporte un taux d'impuretés de l'ordre de 0,8%. Ces inclusions sont d'origine minérale [Koyama2001]. Nous avons pu le vérifier grâce à ces analyses élémentaires.

Notons enfin que la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) **Figure A.36** révèle la présence dans les mélanges d'inclusions contenant majoritairement du silicium et de l'aluminium d'une taille pouvant atteindre 200  $\mu\text{m}$ . Ceci ne remet, en aucun cas, en cause la dispersibilité de la silice HDS puisque des inclusions de ce type sont présentes dans le caoutchouc naturel non chargé (inclusion 6, 7, 9) (*cf. Tab 12*).



**Figure A.36** – Analyse par dispersion d'énergie sur une inclusion présente dans le mélange **BI** comportant de la silice et de l'aluminium

#### A.IV.4. Conclusion

*L'élaboration de deux matériaux comportant des charges de silice, de surfaces spécifiques différentes, incorporées dans les matrices similaires au sens des propriétés de réticulation, est une étape importante.*

*L'optimisation des formulations des mélanges pour atteindre le critère d'élaboration est basée sur l'ajustement, en fonction de la surface spécifique de la silice, des ingrédients de vulcanisation tels que l'accélérateur CBS et l'acide stéarique. Cet ajustement a mené au choix des deux matériaux **BI** et **BII** pour l'étude du comportement et de la durée de vie.*

*Consciemment, cet ajustement ne concerne pas l'agent de coulage et de recouvrement car le silane contient des tétrasulfanes susceptibles d'agir sur la densité de réticulation.*

*Sans l'ajustement du silane, le greffage se révèle meilleur pour la silice **I** dans le mélange **BI** que pour la silice **II** dans le mélange **BII**. L'analyse microstructurale a permis de confirmer ce résultat issu des essais rhéologiques. En effet, la dispersion à l'échelle de l'agrégat est meilleure dans le matériau **BI** et à l'échelle des agglomérats, le matériau **BII** présente des agglomérats de plus grande taille que le matériau **BI**.*

*Les analyses élémentaires effectuées par dispersion de longueur d'onde ont permis par ailleurs de valider le procédé d'élaboration à travers l'homogénéité de la dispersion du soufre et de l'oxyde de Zinc. La présence d'inclusions dans les mélanges provient enfin des impuretés présentes dans le caoutchouc naturel de grade SMR10.*

---

## **B.I. LE RENFORCEMENT ET L'ADOUCCISSEMENT**

---

*Dans ce chapitre, nous exposons les résultats des essais mécaniques réalisés sur les matériaux de l'étude **BI** et **BII**. L'objectif, ici, est d'explorer l'influence de la charge de silice incorporée sur le comportement mécanique et de comprendre les différents mécanismes qui régissent le comportement des matériaux.*

*Les interactions entre les charges de silice sont la source de la formation dans les composites de réseaux internes de renforcement lesquels sont détruits ou se réorganisent après sollicitation mécanique. Nous commencerons d'abord par détailler les différents systèmes de renforcement. Ensuite, à travers une campagne d'essais adaptée, nous présenterons l'influence des charges de silice sur le renforcement des propriétés mécaniques ainsi que sur l'adoucissement des contraintes.*

### **Sommaire**

---

<b>B.I. LE RENFORCEMENT ET L'ADOUCCISSEMENT.....</b>	<b>61</b>
B.I.1. Éléments bibliographiques .....	62
B.I.1.1. Les interactions (charge / matrice) .....	62
B.I.1.2. Les réseaux de charge dans la matrice.....	63
B.I.1.2.a L'agglomération .....	63
B.I.1.2.b La percolation.....	63
B.I.1.3. Les interactions charge/matrice/charge .....	64
B.I.1.4. Influence des charges sur l'adoucissement cyclique .....	64
B.I.2. Renforcement sous sollicitations monotones .....	66
B.I.2.1. Dispositif et résultats .....	66
B.I.2.2. Influence des charges de silice incorporées.....	68
B.I.2.3. Influence du système de vulcanisation .....	70
B.I.2.4. Influence de la vitesse de sollicitation.....	71
B.I.2.5. Comportement en compression uniaxiale monotone.....	72
B.I.3. Adoucissement de relaxation.....	74
B.I.3.1. Dispositif et résultats .....	74
B.I.3.2. Influence du système de vulcanisation .....	75
B.I.3.3. Influence de la déformation maximale imposée .....	76
B.I.4. Adoucissement sous sollicitations cycliques.....	80
B.I.4.1. Comportement sous chargement cyclique.....	81
B.I.4.2. Effet de la déformation sur la dissipation cyclique .....	83
B.I.4.3. Effet de la stabilisation sur le comportement cyclique.....	86
B.I.4.4. Effet de la sollicitation cyclique sur la rupture.....	88
B.I.4.5. Effet du maintien en déformation sur le comportement cyclique.....	89
B.I.5. Conclusion.....	90

---



## **B.I.1. Éléments bibliographiques**

L'usage de la plupart des élastomères serait a priori impossible dans leurs différentes applications sans le caractère de renforcement induit par l'ajout des charges. La définition du renforcement diffère selon l'usage. Pour classer les charges, on se réfère soit à la couleur (leur possibilité à donner des mélanges plus ou moins clairs) : ce sont des charges inertes ; soit à leur incidence sur les propriétés des vulcanisats : ce sont des charges renforçantes ou actives. Dans les deux cas, les charges contribuent à la diminution du prix de l'élastomère car les quantités introduites sont importantes et leur coût est toujours inférieur à celui de la gomme. Les charges qui contribuent uniquement à la réduction du prix sont des charges de « dilution ».

Une large variété de poudres minérales peut être introduite dans les élastomères, les noirs de carbone et les silices sont celles qui peuvent offrir un renforcement significatif. Pour les pneumatiques, le renforcement est souvent défini [Medalia1994] comme étant : « L'amélioration de l'abrasion, du déchirement, de la résistance à la rupture, de la rigidité et de la tenue en fatigue. »

Le caractère renforçant a été découvert à Silverton, en 1904 par l'introduction des noirs de carbone. Durant la Seconde Guerre Mondiale, le développement des caoutchoucs synthétiques, notamment du SBR, accroît l'intérêt pour les charges de noirs de carbone.

La silice commence seulement à être considérée dans les années 1980 quand le traitement de sa surface par des agents de recouvrement et de couplage fut opérant. De plus, avec la volonté d'obtention d'une meilleure résistance au roulement des pneumatiques, son développement se poursuit.

Le renforcement a une importance capitale dans l'industrie des élastomères. Malgré de nombreux travaux consacrés à ce sujet, les mécanismes qui le gouvernent ne sont pas encore complètement élucidés. Deux explications peuvent être avancées [Castaing1996] :

- les interactions entre l'élastomère et la surface de la charge (charge / matrice) sont à l'origine du renforcement ;
- la restructuration des agrégats de charges en agglomérat ou en réseau percolant est à l'origine de la transmission de contraintes plus importantes dans le matériau.

Ainsi, les caractéristiques de la charge (taille, chimie de surface), les interactions entre les charges et les interactions (charge / matrice) sont les clés de compréhension du renforcement. Par la suite, nous allons présenter les différentes interactions possibles citées en bibliographie.

### **B.I.1.1. Les interactions (charge / matrice)**

Quand la silice est incorporée au caoutchouc par malaxage, une quantité significative de caoutchouc devient du caoutchouc lié résultant d'interactions entre l'élastomère et la silice.

Par définition, le caoutchouc lié correspond à la fraction de polymère qui n'est pas extractible d'un mélange d'élastomère chargé cru (pas encore vulcanisé) par un bon solvant de l'élastomère (généralement le toluène ou encore le xylène). Cette proportion de polymère peut se trouver occluse, physioadsorbé ou chimioadsorbé à la surface de la charge [Messiner1995]. Le caoutchouc fortement lié est chimioadsorbé par la charge. Le caoutchouc physioadsorbé faiblement lié intervient dans la formation de filaments connecteurs entre les systèmes (charge / matrice). Le caoutchouc occlus va se loger dans les vides à l'intérieur ou entre les

agrégats de la charge. Il se trouve emprisonné dans les cavités et participe fortement à la proportion mesurée de caoutchouc lié.

Plusieurs paramètres ont une influence sur la proportion du caoutchouc lié :

- plus la teneur en charge est grande, plus la quantité de caoutchouc lié est grande ;
- le mécanisme de formation du caoutchouc lié étant à caractère cinétique, le temps de mélangeage et le temps de stockage du mélange cru avant vulcanisation peuvent agir sur la formation du caoutchouc lié ;
- enfin, la notion de caoutchouc lié est reliée à la structure de la charge : plus la charge est structurée, plus il y a formation de caoutchouc lié [Haidar1999].

La mobilité d'une partie du caoutchouc est limitée. Les conséquences générales sont le déplacement de la température vitreuse, la diminution du coefficient de dilatation thermique, de l'amortissement et de la mobilité moléculaire et enfin l'augmentation d'épaisseur de la couche d'interface charge / matrice [Haidar1999].

Le caoutchouc lié formé par interaction forte entre le caoutchouc et la silice est composé de deux phases ayant des mobilités différentes : une phase immobilisée et une phase mobile. La phase immobilisée est formée autour de la surface de particules de silice l'autre est plus éloignée de la surface. L'épaisseur et l'étendue de la couche immobilisée à l'interaction dépendent du degré d'interaction entre le caoutchouc et la silice, plus haut est le degré d'interaction entre le caoutchouc et la silice, plus épaisse et immobilisée est la couche d'interface. Quand la longueur de chaîne greffée augmente, l'épaisseur et l'étendue de couche d'interface diminuent et la mobilité moléculaire augmente [Ramier2004].

### **B.I.1.2. Les réseaux de charge dans la matrice**

#### **B.I.1.2.a L'agglomération**

L'agglomération ou la floculation désigne la formation dans la matrice d'amas (ou de flocs). Ce mouvement d'agrégats a lieu dans la matrice à l'issue du mélangeage. Il peut y avoir formation d'un assemblage d'agrégats appelés amas de charge. L'existence de ces agglomérats est due à une mobilité suffisante des agrégats primaires dans la matrice où ils sont incorporés [Kluppel1995]. Si l'agent de couplage est opérant, il réduit la mobilité des agrégats et agit contre l'agglomération. La notion de charges floculés en réseau « secondaire » s'agglomérant après réticulation du composite pour créer des amas nous paraît donc peu probable puisque la mobilité des agrégats est réduite dans le composite après mélangeage.

Les agglomérats silice / silice (Si-Si) présents dans les mélanges sont des agglomérats qui ne se sont pas rompus en agrégats pendant le mélangeage en raison du déficit en agent de recouvrement.

#### **B.I.1.2.b La percolation**

La percolation désigne le réseau de connexions possibles entre les agrégats. Le seuil de percolation est atteint lorsque il existe un ensemble d'objets complètement connectés qui traversent l'échantillon. Le réseau de percolation dépend de la fraction volumique de charge introduite.

Des mesures de conductivité électrique permettent de mettre en évidence la percolation dans le cas des noirs de carbone. Une augmentation de la conductivité au-delà d'une fraction

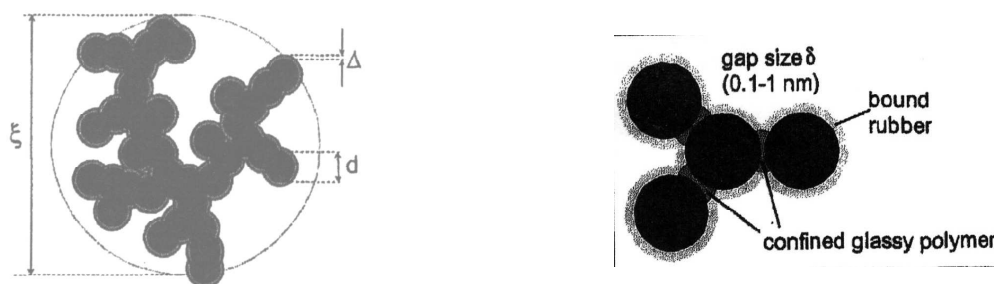


volumique de charge introduite est observée dans le cas des noirs de carbone (particules électriquement conductibles) traduisant l'existence d'un seuil de percolation. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'augmentation du module tangent à l'origine s'observe au passage d'une fraction volumique critique de percolation à 30 phr [Kluppel1995]. En revanche pour les charges de silice, l'existence d'un réseau percolant n'est possible qu'à travers des interactions impliquant la participation de la matrice [Ramier 2004] [Kluppel2004] (*cf. B.I.1.3*).

### **B.I.1.3. Les interactions charge/matrice/charge**

Quelques auteurs [Payne1962] ainsi que [Kraus1978] avancent que le renforcement aux petites déformations provient de la formation du réseau secondaire de charges floculées. [Wolff1996] le confirme puisque la silice en tant que charge polaire, ne crée pas de liaisons fortes avec les chaînes apolaires de la gomme et il conclut que le renforcement est apparenté au réseau secondaire de charges floculées. Il insiste sur la formation de ce réseau résistant aux petites déformations car les silices possèdent de fortes énergies de cohésion. Il montre également que ce renforcement, important aux petites déformations, disparaît au-dessus d'une déformation égale à 200%.

La notion d'un réseau percolant composé uniquement de charges de silice est mise en doute en cas de présence de l'agent de couplage et de recouvrement par [Ramier 2004]. L'auteur étudie plusieurs nuances de caoutchouc synthétique (SBR) renforcé de charges de silice présentant des taux différents de recouvrement de leur surface dans le but d'agir sur l'épaisseur de la couche du polymère immobilisé à la surface de la charge. Il interprète le renforcement aux petites déformations par l'existence d'un réseau percolant mixte composé d'agrégats de charges de silice reliés entre elles par une couche de polymère lié (silice - polymère lié - silice). [Kluppel2004] considère également l'existence d'une couche vitreuse de polymère lié adsorbée à la surface de la silice autour d'un réseau de charges percolant, **Figure B.1**, assurant le transfert de contraintes lors de la sollicitation mécanique entre les agrégats de silice.



**Figure B.1** – Schéma illustrant la présence du polymère à mobilité réduite 'polymère lié' responsable de la rigidité du réseau (Si-Pl-Si) [Kluppel2004]

### **B.I.1.4. Influence des charges sur l'adoucissement cyclique**

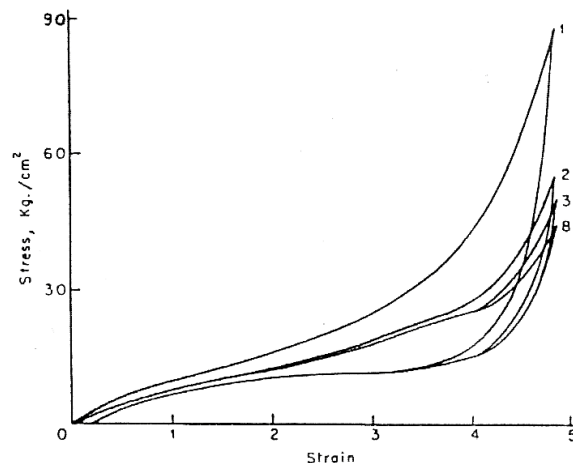
On définit l'adoucissement du matériau par la baisse de ses propriétés mécaniques sous chargement cyclique. La notion du renforcement est intimement liée à celle de l'adoucissement [Mullins1947] [Robisson2000] puisque cette dernière consiste souvent en la destruction du renforcement apporté par les charges.

Aux petites déformations, l'effet de la charge sur le module dynamique a été étudié [Payne1971]. Le module de conservation diminue avec l'amplitude de déformation dynamique jusqu'à atteindre un plateau alors que le module de perte passe par un maximum. Cet effet est attribué aux conditions de sollicitations (température, fréquence de sollicitation). Cependant, d'autres facteurs tels que la teneur en charge, la surface spécifique, la morphologie et la dispersion ultime des charges sont directement liés à ce phénomène.

Aux grandes déformations, pour un chargement cyclique à élévation maximale imposée **Figure B.2**, on observe une perte de rigidité du matériau au cours des cycles de chargement menant à une diminution de la contrainte qui se stabilise au bout de quelques cycles. Cet effet est appelé **effet Mullins**. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène en liaison avec les interactions charge / matrice :

- rupture des chaînes interparticulaires [Bueche1960], [Bokobza2003] ;
- rupture ou glissement à l'interface (charge / matrice) [Dannenberg1975] ;
- rupture du réseau de percolation formé par les charges [Mullins1971] [Wolff1996] ;
- endommagement par cavitation aux pôles des inclusions ou des amas de charges [Saintier2001] ;
- décohérence du réseau percolant (charge/ matrice /charge) [Ramier2004] [Kluppel2004].

L'effet Mullins est également observé sur les élastomères non chargés. Dans le cas du SBR non chargé, il est attribué, au caractère viscoélastique de son comportement mécanique [Robisson2000]. Dans le cas du caoutchouc naturel non chargé, l'effet Mullins est également observé. En absence de charges de renfort, l'adoucissement est attribué à la formation et à la fusion des cristallites lors du cycle de chargement. Cet aspect est décrit de manière plus approfondie dans la section (**B.II.4.3**).

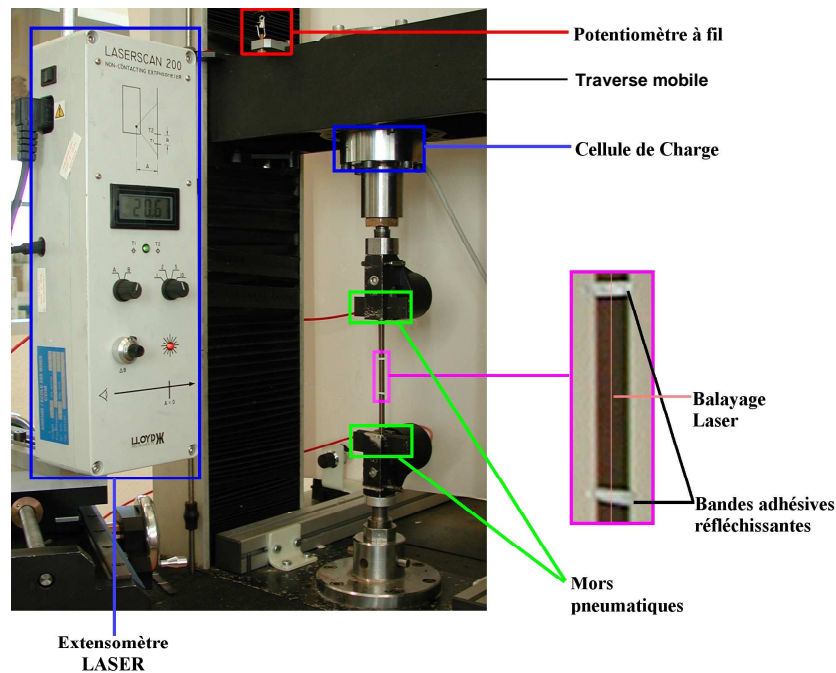


**Figure B.2** – Effet Mullins observé par [Hardwood1966] sur un essai de traction cyclique piloté en déformation maximale constante sur le caoutchouc naturel

## B.I.2. Renforcement sous sollicitations monotones

### B.I.2.1. Dispositif et résultats

Les essais de traction sont effectués sur des lanières de dimension (90 x 10 x 4 mm) découpées dans les plaques obtenues par moulage par compression. La découpe des lanières parallèlement à la direction de calandrage est réalisée au moyen d'un système de serrage de plaques permettant une découpe franche et droite (*cf. A.IV.4.2.a, Figure A.22*). Les essais sont effectués à l'aide d'une machine électromécanique de type Instron de capacité 2 tonnes permettant d'appliquer des grands déplacements *Figure B.3*. La mesure de la déformation longitudinale est assurée par un extensomètre 'laser' capable de mesurer de grandes déformations. L'intérêt de l'extensomètre 'laser' en comparaison avec un capteur de déplacement traverse classique (LVDT ou jauge à fil) est d'accéder à la déformation dans la zone utile de l'éprouvette. Grâce à la mesure de la déformation dans la zone utile délimitée par deux bandes adhésives réfléchissantes, l'extensomètre 'laser' permet ainsi d'éviter les erreurs de mesure induites par les effets de bord à proximité des mors. Par ailleurs, l'extensomètre 'laser', sans contact avec l'éprouvette de traction, présente l'intérêt de ne pas altérer la mesure de la déformation locale contrairement aux capteurs de déformation classiques montés directement sur l'éprouvette.



**Figure B.3** – Machine de traction uniaxiale de type Instron. Sollicitation de traction sur une éprouvette lanière et mesure de la déformation dans la zone utile par extensomètre 'laser'

Pour réaliser l'essai de traction, le maintien de l'éprouvette lanière est assuré par des mors pneumatiques disposant d'une surface en caoutchouc tissé et ne tolérant aucun glissement lors de l'étirement.

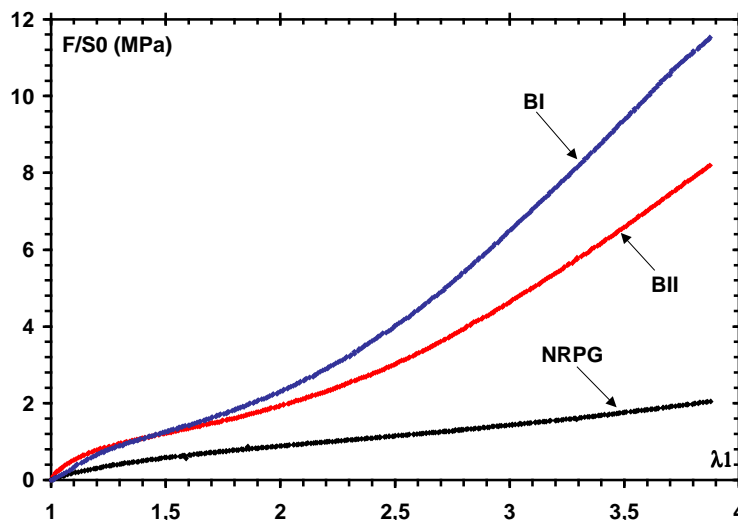
Les essais sont pilotés à l'aide de l'extensomètre 'laser' à vitesse de déformation constante. La vitesse de déformation est mesurée grâce aux valeurs d'allongement prélevées sur l'extensomètre 'laser'. (éq. B.1)

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} ; \quad \lambda_1 = \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} = 1 + \varepsilon ; \quad \dot{\varepsilon} = V = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta t} \quad (\text{éq. B.1})$$

Nous superposons, **Figure B.4**, les courbes de traction obtenues à une vitesse de déformation égale à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour les matériaux de l'étude **BI** et **BII** en comparaison avec le caoutchouc naturel non chargé **NRPG**. Rappelons que les matériaux **BI** et **BII** sont renforcés respectivement par la silice **I** de surface spécifique égale à  $113 \text{ m}^2/\text{g}$  et par la silice **II** de surface spécifique égale à  $189 \text{ m}^2/\text{g}$ .

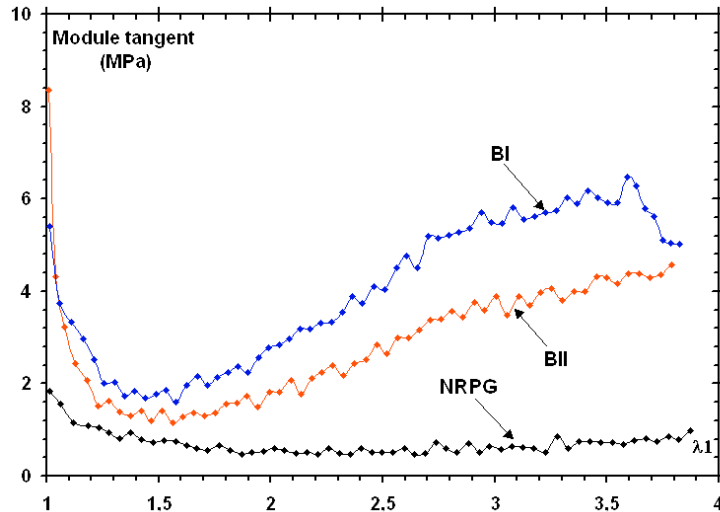
Les courbes font intervenir la contrainte nominale ( $K_1 = F/S_0$ ) dite de Piola Kirchoff n°1 (cf. C.IV.I) et l'élongation ( $\lambda_1 = L/L_0 = 1 + \varepsilon$ ). L'indice 1 correspond à la direction de sollicitation, les directions transverses étant 2 et 3.

Tout d'abord, les courbes de traction illustrent le comportement habituellement obtenu pour les élastomères chargés. La courbe admet une forme en S comprenant un point d'inflexion indiquant un comportement hyperélastique des matériaux.



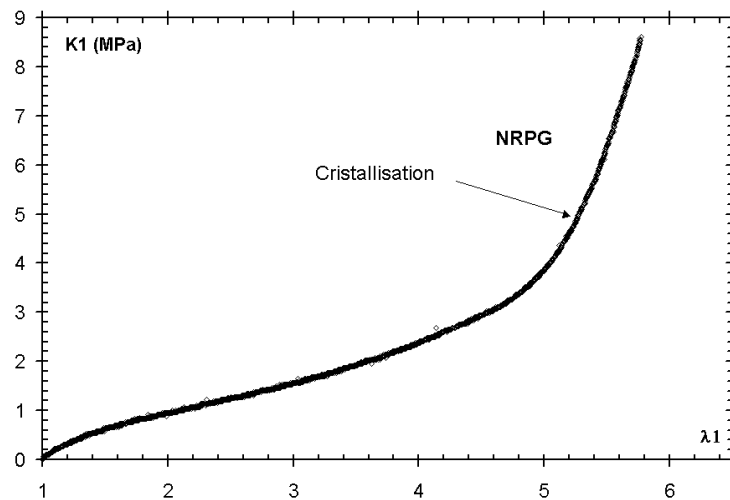
**Figure B.4** – Courbes de traction uniaxiale sur lanières. Influence de la charge de silice sur le comportement en traction

Une autre manière de présenter ces résultats, **Figure B.5**, consiste à tracer le module tangent ou module de corde (première dérivée de la contrainte nominale par rapport à l'élongation) en fonction de l'élongation  $\lambda_1$ . La courbe traduisant le module de corde en fonction de l'élongation peut être décrite en deux zones : la première comprend les déformations ( $\lambda_1 < 1,6$  pour **BI**,  $\lambda_1 < 1,8$  pour **BII**) et consiste en la chute du module tangent. Ensuite, le module tangent augmente pour les élongations supérieures. Pour le matériau **BI**, nous pouvons constater la présence d'une troisième zone où le module tangent diminue à partir d'une élongation égale à 3,7.



**Figure B.5** – Courbes de module tangent en fonction de l'élongation  $\lambda_1$ . Influence de la charge de silice sur le comportement en traction

Le comportement du caoutchouc naturel **NRPG** présente une augmentation brutale de la contrainte et du module tangent **Figure B.6** aux très grandes déformations. A partir d'une élongation seuil égale à 4,8, la phase cristalline apparaît et conduit à l'augmentation de la contrainte.



**Figure B.6** – Courbe de traction du caoutchouc naturel non chargé NRPG. Apparition de la cristallisation et raidissement du matériau à partir d'une élongation égale à 4,8

### **B.I.2.2. Influence des charges de silice incorporées**

Le renfort apporté par les charges de silice se traduit sur la courbe de traction par la supériorité des modules sécants et tangents des nuances chargées de silice par rapport au caoutchouc naturel non chargé **NRPG**. Nous pouvons constater que le module tangent du caoutchouc naturel non chargé augmente peu en fonction de l'élongation même à une élongation de 4. En présence des charges de silice, le renforcement est différent selon qu'on se trouve en petites ou en grandes déformations.

Le module tangent à l'origine pour le matériau **BII** est égal à 8,4 MPa. Il est supérieur à celui du matériau **BI** égal à 5,4 MPa. Aux petites déformations ( $\lambda_1 < 1,4$ ), le module sécant pour le

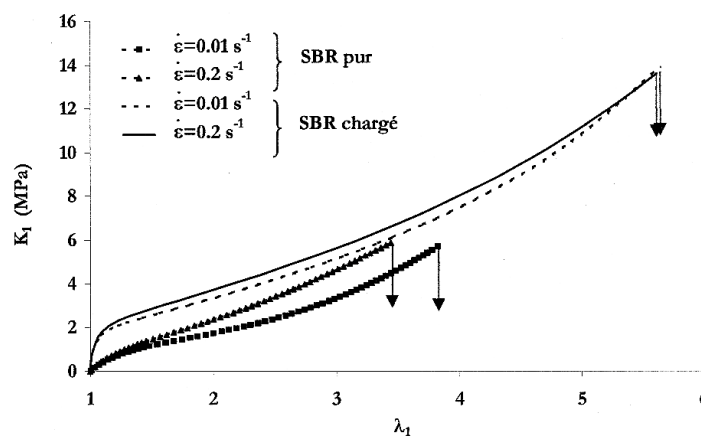
matériau **BII** chargé de la silice **II** l'emporte sur celui du matériau **BI** renforcé par la silice **I**, **Figure B.4**. A partir de  $\lambda_1 = 1,4$ , cette tendance s'inverse, le matériau **BI** présente une meilleure rigidité aux grandes déformations.

Le renforcement de la matrice par les charges de silice doit être tributaire de la surface d'interactions mise en jeu entre les charges et la matrice. Le renforcement doit dépendre, en partie, du nombre de sites d'interactions possibles entre la gomme et la charge. Ainsi la surface spécifique de la charge apparaît comme un paramètre primordial pour le renforcement (*cf. A.IV.3*). Tout portait donc à croire que la silice **II** disposant d'une plus grande surface spécifique présenterait un meilleur renforcement que la silice **I** de plus petite surface spécifique. Or, les résultats des essais de traction montrent une tendance inverse.

En effet, ces résultats sont liés directement aux formulations des mélanges. Aux petites déformations, le renforcement est attribué à la présence des agglomérats (Si-Si) [Klüppel1995] non rompus en agrégats lors du mélangeage à cause du déficit de l'agent de recouvrement (*cf. A.IV.4.1*) ou encore à la contribution des agglomérats (Si-PI-Si) (*cf. B.I.3*) créés à partir de l'adsorption d'une couche vitreuse de polymère liée [Klüppel2004] [Ramier2004].

La silice **II** présente des agglomérats de plus grande taille que la silice **I** (*cf. A.IV.4.1*) et puisqu'il existe une proportion de sa surface restée libre et non recouverte par le silane, la silice **II** est susceptible de développer des agglomérats de silice reliés entre eux par une couche de polymère lié. Ces différents agglomérats sont une source de renforcement aux toutes petites déformations.

Pour le matériau **BII**, les agglomérats se comportent comme des hétérogénéités et agissent comme des concentrateurs de contraintes en renforçant le matériau aux toutes petites déformations. Ensuite à cause de la faible adhésion à la matrice, ils affaiblissent le comportement du matériau. En effet, lors de son étude sur le SBR chargé de silice sans traitement par le silane, [Robisson2000] observe un module de traction à l'origine très élevé de l'ordre de 100 MPa, ceci est dû à la présence d'agglomérats de silice mal dispersés pouvant atteindre une taille allant jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ . Ensuite, le module tangent décroît fortement **Figure B.7**. Le module tangent aux grandes déformations SBR chargé est comparable à celui du SBR non chargé « pur », ce qui indique qu'après rupture interne ou décohésion des agglomérats, la sollicitation mécanique est supportée seulement par la matrice.



**Figure B.7** – Essais de traction uniaxiale. Comparaison entre le SBR pur et le SBR chargé de silice. Chute du module tangent aux grandes déformations

Aux grandes déformations, nous constatons une augmentation du module tangent en fonction de l'élongation pour les nuances chargées de silice, alors que le caoutchouc naturel non chargé ne présente pas de renforcement. Ceci est signe de l'apport des agrégats de silice dont le couplage à l'interface avec le caoutchouc naturel est assuré par le silane. Les agrégats bien couplés à la matrice peuvent agir comme des « charges réticulantes » [Ansarifar2003]. Le renforcement aux grandes déformations est donc lié à l'étendue de surface mise en jeu à l'échelle de l'agrégat. Les agrégats présents dans le matériau **BI** apportent un meilleur renforcement que ceux du matériau **BII** puisque la silice **I** comporte un plus grand nombre de sites d'adsorption à l'échelle de l'agrégat (*cf. B.IV.2*). Les agrégats de silice **I**, bien couplés à la matrice, jouent le rôle de nœuds de réticulation conduisant à des niveaux de renforcement supérieurs à ceux obtenus pour la silice **II**, dont le nombre et la taille moyenne des agrégats restent inférieurs à ceux de la silice **I**.

En effet, lors de l'élaboration de nos mélanges, une même quantité de l'agent de couplage a été employée pour les deux matériaux. Cette quantité égale à 4 phr semble ne pas suffire pour la totalité de la surface de la silice **II** (de plus grande surface spécifique). En revanche, cette quantité améliore les propriétés du mélange chargé de la silice **I**.

En conclusion, nous attribuons le meilleur renforcement aux petites déformations apporté par la silice **II** à un apport plus important des agglomérats (Si-Si) et (Si-Pl-Si). Aux grandes déformations, quand l'étendue de surface mise en jeu entre les agrégats de silice **I** est plus grande, il en résulte un meilleur renforcement.

Le changement de pente aux grandes déformations est lié également à la cristallisation de la matrice caoutchoutique. Nous pouvons d'ores et déjà supposer que la cristallisation apparaît pour un seuil d'allongement plus petit dans le matériau **BI** du fait de la distribution des agrégats et de la topologie de réticulation fournissant des chaînes macromoléculaires plus courtes dans le matériau **BI** et amenant vers une proportion de phase cristalline plus élevée. En effet, la caractérisation de l'apparition et du développement de la phase cristalline dans les deux matériaux est menée pour les deux matériaux grâce aux essais de diffraction aux rayons X (*cf. B.II.2*).

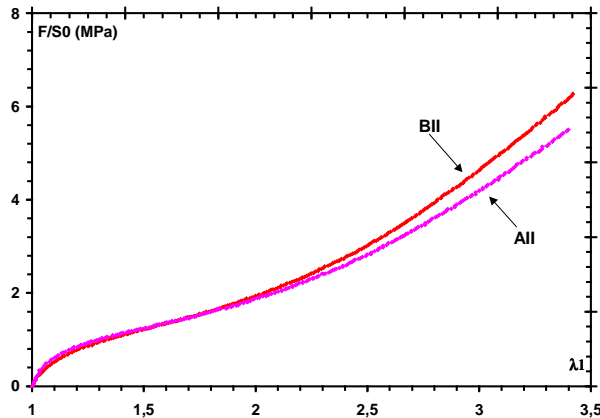
Il est à noter, par ailleurs, que le matériau **BI** présente un adoucissement de son module tangent signe d'un endommagement qui surviendrait à partir d'une élongation égale à 3,7. L'interface agrégats / matrice assurant le renforcement aux grandes déformations semble être affectée à partir de cette élongation.

### **B.I.2.3. Influence du système de vulcanisation**

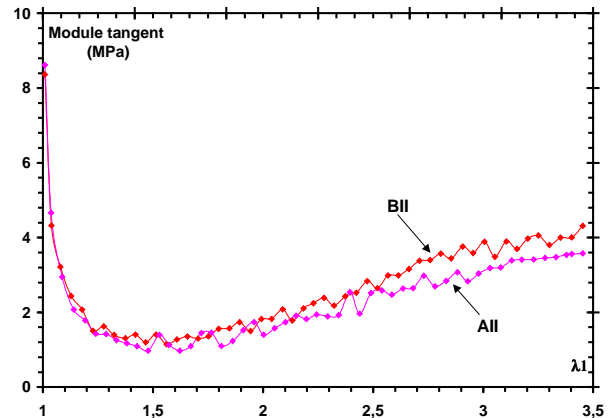
La formulation du matériau **BII** a été optimisée en ajustant les quantités de l'agent d'accélérateur de vulcanisation CBS ainsi que de son activateur l'acide stéarique par rapport à la surface spécifique de la silice **II**. Afin d'étudier l'effet de cet ajustement sur les propriétés mécaniques en traction, nous superposons, *Figure B.8*, les courbes de traction obtenues à la même vitesse  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour les matériaux **AII** et **BII**. Nous traçons également les évolutions des modules de corde correspondants *Figure B.9*.

Les modules tangents à l'origine pour les matériaux **AII** et **BII** sont respectivement égaux à 8,6 MPa et 8,4 MPa. La cinétique d'évolution du module tangent est identique lors des petites déformations. La différence entre les deux matériaux est constatée à partir d'une élongation autour de 2,4.

L'état de dispersion des charges de silice n'étant pas affecté par les ingrédients de vulcanisation, aucune différence n'est notée aux petites déformations. En revanche, comme nous l'avons vu (*cf.* A.IV.3.2), le CBS agit également sur la longueur des ponts (soufre) et sur le nombre de nœuds de réticulation présents dans la matrice [Ramier2004]. L'effet du recalage de l'accélérateur de vulcanisation CBS est donc opérant aux grandes déformations quand les chaînes macromoléculaires sont bien étirées. La meilleure réticulation du matériau **BII** participe vraisemblablement à l'apparition « plus tôt » et au développement de la phase cristalline responsable du raidissement du matériau.



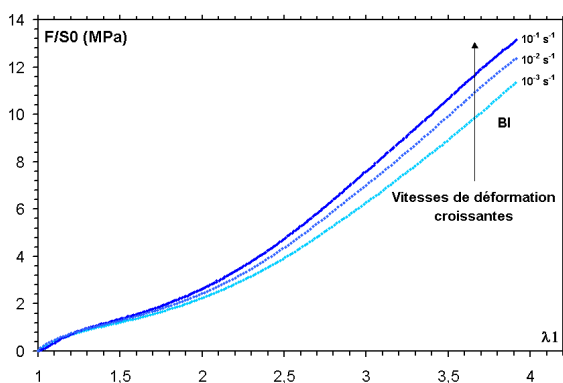
**Figure B.8** – Courbes de traction uniaxiale sur lanières des matériaux **AII** et **BII**. Influence de l'ajustement des quantités du CBS et de l'AS lors de la formulation



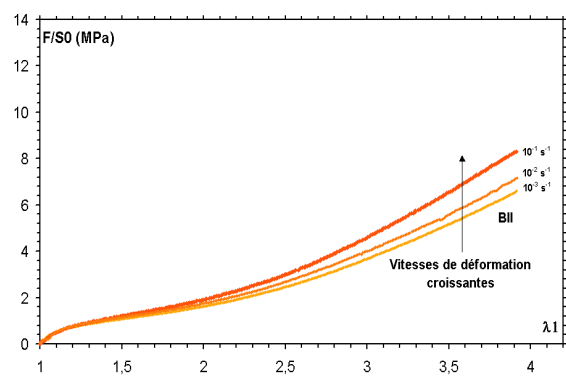
**Figure B.9** – Courbes de module de corde. Influence de l'ajustement des quantités du CBS et de l'AS lors de la formulation

#### B.I.2.4. Influence de la vitesse de sollicitation

Trois décades de vitesse de déformation  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  sont imposées aux lanières en traction uniaxiale dans le but d'étudier l'effet de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique en traction. Nous présentons les courbes obtenues pour le matériau **BI** *Figure B.10* et pour le matériau **BII** *Figure B.11*.



**Figure B.10** – Courbes de traction uniaxiale sur lanières sollicitées à trois décades de vitesse de déformation pour le matériau **BI**



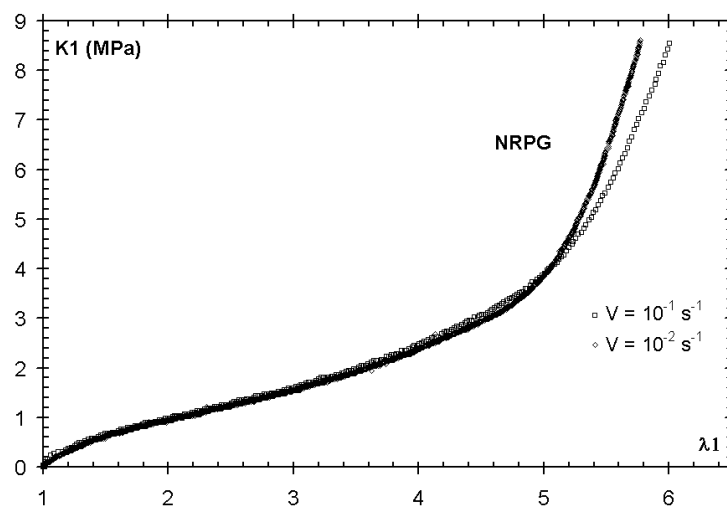
**Figure B.11** – Courbes de traction uniaxiale sur lanières sollicitées à trois décades de vitesse de déformation pour le matériau **BII**



L'effet de la vitesse de sollicitation n'est pas manifeste sur le module tangent à l'origine, son effet n'apparaît qu'à partir d'une élongation seuil égale à 1,7 pour le matériau **BI** et égale à 2 pour le matériau **BII**.

L'effet de la vitesse de chargement est généralement relié au caractère viscoélastique du comportement des élastomères chargés. Autrement dit, le comportement des matériaux peut être considéré hyperélastique en dessous de ces déformations.

Concernant le caoutchouc naturel non chargé **NRPG**, les essais de traction menés pour deux vitesses de déformation  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  **Figure B.12** montrent que l'effet de la vitesse de sollicitation n'est pas visible avant la cristallisation. Le seuil de cristallisation diminue avec la vitesse de déformation imposée. Plus le temps de sollicitation est long, plus les chaînes disposent du temps nécessaire pour mieux s'orienter dans la direction de traction. Il en résulte un taux de cristallisation plus élevé pour une vitesse de déformation plus faible au même niveau de déformation.



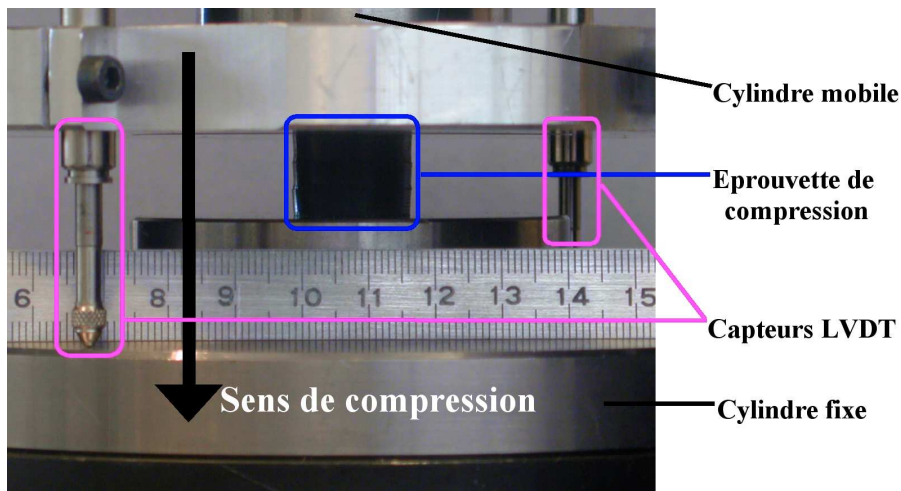
**Figure B.12** – Courbes de traction uniaxiale sur lanières sollicitées à deux décades de vitesse de déformation pour le matériau **NRPG**

L'effet de la vitesse sur le caoutchouc naturel chargé de silice est différent après cristallisation. En présence des charges, le matériau s'adoucit, sous l'effet du temps, aux petites vitesses de sollicitations. En revanche, le seuil à partir duquel l'effet de la vitesse de sollicitation est visible semble être lié à celui de la cristallisation.

#### **B.I.2.5. Comportement en compression uniaxiale monotone**

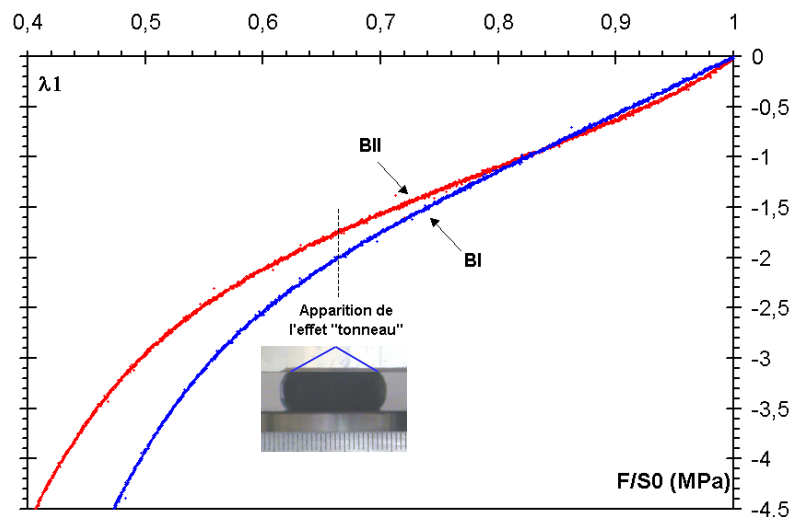
Les essais de compression uniaxiale sont effectués sur un empilement de pions prélevés dans les plaques à l'aide d'un poinçon de diamètre 19 mm. Le prélèvement est réalisé par rotation du poinçon à très faible vitesse pour obtenir des pions cylindriques et pour éviter l'échauffement de l'élastomère. L'éprouvette de compression utilisée est un empilement de trois pions de 4 mm d'épaisseur. La machine utilisée est la même que celle utilisée pour la traction uniaxiale. Le dispositif de compression **Figure B.13** est composé de deux cylindres en acier poli sur lesquels on dépose une goutte d'huile de vaseline dans le but de limiter le frottement à l'interface de l'éprouvette et des cylindres en acier. Ceci permet de retarder l'effet Tonneau dû au flambement de l'éprouvette **Figure B.14**.

Les images prises pour réaliser un suivi des essais montrent que l'effet Tonneau est présent dès 15% de déformation sans utilisation de lubrifiant entre l'éprouvette et les plateaux en acier.



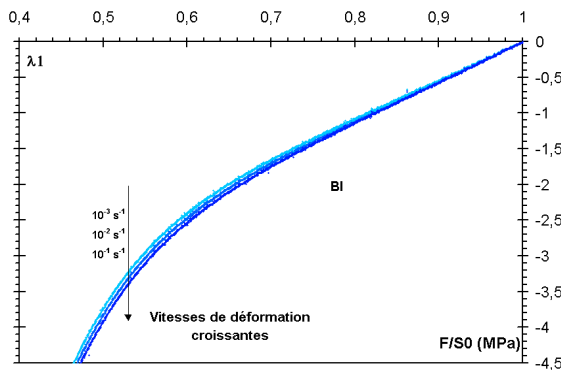
**Figure B.13** – Essai de compression uniaxiale sur un empilement de pions prélevés. Mesure de la déformation axiale à l'aide deux capteurs LVDT

La rigidification observée à partir de 35% de déformation est apparentée à l'apparition de l'effet Tonneau. Notre intérêt s'est donc porté sur la partie de l'essai pour laquelle la déformation reste inférieure à 35%. Les essais sont réalisés à une vitesse de déformation égale à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Les modules tangents, à l'origine, mesurés pour les deux matériaux **BI** et **BII**, sont respectivement égaux à 5,6 MPa et 8,2 MPa. Le module tangent à l'origine est supérieur pour le matériau **BII**. Ces valeurs sont proches de modules à l'origine mesurés en traction, signe de la continuité du comportement des matériaux en traction et en compression et de la validité de l'utilisation d'un empilement de pions pour la réalisation de l'essai de compression.

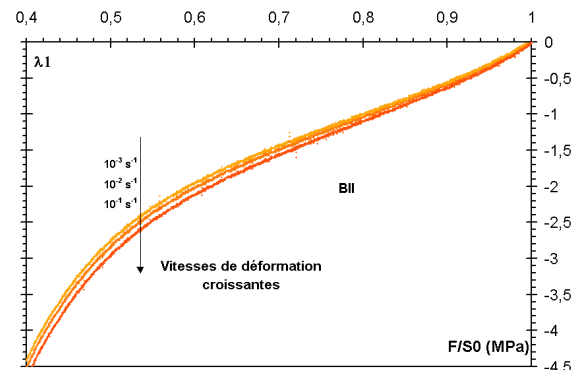


**Figure B.14** – Essai de compression uniaxiale sur un empilement de pions prélevés dans les plaques

Les **Figure B.15**, **Figure B.16** illustrent les résultats obtenus pour les deux matériaux BI et BII aux trois décades de déformation  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . L'effet de vitesse de sollicitation est moins important qu'en traction. L'effet de la vitesse de sollicitation est moins présent en compression.



**Figure B.15** – Courbes de compression uniaxiale à trois décades de vitesses de déformation pour le matériau **BI**



**Figure B.16** – Courbes de compression uniaxiale à trois décades de vitesses de déformation pour le matériau **BII**

### B.I.3. Adoucissement de relaxation

#### B.I.3.1. Dispositif et résultats

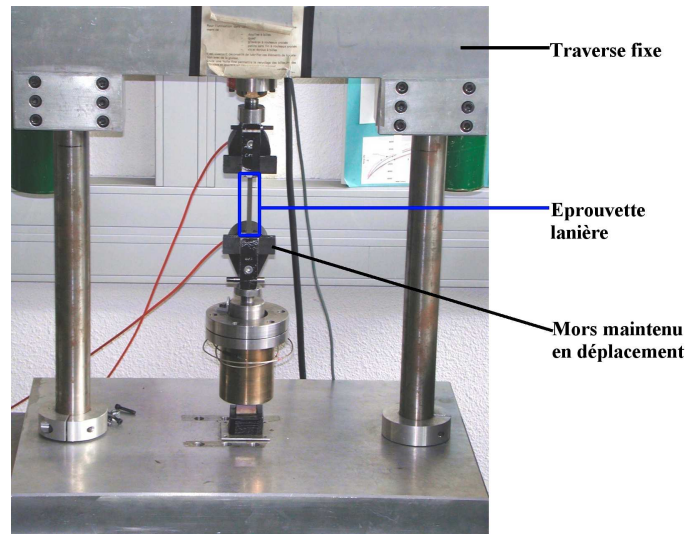
Les essais de relaxation sont réalisés dans le but de caractériser la viscoélasticité des matériaux, nous pourrions d'une part évaluer l'effet du temps sur la sollicitation mécanique et d'autre part déterminer l'effet de la déformation imposée sur l'adoucissement des matériaux.

Les essais de relaxation sont effectués sur des éprouvettes lanières à l'aide d'une machine électromécanique de fatigue **Figure B.17**. Spécialement conçue au Centre des matériaux pour appliquer des sollicitations de fatigue sous chargement de traction-compression (*cf. C.I.2.1*), elle est choisie pour réaliser les essais de relaxation pour son asservissement rapide.

La consigne de déformation est atteinte en 0,35 s. Une fois la consigne atteinte, la contrainte se relaxe dans l'éprouvette **Figure B.18**. Par analogie au phénomène d'écrouissage par le temps (*time hardening*) ou par la déformation (*strain hardening*) dans l'étude de la vitesse de déformation dans les matériaux métalliques, deux possibilités sont offertes pour la mise en charge de ces essais de relaxation. Soit, on suppose que le temps est la variable prépondérante qui pilote la vitesse de relaxation et dans ce cas la mise en charge se fait pendant une durée fixée quelle que soit la valeur de l'élongation visée. Soit, on opte pour une vitesse de mise en charge fixée et ainsi les temps de mise en charge vont dépendre de l'élongation visée. Notre choix s'est porté dans un premier temps sur la mise en charge à durée fixée. Le principe est d'atteindre les différents paliers d'allongement au même temps. Ce temps est optimisé à 0,35 s pour éviter une surcharge à la fin de mise en charge (*over-shoot*) qui se produit lors des sollicitations rapides à cause de l'inertie de la machine.

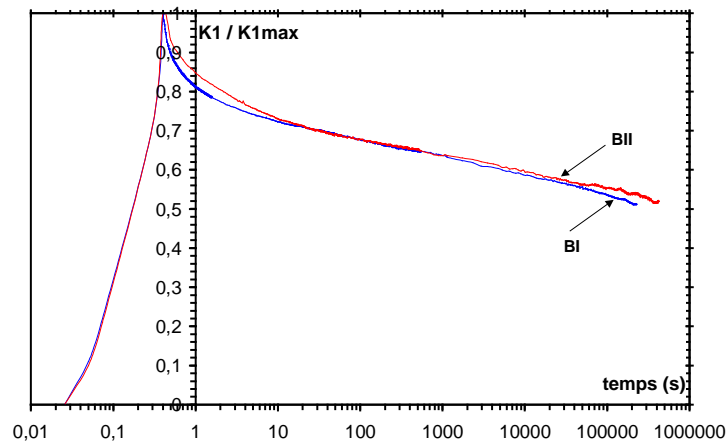
Pour obtenir tous les points de relaxation en début d'essai, une procédure particulière est appliquée pour avoir des grandes fréquences d'acquisition en début d'essai et des petites fréquences en fin d'essai de manière à ne pas saturer les fichiers d'acquisition.

La mesure de la déformation est assurée dans la zone utile de la lanière grâce à l'extensomètre 'laser'.



**Figure B.17** – Essai de relaxation sur lanières. Maintien de l'éprouvette sous déformation

La **Figure B.18** illustre les courbes de relaxation pour les deux matériaux **BI** et **BII** pour un taux d'allongement imposé égal à 2,65. Afin de comparer les deux matériaux, nous traçons l'évolution de la contrainte nominale  $K_1$  normée par la contrainte maximale  $K_{1max}$  atteinte avant le début de la relaxation. Pour le matériau **BI**, la contrainte chute d'environ 20% dès les temps courts, de plus de 40% durant les  $10^5$  secondes suivantes et continue à chuter jusqu'à la fin de l'essai. La relaxation est moins importante aux temps courts dans le matériau **BII**, mais au bout de 1000 s de maintien, les taux de relaxation des deux matériaux sont identiques. Dans la suite, nous verrons que ce résultat ne peut être généralisé à l'ensemble des déformations imposées.



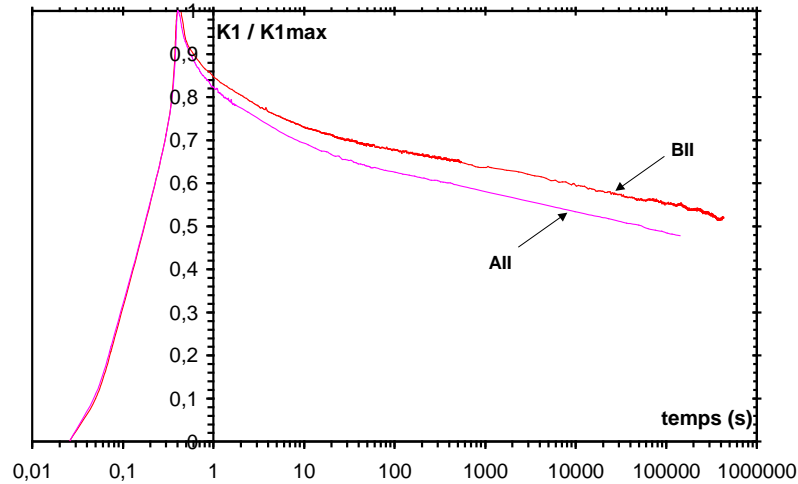
**Figure B.18** – Courbes de relaxation pour les matériaux **BI** et **BII** pour une élongation imposée  $\lambda = 2,65$ . Stabilisation de la relaxation au bout de 1000 s

### **B.I.3.2. Influence du système de vulcanisation**

L'influence du recalage de l'ingrédient CBS et de l'acide stéarique sur l'adoucissement de la contrainte en relaxation des matériaux chargés de la silice **II** est présenté **Figure B.19**. Nous y comparons les taux de relaxation des contraintes vues par les deux matériaux à une élongation ( $\lambda = 2,65$ ). Le taux de relaxation est plus important pour le matériau **AII** où les longueurs des

ponts soufre assurant la réticulation de la matrice sont plus longs. Cet adoucissement est d'autant plus important que le temps de relaxation est plus grand. Le glissement entre les chaînes dans la matériau **AII** peut apporter plus d'écoulement viscoélastique et ainsi plus de dissipation.

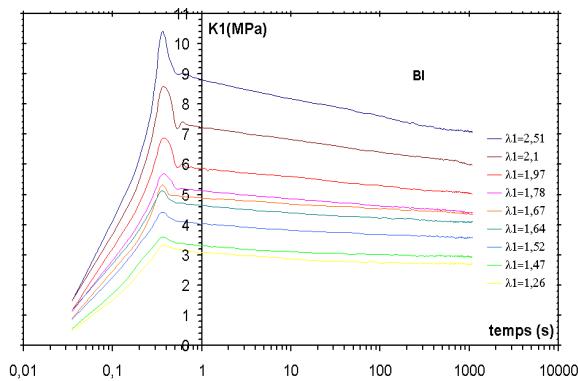
La comparaison entre les matériaux **AII** et **BII** nous reconforte par ailleurs dans notre interprétation de la différence de comportement en relaxation entre le matériau **BI** et le matériau **BII** car l'adoucissement des contraintes dû à l'écoulement des chaînes a lieu pendant les temps longs tandis que l'amplification de l'adoucissement pour le matériau **BI** est observée dès les temps courts.



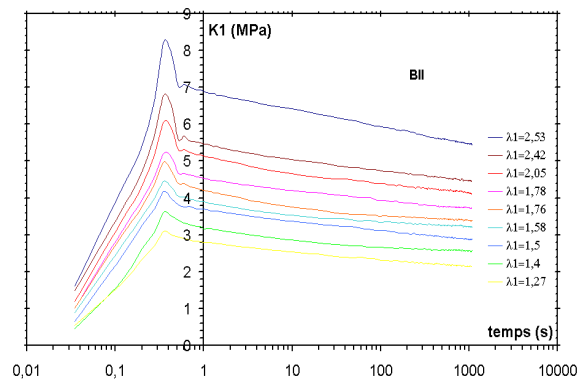
**Figure B.19** – Courbes de relaxation pour les matériaux **AII** et **BII** pour une élévation imposée  $\lambda = 2,65$ . Influence du recalage du système de vulcanisation

### B.I.3.3. Influence de la déformation maximale imposée

Afin d'étudier l'influence de l'élévation imposée sur la relaxation des contraintes, des essais sont menés à différents paliers de taux d'allongement. Les **Figure B.20**, **Figure B.21** montrent l'évolution de la contrainte nominale  $K_1$  en fonction du temps pour des paliers d'allongement compris entre 1,26 et 2,53. Pour comparer les deux matériaux, nous avons choisi de réduire le temps des essais, nous l'avons fixé à 1000 secondes.

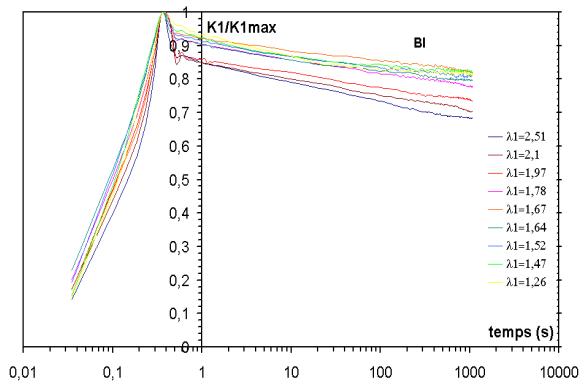


**Figure B.20** – Courbes de relaxation uniaxiale. Evolution de la contrainte nominale ( $F/S_0$ ) en fonction du temps (**BI**)

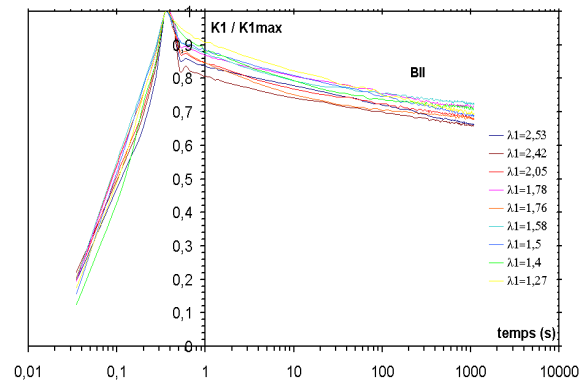


**Figure B.21** – Courbes de relaxation uniaxiale. Evolution de la contrainte nominale ( $F/S_0$ ) en fonction du temps (**BII**)

Les tracés *Figure B.22*, *Figure B.23* de l'évolution de la contrainte normée par rapport à la contrainte maximale du début de relaxation nous informent mieux sur l'influence du taux d'allongement imposé sur la relaxation des contraintes.

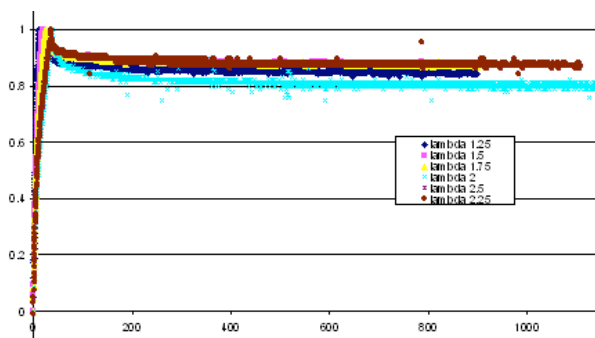


*Figure B.22* – Courbes de relaxation uniaxiale. Evolution de la contrainte nominale normée en fonction du temps. Influence de l'élongation sur la relaxation des contraintes matériau **BI**

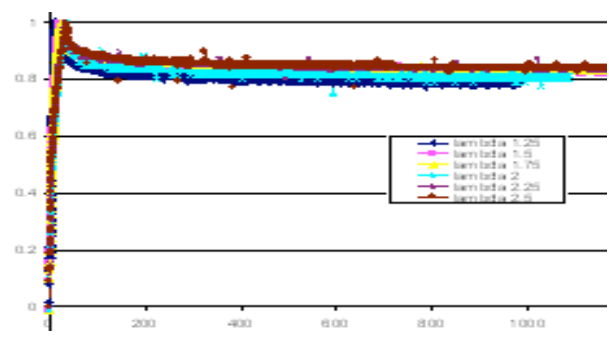


*Figure B.23* – Courbes de relaxation uniaxiale. Evolution de la contrainte nominale normée en fonction du temps. Influence de l'élongation sur la relaxation des contraintes matériau **BII**

Notons que la même tendance est obtenue également avec les essais à vitesse de mise en charge imposée *Figure B.24*, *Figure B.25*. Il s'agit donc d'une réponse véritable des matériaux indépendamment de la mise en charge. Pour mener les essais de relaxation sur le caoutchouc naturel chargé de silice, l'expérimentateur peut opter pour un temps de mise en charge imposé ou pour une vitesse de mise en charge imposée. Les matériaux ne sont ni en "time hardening" ni en "strain hardening" stricts. [Tortel1981]



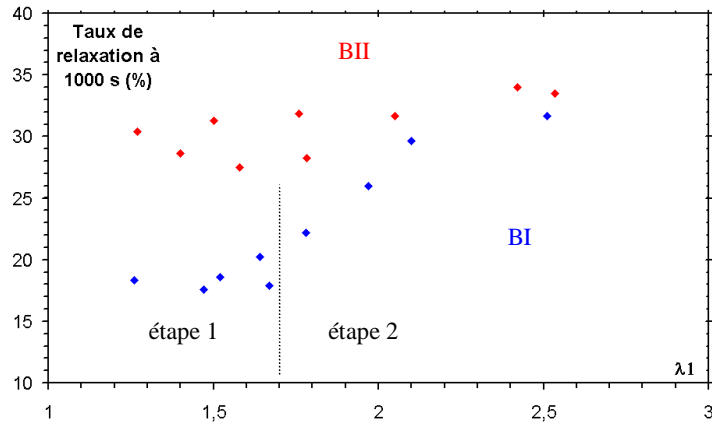
*Figure B.24* – Courbes de relaxation uniaxiale pour le matériau **BI** mise en charge à vitesse imposée égale à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$



*Figure B.25* – Courbes de relaxation uniaxiale pour le matériau **BII** mise en charge à vitesse imposée égale à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$

En effet, pour le matériau **BII**, l'ensemble des courbes normalisées peut s'inscrire dans un même faisceau de courbes, il s'avère que la relaxation des contraintes dépend peu de l'élongation imposée. En revanche, pour le matériau **BI**, il existe un seuil d'élongation ( $\lambda = 1,7$ ) à partir duquel la relaxation devient plus importante.

La *Figure B.26* illustre mieux l'influence de l'élongation imposée sur le taux de relaxation après 1000 s de maintien en déformation. Le taux de relaxation après 1000 s de relaxation est traduit en fonction de l'élongation imposée :



**Figure B.26** – Influence de l'élongation imposée sur le taux de relaxation des contraintes. Mise en évidence de l'adoucissement non linéaire de la contrainte en fonction de la déformation imposée

Le taux de relaxation de la contrainte dans le matériau **BII** est déjà élevé aux toutes petites élongations (30% à  $\lambda = 1,27$ ). Il augmente doucement en fonction de l'élongation imposée. Le matériau **BI** présente une évolution du taux de relaxation en deux parties :

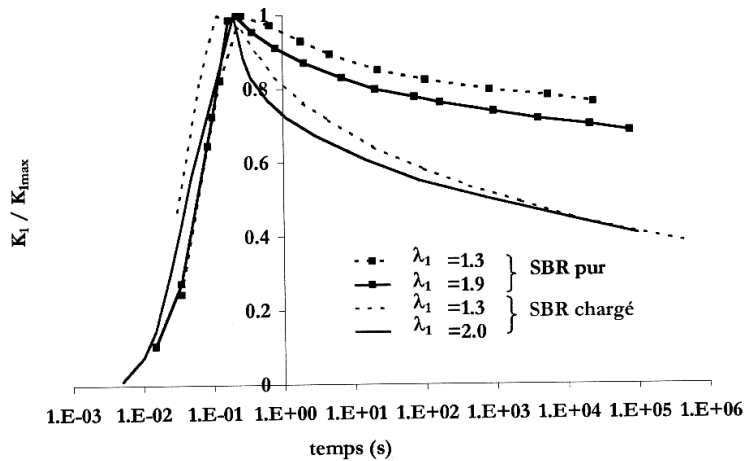
- la contrainte se relaxe peu (autour de 17%) pour **BI** par rapport à celle mesurée dans le matériau **BII** (autour de 30%). Pour une élongation ( $\lambda < 1,7$ ), elle augmente doucement en fonction de l'élongation imposée.
- la relaxation est beaucoup plus marquée aux élongations supérieures à 1,7, le taux de relaxation du matériau **BI** augmente brusquement en fonction de l'élongation imposée jusqu'à devenir identique à celui mesuré pour le matériau **BII**.

Tout d'abord, rappelons que la relaxation de la contrainte sous déformation imposée est souvent associée au caractère viscoélastique du comportement de la matrice caoutchoutique lié à l'écoulement des chaînes entre elles. La réticulation du caoutchouc naturel réduit toutefois sa viscosité.

La relaxation de la contrainte provient également du caractère composite des élastomères chargés [Mullins1947] [Robisson2000]. Le taux de relaxation est amplifié en présence de charges de renfort. Ceci peut provenir de l'écoulement des chaînes à l'interface des charges en cas de mauvais couplage charge / matrice, de l'endommagement à l'interface charge matrice ou encore du réarrangement du réseau de charges floculées. [Mullins1947] a comparé les amplitudes de relaxation de contraintes dans un caoutchouc pur et un caoutchouc renforcé de 50 phr de noirs de carbone, il conclut que la relaxation était due en majeure partie à la rupture du réseau renforçant de percolation.

Dans le cas du SBR chargé de silice, dont la matrice est fortement viscoélastique, les essais de relaxation effectués par [Robisson2000] comparent la relaxation de la contrainte entre le SBR non chargé (pur) et le SBR chargé de silice, **Figure B.27**. [Robisson2000] attribue l'amplification du taux de relaxation à la rupture du réseau de charges floculées composé d'agglomérats de silice.





**Figure B.27** – Relaxation du SBR chargé de silice et du SBR pur. Taux de relaxation amplifié par la présence des charges [Robisson2000].

Compte tenu des résultats de la caractérisation microstructurale de l'état de dispersion des charges réalisée (cf. *A.IV.1, A.IV.2*), la relaxation plus élevée dans le matériau **BII** est justifiée.

En effet, le matériau **BII** exhibe la présence d'agglomérats de plus grande taille que le matériau **BI**. A cause du manque de recouvrement apporté par le silane, les agglomérats de charges peuvent se former et à cause de l'insuffisance du couplage avec la matrice, les chaînes peuvent glisser à l'interface avec les agglomérats. De plus, la présence des agglomérats comprenant la couche vitreuse de polymère (Si-PI-Si) (cf. *B.I.1.3*) accentue le caractère dissipatif de son comportement. En conclusion, le matériau **BII** s'adoucit dès les petites élongations et présente une interface charge / matrice propice à l'écoulement observé lors des essais de relaxation.

La relaxation peu élevée pour les petites élongations dans le matériau **BI** passe par une transition, un phénomène se produit au niveau de l'élongation ( $\lambda = 1,7$ ) impliquant l'amplification de sa relaxation.

Les essais déjà menés peuvent nous apporter quelques éléments de réflexion :

- les essais de diffraction aux rayons X montrent que le seuil de cristallisation du matériau **BI** est plus faible que celui le matériau **BII**. (cf. *B.II.3.3, Figure B.80*);
- les essais de traction menés à plusieurs vitesses de déformation montraient déjà que l'effet de la vitesse est perceptible à partir de l'élongation ( $\lambda = 1,7$ ) pour le matériau **BI** et à partir de ( $\lambda=2$ ) pour le matériau **BII** (*Figure B.10, Figure B.11*) ;
- l'augmentation de la vitesse de chargement mène à l'augmentation de la contrainte subie par le matériau entraînant un durcissement du matériau ;
- la cristallisation de la matrice en caoutchouc naturel est à l'origine du durcissement observé en grandes déformations (*Figure B.12*).

Ces éléments évoquent l'implication de la cristallisation dans l'évolution des contraintes au sein des matériaux. Il est intéressant de voir de quelle manière la cristallisation menant normalement à l'augmentation de la contrainte par le développement d'une nouvelle phase cristalline peut contribuer, dans le cas des essais de relaxation, à l'adoucissement des contraintes. Pour ce faire, nous invitons le lecteur à lire le paragraphe *B.II.2.4*, consacré à la compréhension de l'effet de la cristallisation sur la relaxation des contraintes et l'*Annexe*



*An-IV* dédiée au traitement numérique de la compétition entre la cristallisation et la relaxation des contraintes.

En conclusion, l'adoucissement de la contrainte en relaxation est relié à la présence des charges de renfort. L'endommagement ou la modification du système renforçant contribue à l'adoucissement du matériau. Mais, la présence de la phase cristalline induisant l'augmentation non linéaire de la contrainte lors du chargement pourrait également générer une amplification de la déformation dans la phase amorphe. Un endommagement local peut ainsi se produire et mener à la chute de la contrainte globale vue par le matériau.

Cet effet est amplifié par une cristallisation qui apparaît plus tôt dans le matériau **BI** et en proportion plus élevée que dans le matériau **BII**.

Enfin, il se peut que ce phénomène de cristallisation soit présent également dans le matériau **BII** à partir d'une élongation égale à 2 (*cf. Figure B.26*) mais il semble moins prononcé. On peut supposer que le taux de la phase cristalline présente lors de l'étirement du matériau **BII** étant plus faible, l'amplification de la chute de contraintes à partir de cette élongation est plus faible que pour le matériau **BI**.

#### **B.I.4. Adoucissement sous sollicitations cycliques**

Dans un premier temps, les essais de traction cycliques sont réalisés sur les éprouvettes lanières afin de caractériser le comportement cyclique en traction des matériaux. Plus tard, nous verrons les réponses cycliques enregistrées au sein des éprouvettes massives de fatigue « diabolos ».

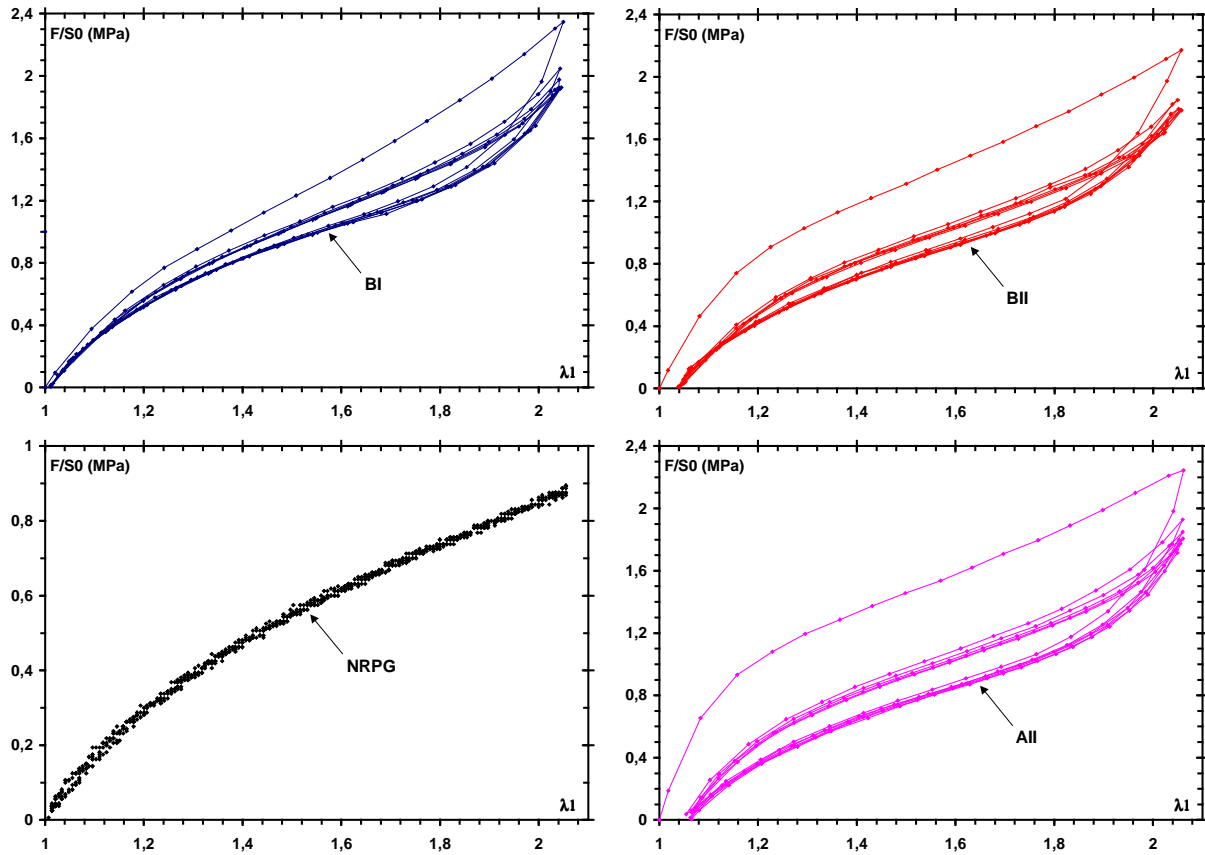
Les essais sont réalisés à l'aide de la machine 'Instron' déjà utilisée pour les essais de traction monotone *Figure B.3*. L'allongement en zone utile de la lanière est mesuré par l'extensomètre 'laser'. Le pilotage des essais se fait en deux étapes : la montée en charge à vitesse de déformation égale à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  prend pour condition de fin de phase une déformation maximale imposée. Ensuite, la décharge est poursuivie à la même vitesse jusqu'à la mesure d'une contrainte nulle. Nous pouvons ainsi déterminer la valeur de déformation rémanente à la décharge pour un rapport de charge nul sans flambement de l'éprouvette.

Nous avons effectué une campagne d'essais cycliques à différents niveaux de déformation. Nous avons agi également sur l'histoire du chargement pour mieux comprendre la compétition entre les différents mécanismes de déformations : viscoélasticité, endommagement et cristallisation.

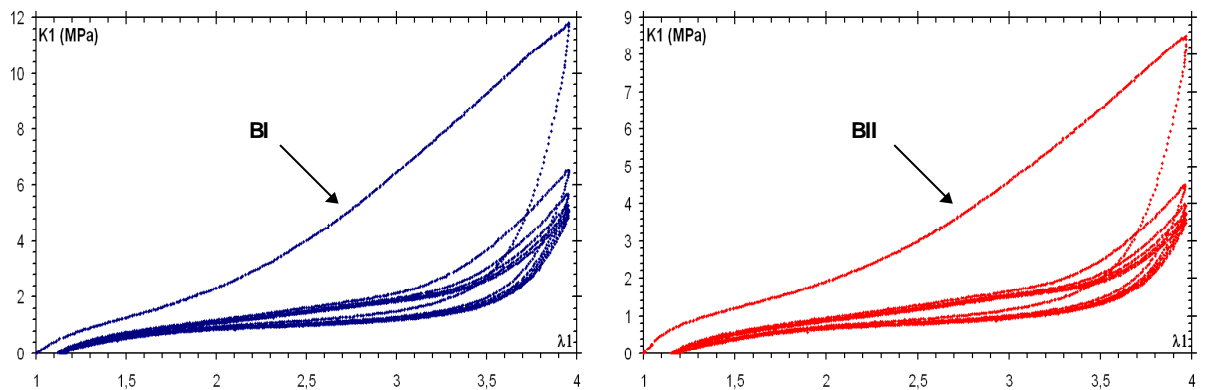
Dans la suite, le comportement cyclique aux grandes déformations sera analysé en comparant les réponses cycliques des différents matériaux d'abord pour une élongation maximale imposée égale à 4, ensuite pour une faible élongation maximale imposée ( $\lambda = 2$ ). L'influence de l'élongation maximale imposée sera ensuite illustrée en faisant varier les différents niveaux de déformation maximale appliqués. Ensuite, l'influence de l'histoire du chargement sera traitée en analysant l'adoucissement de la contrainte suite à des chargements comprenant soit des maintiens en relaxation soit des stabilisations cycliques à des niveaux de déformations inférieures.

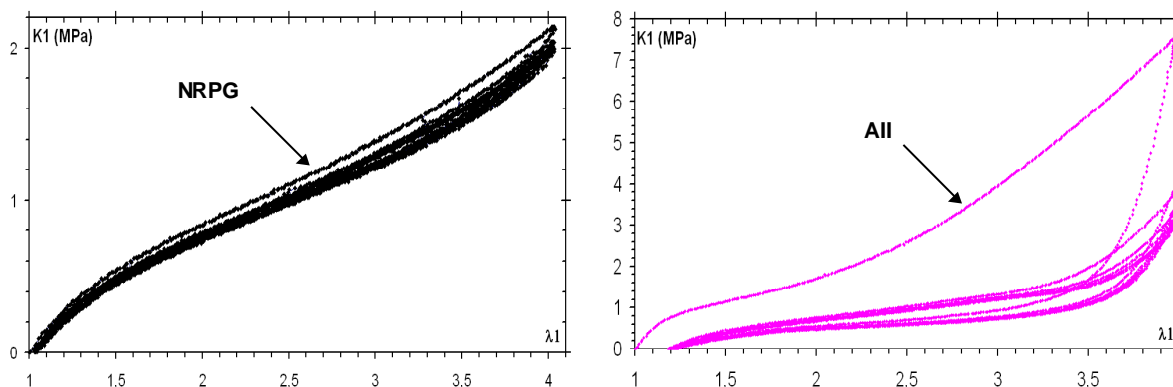
### B.I.4.1. Comportement sous chargement cyclique

Les *Figure B.28* et *Figure B.29* illustrent les courbes de traction cycliques obtenues pour les quatre matériaux **BI**, **BII**, **AII** et **NRPG** pour une élongation maximale imposée ( $\lambda = 2$  et  $\lambda = 4$ ).



*Figure B.28* – Courbes de traction cyclique sur lanières ( $\lambda_{\max} = 2$ ,  $K_{1\min} = 0$  pour les matériaux **BI**, **BII**, **NRPG** et **AII**)





**Figure B.29** – Courbes de traction cyclique sur lanières ( $\lambda_{\max} = 4$ ,  $K_{\min} = 0$ ) pour les matériaux **BI**, **BII**, **NRPG** et **AII**

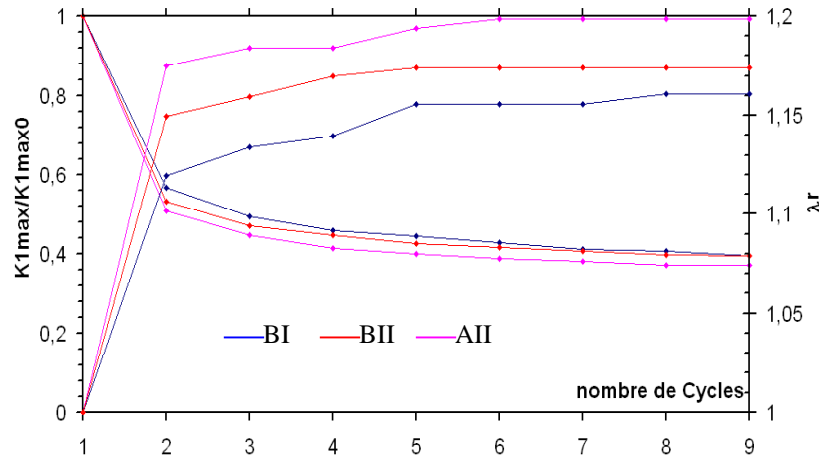
Les trois matériaux renforcés de silice présentent un comportement fortement dissipatif par l'hystérèse du premier cycle suivi d'une dissipation moins importante pour les cycles suivants. Ces courbes montrent la présence de l'effet Mullins habituellement rencontré pour cette classe de matériaux élastomères chargés. La forme du premier cycle de chargement est significativement différente de celle des cycles suivants. Les matériaux chargés de silice sous sollicitation mécanique présentent un comportement complètement différent de celui enregistré lors du premier cycle. Leur comportement peut être considéré stabilisé à partir du sixième cycle. Notons que pour l'étude de fatigue, comme nous l'analyserons sur les éprouvettes diabolo sollicitées en fatigue, nous considèrerons le 1000<sup>ème</sup> cycle comme le cycle représentant le comportement cyclique stabilisé de chaque matériau étudié.

Etudions maintenant l'impact des charges de silice sur l'adoucissement cyclique.

D'abord, sans la présence des charges, le caoutchouc naturel **NRPG**, sollicité à une élongation maximale imposée égale à 4, présente peu de dissipation cyclique et aucune déformation rémanente. La faible dissipation peut y être attribuée seulement à la viscoélasticité due à l'écoulement des chaînes. Le cycle stabilisé est atteint dès le deuxième cycle et présente peu de dissipation, le comportement cyclique du caoutchouc naturel non chargé ne devient dissipatif que s'il est sollicité au-dessus de son seuil de cristallisation (*cf. BII.2.4.c*). Son comportement cyclique peut être considéré quasi hyperélastique en dessous du seuil de cristallisation. Les charges apportent ainsi une dissipation importante lors du chargement cyclique.

Nous traçons pour les trois matériaux **Figure B.30** l'adoucissement de la contrainte maximale  $K_{1\max}$  normée par la contrainte maximale vue par le matériau au premier cycle  $K_{1\max 0}$  ainsi que la progression de l'élongation rémanente durant les cycles de chargement.

Pour une déformation maximale appliquée égale à 300%, l'adoucissement de la contrainte atteint les 60% au bout de six cycles et tend à se stabiliser. Les trois matériaux présentent un adoucissement semblable et légèrement plus élevé pour le matériau **AII** chargé de la silice **II**.



**Figure B.30** – Evolution de la contrainte maximale à chaque cycle normée par la contrainte maximale du premier cycle. Progression de la déformation rémanente à contrainte nulle au cours des cycles de chargement ( $\lambda_{max} = 4$ ,  $K_{1min} = 0$ )

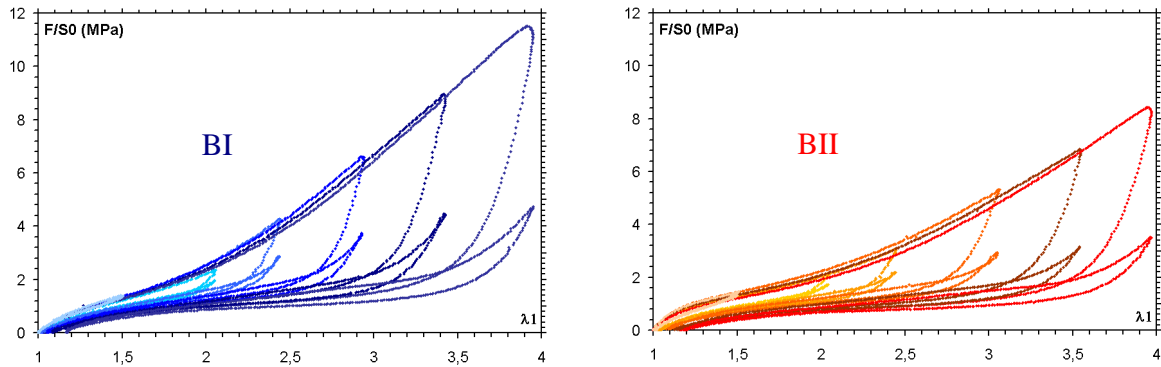
La déformation rémanente augmente progressivement lors des cycles de chargement. La présence de la déformation rémanente après une sollicitation cyclique traduit à la fois les effets de la viscoélasticité et de l'endommagement. La viscoélasticité serait due à l'écoulement des chaînes macromoléculaires. L'endommagement peut provenir de la modification du réseau de percolation de charges, de la rupture des agglomérats de charges ou de la rupture des agglomérats (Si-PI-Si) par glissement de la phase vitreuse sur la surface des charges. Par conséquent, les valeurs de déformation rémanente sont directement liées au module tangent à l'origine. Autrement dit, plus les agglomérats de charges (Si-Si) ou (Si-PI-Si) apportent un renforcement aux petites déformations, plus la déformation rémanente après une sollicitation cyclique est grande à cause du réarrangement après rupture de ces systèmes de renforcement. Ce qui est signe de la modification du réseau de charges initialement dispersé dans le matériau et rend compte de sa réorganisation au sein de l'élastomère après la sollicitation cyclique.

Enfin, l'effet du système de réticulation est observable en comparant les deux matériaux **AII** et **BII**. L'augmentation de la quantité du CBS dans le matériau **BII** réduit la longueur des ponts de réticulation et restreint la possibilité d'écoulement des chaînes entre elles.

Pour bien comprendre l'effet des charges sur la dissipation cyclique des matériaux **BI** et **BII**, nous présentons par la suite, différents essais réalisés dans le but d'établir la compétition entre le renforcement, apporté à la fois par les charges et par la cristallisation, et le caractère dissipatif lié à l'endommagement ou à la modification de ces systèmes renforçants.

#### **B.I.4.2. Effet de la déformation sur la dissipation cyclique**

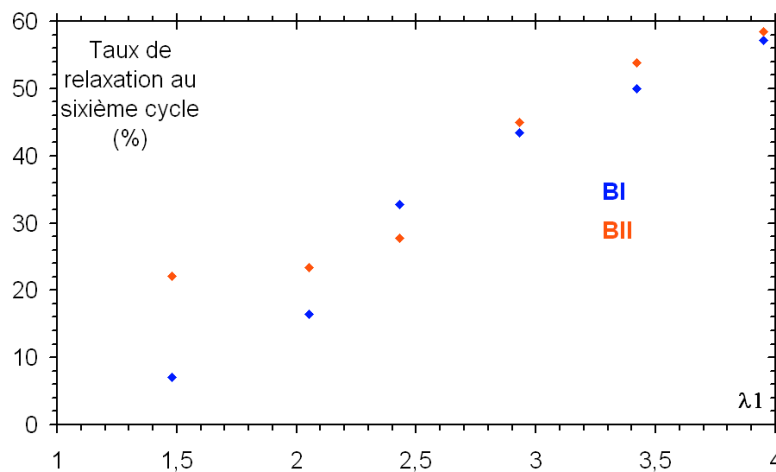
A travers les essais de traction cycliques réalisés à différentes élongations maximales imposées, nous pourrions établir l'influence de la déformation maximale sur l'évolution de la dissipation cyclique. Les courbes présentées **Figure B.30** comparent les cycles de chargement enregistrés au premier cycle et au sixième cycle pour les deux matériaux **BI** et **BII** sollicités à différents niveaux d'élongation maximale ( $\lambda = 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4$ ).



**Figure B.30** – Courbes de chargement cyclique au premier et au sixième cycle de chargement à différents niveaux d'élongations maximales ( $\lambda = 1,5 ; 2 ; 2,5, 3 ; 3,5, 4$ ) pour les matériaux **BI** et **BII**

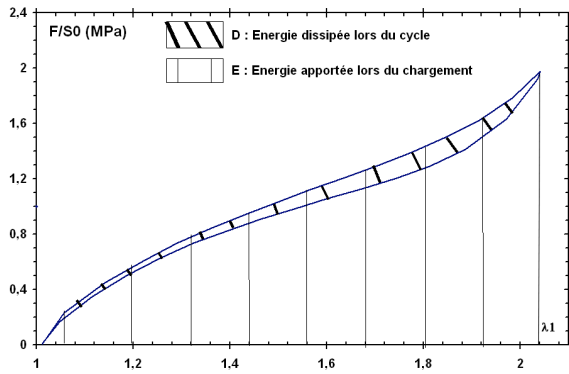
Nous traçons ensuite **Figure B.31** l'évolution du taux de relaxation des contraintes, en fonction de la déformation maximale imposée, définie comme étant le rapport entre la contrainte maximale atteinte lors du premier cycle et la contrainte maximale atteinte lors du sixième cycle.

Il semble que la même tendance, déjà observée pour les essais de relaxation, se produit lors du chargement cyclique. L'adoucissement est plus important pour le matériau **BII**, le taux de relaxation du matériau **BI** augmente seulement au passage d'une déformation seuil (cf. **B.I.3.3**, **Figure B.26**). Cette tendance peut encore être attribuée aux petites déformations à la rupture du système renforçant, ensuite l'adoucissement plus important aux grandes déformations traduisant l'endommagement des matériaux est accentué par la formation de la phase cristalline. Les essais de traction cyclique réalisés sur le caoutchouc naturel non chargé NRPG le confirment (cf. **B.II.2.4.c**).

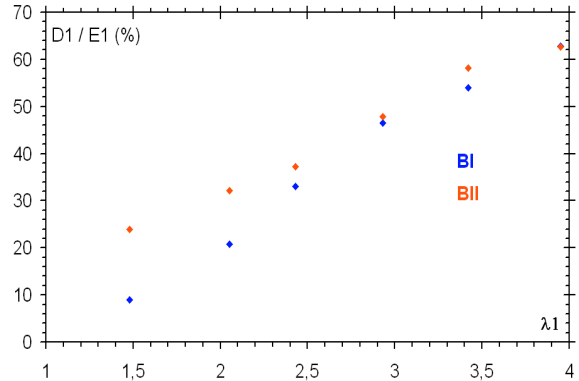


**Figure B.31** – Evolution du taux de relaxation des contraintes ( $K_{1max0}/K_{1max6}$ ) en fonction de la déformation maximale imposée

Regardons maintenant l'évolution de la dissipation des matériaux. La dissipation est définie comme étant l'aire d'hystérèse de la courbe de chargement cyclique. Son évolution est croissante avec l'élongation. Afin de comparer les matériaux avec un critère plus « intrinsèque », la dissipation a été normalisée par l'aire sous la courbe de montée en charge. La dissipation normée est définie comme étant le rapport entre l'énergie dissipée lors du cycle de chargement et l'énergie apportée lors du chargement **Figure B.32**.



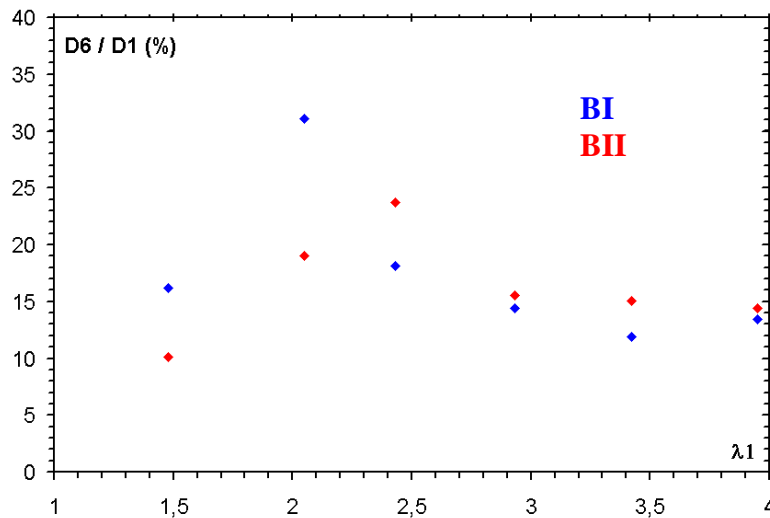
**Figure B.32** – Illustration des énergies utilisées lors d'un chargement cyclique



**Figure B.33** – Evolution de la dissipation normalisée ( $D1/E1$ ) lors du premier cycle en fonction de la déformation maximale imposée

La **Figure B.33** montre que le matériau **BII** présente une dissipation normalisée plus grande que le matériau **BI**, au-delà du seuil de cristallisation, leur dissipation est identique.

Il existe une autre manière d'illustrer la compétition entre la cristallisation et l'endommagement, nous traduisons pour cela **Figure B.34**, le rapport entre la dissipation produite lors du sixième cycle par rapport à la dissipation du premier cycle.

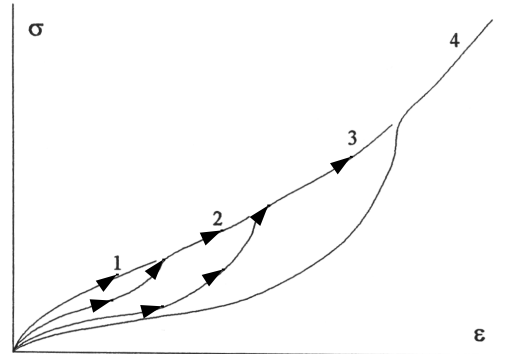


**Figure B.34** – Evolution du rapport ( $D6/D1$ ) en fonction de la déformation maximale imposée

Cette courbe illustre qu'avant cristallisation, les matériaux sont peu dissipatifs, si on dépasse le seuil de cristallisation, cette tendance s'inverse, la dissipation au sixième cycle devient moins importante par rapport à celle du premier cycle. L'adoucissement des matériaux avant cristallisation est dû à la modification du réseau renforçant de charges ou à l'endommagement. Au-delà du seuil de cristallisation, l'adoucissement sera bien entendu lié à la présence de l'endommagement mais également à la cristallisation. En effet, la présence de la phase cristalline accentue l'adoucissement.

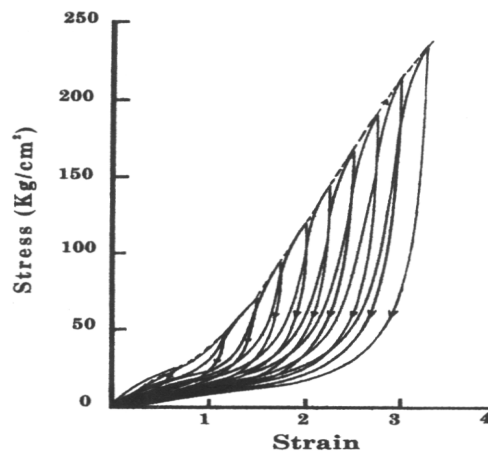
### B.I.4.3. Effet de la stabilisation sur le comportement cyclique

Selon [Mullins1947], l'adoucissement est valable seulement pour la plage de déformation limitée par la déformation maximale. Si on dépasse la valeur de déformation atteinte lors la première montée en charge par le chemin 1, le matériau retrouve le comportement du premier chargement par le chemin 2.



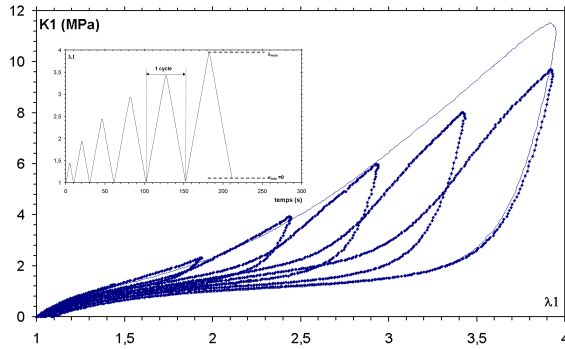
**Figure B.35** – Schématisation de l'effet Mullins, La courbe de chargement, lors du second cycle de chargement, retrouve la courbe initiale de chargement si on dépasse la valeur de déformation maximale atteinte au premier cycle

[Hardwood1967] soutient que l'effet Mullins tel qu'il est décrit **Figure B.35** est présent pour le SBR chargé de 60 phr de noirs de carbone **Figure B.36**. Cet aspect sera étudié dans le cas du caoutchouc naturel chargé de silice **Figure B.37**.

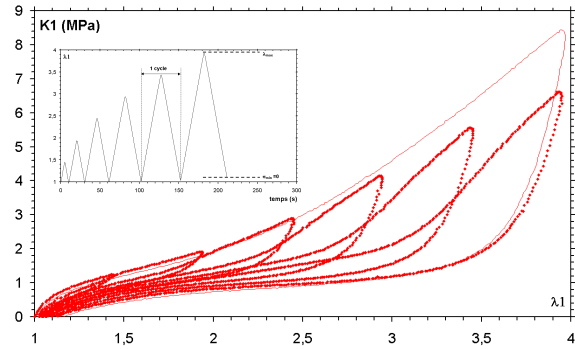


**Figure B.36** – Effet Mullins observé pour le SBR chargé de 60 phr de noirs de carbone, la courbe de chargement cyclique retrouve la courbe du premier chargement en pointillés

Les essais sont réalisés sur des lanières découpées dans les matériaux **BI** et **BII** et sollicitées de manière cyclique à des élongations successives ( $\lambda = 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4$ ).



**Figure B.37** – Courbes de traction cyclique à différents niveaux de déformation maximale pour le matériau **BI**

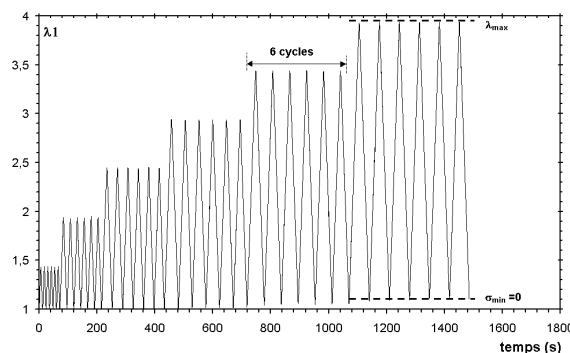


**Figure B.38** – Courbes de traction cyclique à différents niveaux de déformation maximale pour le matériau **BII**

Les courbes du caoutchouc naturel chargé de silice ne suivent pas le chemin prédit par Mullins, consistant à retrouver la courbe du premier chargement. Cette différence de comportement cyclique entre SBR chargé et caoutchouc naturel est attribuée à la cristallisation. Cette affirmation paraît erronée dans le sens où la cristallisation doit fournir plus de rigidification que d'adoucissement. [Layouni2004] attribue cet adoucissement à la viscoélasticité comme étant à l'origine d'une relaxation cyclique des contraintes. Ces essais accompagnés des essais d'adoucissement de relaxation (*cf.* **B.I.3.3**) et des essais cycliques menés sur le caoutchouc naturel non chargé (*cf.* **B.II.4.3**) viennent confirmer encore une fois la participation de la cristallisation dans l'augmentation de la viscosité des matériaux.

Notons qu'il y a unicité du retour lors de la décharge. Il n'existe aucun effet de mémoire où le matériau pourrait être affecté des différentes sollicitations cycliques antérieures. Il semble que le retour dépend uniquement de la valeur de l'élongation maximale atteinte.

Etant donné que le comportement des matériaux peut être considéré stabilisé à partir du sixième cycle, nous avons réalisé le même type d'essais en stabilisant cette fois le matériau à six cycles pour chaque niveau d'élongation maximale. Le pilotage des essais est effectué en asservissement de l'élongation longitudinale  $\lambda_1$  **Figure B.39**.

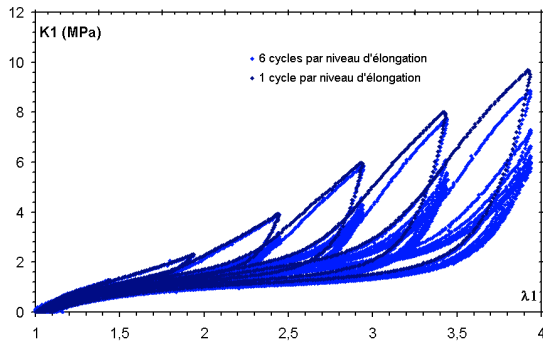


**Figure B.39** – Pilotage au moyen du laser de l'élongation  $\lambda_1$ . Six cycles de stabilisation pour chaque niveau d'élongation ( $\lambda_1 = 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4$ )

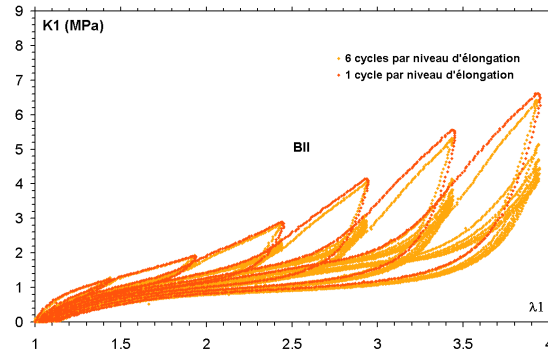
Les **Figure B.40**, **Figure B.41** montrent que les lanières des matériaux **BI** et **BII** ayant subi des stabilisations cycliques jusqu'au sixième cycle à différents niveaux d'élongation ( $\lambda_1 = 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4$ ) en comparaison avec les lanières ayant subi seulement un cycle avant de passer au niveau d'élongation supérieur. On peut constater que les matériaux semblent s'adoucir à partir d'un seuil de déformation, cette remarque est semblable à l'effet



constaté *Figure B.37*, *Figure B.38* et le même raisonnement peut être développé pour expliquer cet adoucissement. En revanche, la courbe du deuxième cycle de chargement qui permet de passer d'un niveau d'élongation à un niveau supérieur est identique que ce soit pour une lanière stabilisée pendant six cycle ou pour une lanière ayant subi un seul cycle. Enfin, cette comparaison permet d'illustrer d'une manière précise que l'adoucissement cyclique est lié essentiellement à la déformation maximale atteinte et qu'il n'existe pas d'effet de mémoire sur le comportement mécanique.



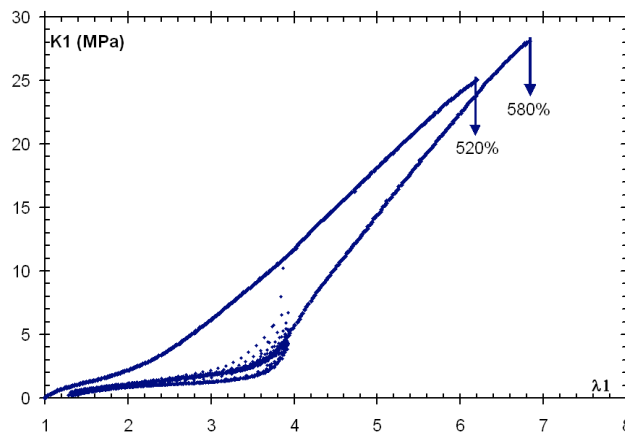
**Figure B.40** – Courbes de traction cyclique à différents niveaux de déformation maximale pour le matériau **BI**



**Figure B.41** – Courbes de traction cyclique à différents niveaux de déformation maximale pour le matériau **BII**

#### **B.I.4.4. Effet de la sollicitation cyclique sur la rupture**

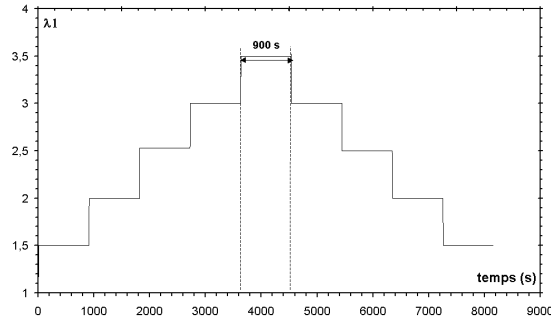
Dans cette partie, nous avons exploré l'influence de la stabilisation cyclique du caoutchouc naturel chargé de silice sur ses propriétés de rupture. En effet, il est intéressant de constater que si la stabilisation adoucit son comportement au-dessus d'un certain taux de déformation, elle améliore ses propriétés à la rupture. La *Figure B.42* montre qu'après stabilisation du matériau **BI**, la déformation à la rupture passe de 520% à 580% ainsi que la contrainte à la rupture augmente de 26 MPa à 29 MPa. Il semble donc que la stabilisation cyclique qui oriente les chaînes macromoléculaires dans le sens de traction lui procure une déformation à la rupture plus grande. Ainsi, les chaînes peuvent cristalliser pour atteindre des niveaux de contraintes supérieures avant la rupture.



**Figure B.42** – Amélioration des propriétés à la rupture après stabilisation cyclique

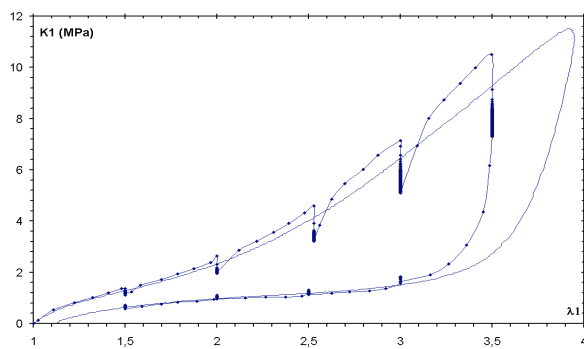
### B.I.4.5. Effet du maintien en déformation sur le comportement cyclique

Dans cette partie, il s'agit de maintenir les matériaux sous déformation à différents niveaux d'élongation ( $\lambda_1 = 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5$ ) pour voir l'effet de la relaxation sur le comportement cyclique des matériaux. Le pilotage est asservi en élongation  $\lambda_1$  *Figure B.43*.

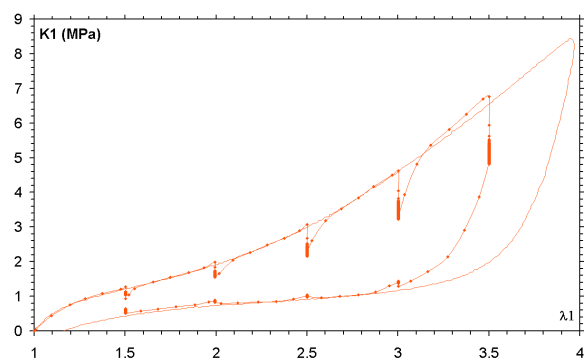


*Figure B.43* – Courbe de pilotage de l'élongation  $\lambda_1$ . Maintien sous déformation pendant 900 s à chaque niveau d'élongation

Les *Figures B.44, B.45* illustrent les comparaisons des réponses des matériaux soumis au pilotage *Figure B.43* avec celle du comportement cyclique des matériaux sans aucun maintien. La courbe du matériau **BI** présente un renforcement de son module tangent ainsi qu'une augmentation de la valeur de la contrainte après maintien en déformation. Cet effet est perceptible après cristallisation du matériau. Comme nous le verrons (*cf. B.II.3.4*), le taux de cristallisation augmente après maintien sous déformation. Il semble donc que le cumul de cristallisation pendant le maintien de déformation mesuré par la diffraction aux rayons X (*cf. B.II.3.4*) est responsable du renforcement du matériau. En revanche, le matériau **BII** ne présente pas de renforcement, la courbe de chargement avec le maintien en déformation à plusieurs niveaux d'élongation paraît identique à celle d'un chargement sans maintien. Il faut rappeler que les essais de relaxation réalisés (*cf. B.I.3.3*) révèlent un adoucissement supérieur pour le matériau **BII**. Ainsi, pour ce matériau, il existe une concomitance entre cet adoucissement et le renfort apportés lors du maintien sous déformation.



*Figure B.44* – Effet du maintien sous déformation sur le comportement cyclique du matériau **BI**.



*Figure B.45* – Effet du maintien sous déformation sur le comportement cyclique du matériau **BII**

## **B.I.5. Conclusion**

*Les matériaux ont été sollicités à différentes conditions de chargements.*

*Tout d'abord, la comparaison des comportements des matériaux **BI** et **BII**, soumis à des sollicitations monotones, a permis de mettre en évidence l'influence de la dispersion des charges de silice sur le renforcement. Aux faibles élongations, la raideur est plus importante en fonction de la taille des agglomérats. Aux grandes déformations, le renforcement est tributaire de la dispersion à l'échelle de l'agrégat. Ce renforcement est d'autant plus accentué que les agrégats de silice peuvent agir comme des nœuds de réticulation et intensifier la cristallisation des matériaux.*

*Ensuite, les essais de relaxation ainsi que les essais de traction cyclique ont permis de montrer que la dissipation dépend de la déformation maximale imposée. La dissipation est amplifiée en présence des charges. Ces essais ont permis par ailleurs de mettre en évidence des modifications du comportement au passage du seuil de cristallisation. La dépendance à la vitesse de chargement est également affectée par la cristallisation. Elle a lieu seulement aux grandes déformations au-dessus d'un seuil de déformation ( $\lambda > 1,7$  pour **BI** et  $\lambda > 2$  pour **BII**). Ces éléments permettent de conclure que l'adoucissement des matériaux est lié à la modification du réseau renforçant ou à son endommagement et se trouve accentué après cristallisation.*

*Ainsi, pour comprendre les mécanismes liés au renforcement et à l'adoucissement des matériaux, les chapitres suivants **B.II** et **B.III** décrivent la cristallisation et l'endommagement dans les matériaux.*

---

## B.II. LA CRISTALLISATION

---

*L'objectif de ce chapitre est d'étudier la cristallisation du caoutchouc naturel renforcé de silice. Après une description détaillée des phénomènes de cristallisation, une étude par diffraction aux rayons X est proposée. Elle permet d'identifier la nature de l'édifice cristallin engendré par la déformation et d'en mesurer le taux en fonction de la déformation subie pour les deux matériaux **BI** et **BII**.*

*La transformation microstructurale cristalline a un effet sur le comportement mécanique. Pour valider les conclusions du chapitre **B.I**, nous décrirons son influence en utilisant des essais de traction monotone, des essais de relaxation de contraintes, et enfin des essais de sollicitation cyclique.*

### Sommaire

---

<b>B.II. LA CRISTALLISATION .....</b>	<b>91</b>
B.II.1. Éléments bibliographiques .....	92
B.II.1.1. Généralités.....	92
B.II.1.2. Morphologies de cristallisation .....	94
B.II.1.3. Cristallisation à froid.....	95
B.II.1.4. Cristallisation sous étirement .....	96
B.II.1.5. Cristallisation sous chargement cyclique .....	99
B.II.1.6. Existence d'une phase amorphe orientée.....	100
B.II.2. Diffraction aux rayons X / Evolutions microstructurales .....	101
B.II.2.1. Principe de la méthode .....	101
B.II.2.2. Appareillage .....	102
B.II.2.2.a Essai en transmission (Debye Scherer) .....	103
B.II.2.2.b Essai par réflexion (diffractogramme $\theta/2\theta$ ) .....	104
B.II.3. Exploitation des clichés et des spectres de diffraction .....	105
B.II.3.1. Texture de la phase cristalline .....	105
B.II.3.2. Méthode de déconvolution des diffractogrammes $\theta/2\theta$ .....	108
B.II.3.3. Evolution de l'indice de cristallisation .....	109
B.II.3.4. Influence du maintien sous déformation sur la cristallisation .....	111
B.II.4. Influence de la cristallisation sur le comportement mécanique.....	112
B.II.4.1. Sur la traction .....	112
B.II.4.2. Sur la relaxation des contraintes.....	112
B.II.4.3. Sur l'hystérèse cyclique.....	115
B.II.5. Conclusion.....	116

---

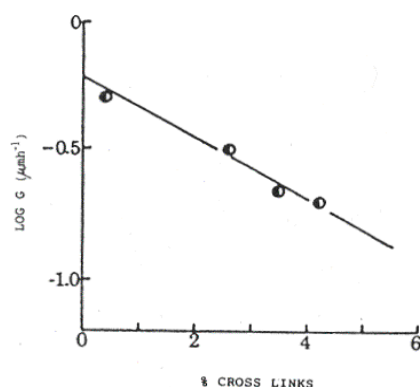
## B.II.1. Éléments bibliographiques

### B.II.1.1. Généralités

Le caoutchouc naturel se différencie principalement des caoutchoucs synthétiques tels que le SBR par sa capacité à cristalliser. La cristallisation peut se produire à froid ou bien sous étirement. Elle se traduit par l'apparition d'un édifice tridimensionnel ordonné comparable à la cristallisation dans les métaux. La cristallisation du caoutchouc naturel participe au renforcement des propriétés mécaniques de rigidité et de fatigue.

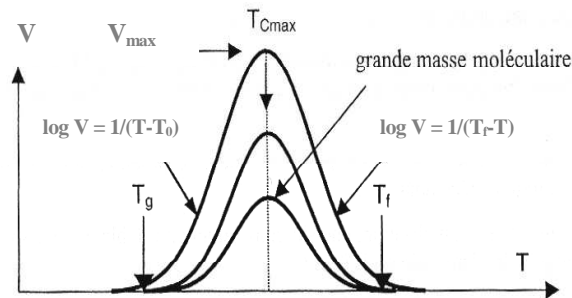
L'aptitude du caoutchouc naturel à cristalliser aux grandes déformations lui procure une bonne résistance à la rupture. Les cristallites peuvent contribuer à l'arrêt de la propagation des fissures puisque les grandes déformations locales induisent l'apparition de cristallites rigides qui favorisent la bifurcation des fissures [Martin-Borret1998].

Le caoutchouc naturel, extrait de l'hévéa, est constitué de 99% de polyisoprène cis-1.4. La conformation en cis (*cf. Figure A.2*) est à l'origine de son aptitude à cristalliser [Koyama2001]. Malgré l'effort accompli pour fabriquer un caoutchouc synthétique (cis-1,4 polyisoprène) de composition chimique similaire au caoutchouc naturel, les propriétés mécaniques restent inférieures à celles du caoutchouc naturel. Cette différence est attribuée [Schoenberg1954] [Klamroth1986] principalement aux irrégularités géométriques présentes dans l'arrangement des molécules synthétiques réduisant son aptitude à cristalliser. [Tanaka2001], [Miyamoto2002] ajoutent que ce caractère est lié à la nature linéaire des chaînes du caoutchouc synthétique polyisoprène en comparaison avec le caoutchouc naturel pour lequel la majorité des chaînes sont ramifiées. [Toki2003] précise l'origine de la cristallisation ; les points de ramification agissent comme des nœuds de réticulation en accentuant l'orientation des chaînes entre ces points formant un réseau induisant ainsi l'apparition des cristallites. D'autres phénomènes peuvent diminuer la cristallisation dans le caoutchouc naturel comme l'absence de catalyseurs de nucléation des cristallites tel que l'acide stéarique [Gent1954], ou encore l'absence d'interactions synergiques entre les acides gras (RCOOH) et les groupements Ester (RCOOR') nécessaires pour accentuer les orientations des chaînes [Eng1994]. Un taux de réticulation trop élevé *Figure B.47* peut être également à l'origine de la diminution de la vitesse de cristallisation [Andrews 1972] à cause de l'hétérogénéité des longueurs de chaînes entre ponts [Nakauchi1993].



**Figure B.47** - Croissance de la vitesse de cristallisation,  $G(\mu\text{m h}^{-1})$  en fonction du taux de réticulation dans le caoutchouc naturel. [Andrews 1972]

[Kawahara2000] confirme que la masse moléculaire moyenne des chaînes, en relation avec le taux de réticulation, réduit la vitesse de cristallisation du caoutchouc naturel à froid **Figure B.48**.



**Figure B.48** - Cinétique de cristallisation à froid en fonction de la température. Vitesse de cristallisation estimée à partir de mesures de variation de volume proportionnelle à l'inverse du temps  $t^{1/2}$  correspondant à la moitié du rétrécissement final de l'échantillon [Wood1946]

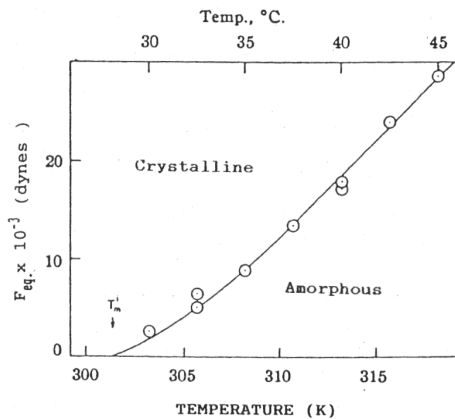
A l'échelle supramoléculaire (quelques dizaines de nm), le caoutchouc naturel doit être vu comme un enchevêtrement de chaînes macromoléculaires. Durant la déformation et à température ambiante, les chaînes du caoutchouc naturel s'orientent à partir de leur état aléatoire en pelote dans le sens de l'étirement, la géométrie en cis permet un rapprochement étroit entre les chaînes voisines réduisant au minimum leur potentiel d'interactions de type van der Waals. L'ordre créé diminue l'entropie de conformation impliquant l'augmentation de la température interne de cristallisation  $T_m = \Delta H/\Delta S$ . Une phase cristalline par opposition à la phase amorphe apparaît et se développe ainsi avec la déformation. L'apparition de la phase cristalline est très rapide, [Mitchell1968] montre que le temps d'induction des cristallites sous des grandes déformations est très court (de l'ordre de 60 ms) alors que la cinétique de cristallisation à froid nécessite plusieurs minutes **Figure B.55**.

La cristallisation sous déformation est également affectée par l'échauffement. En effet, si la température de la pièce en caoutchouc naturel est trop élevée, le caoutchouc naturel ne cristallise plus. Pour le caoutchouc naturel, la température de cristallisation  $T_m$  est située [Mitchell 1984] entre 30 et 40 °C à déformation nulle et augmente jusqu'à 75 °C pour un taux de déformation appliqué égal à 300%. Au-delà de cette température, il y a disparition selon [Mitchell 1984] du renforcement apporté par les cristallites ne se produisant plus même pour des taux d'élongation très élevés. Etant donné que la transformation de phase peut se produire [Oth1958] soit en augmentant la pression soit en diminuant la température comme le montre la courbe d'équilibre de phases **Figure B.49**, les fabricants peuvent confiner leurs pièces pour pallier l'effet de l'échauffement. [Davies1980] a montré également qu'en augmentant la pression hydrostatique, la vitesse de cristallisation est certes plus petite mais la plage des températures de cristallisation est plus élevée **Figure B.50**.

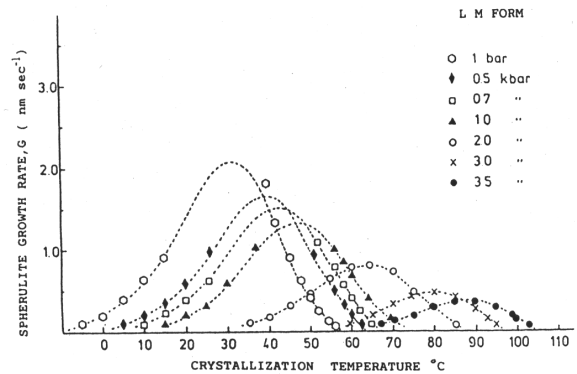
La cinétique de cristallisation peut être décrite en trois étapes : nucléation ou germination des cristallites, croissance et équilibre. Trois approches existent pour décrire la cristallisation : l'approche thermodynamique [Flory1947], l'approche cinétique basée sur le modèle d'Avrami pour les matériaux métalliques [Avrami1939], [Gent1954], [Mandelkern1964] et l'approche par modèle de chaîne repliée [Hoffman1976]. Ces trois approches sont explicitées dans [Magill1995].

La description de l'évolution de la phase cristalline du caoutchouc naturel soumis à des basses températures ou sous sollicitations mécaniques est réalisée au moyen de la mesure de la variation de volume ou par des essais de diffraction aux rayons X. Ces techniques ont pour

objectif de décrire la cinétique de cristallisation, l'édifice cristallin, son orientation et de quantifier la proportion de phase cristalline produite : le taux de cristallisation.



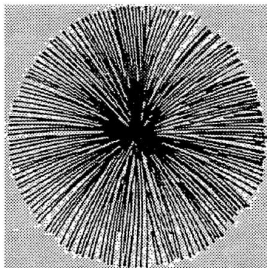
**Figure B.49** – Diagramme de phase décrivant l'équilibre des deux phases amorphe et cristalline en fonction de la température et de la pression appliquées [Oth1958]



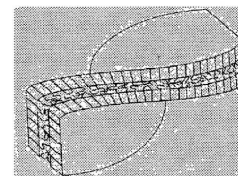
**Figure B.50** – Cristallisation à froid - Effet de la pression sur la température de cristallisation [Davies1980]

### B.II.1.2. Morphologies de cristallisation

[Lehmann1888] observe pour la première fois, à basse température, la formation d'une structure fibrillaire de cristaux se développant 'radialement' à partir d'un noyau (nucleus) central et produisant un 'agrégat' sphérique. Ces observations sont confirmées par [Smith1938] qui décrit des cristaux formés à basse température de forme sphérolitique et adoptant une taille de 50 $\mu$ m. Les sphérolites observés au MEB, sur des films minces de Gutta percha cristallisés à froid, présentent un axe orienté perpendiculairement au plan du film indiquant que les chaînes se replient 'en avant sur eux-mêmes' de telle manière que la section adjacente reste parallèle [Storks1938]. Plus tard, plusieurs auteurs [Andrews1962], [Davies 1979], [Woodward1988] [Magill1995] ont donné plus de précision sur la morphologie et la taille de ces sphérolites montrant que cette structure paraît 'ouverte' et consiste en de fines lamelles de 70 à 80 Å émanant radialement d'un noyau central pour envahir l'espace environnant **Figure B.51**. La croissance des sphérolites reste, en revanche, limitée par celle des sphérolites environnants. Il est également établi que les lamelles des sphérolites abritent des chaînes repliées et disposées perpendiculairement à l'axe du sphérolite **Figure B.52**.



**Figure B.51** – Schématisation d'un sphérolite, lamelles émanant radialement d'un noyau central

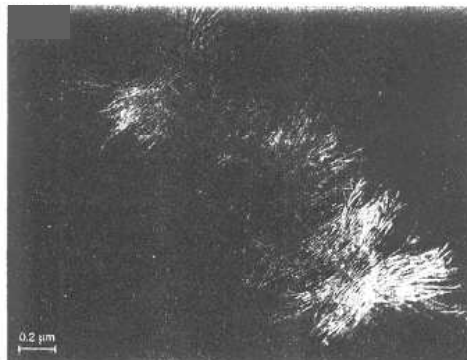


**Figure B.52** – Lamelle abritant des chaînes repliées

Les grandes déformations induisent l'évolution de la structure sphérolitique *Figure B.53* à une structure dite 'shish kebab' *Figure B.54* de morphologie fibrillaire comportant des lamelles 'kebab' orientées perpendiculairement à la fibre centrale 'shish' alignée dans la direction de traction.



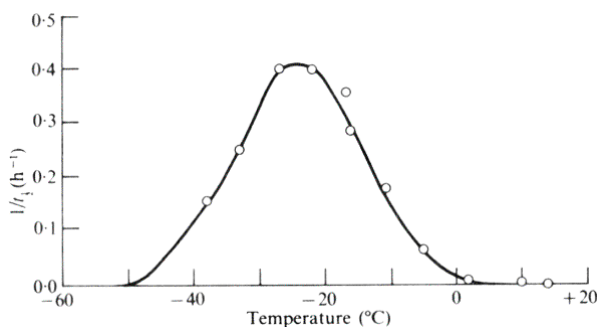
*Figure B.53* - Sphérolites de cis-polyisoprène cristallisés dans des films minces à  $-12^{\circ}\text{C}$  pendant 19 h.



*Figure B.54* - Structure en shish kebab observée sous déformation suivie d'une cristallisation à froid [Phillips 1987]

### B.II.1.3. Cristallisation à froid

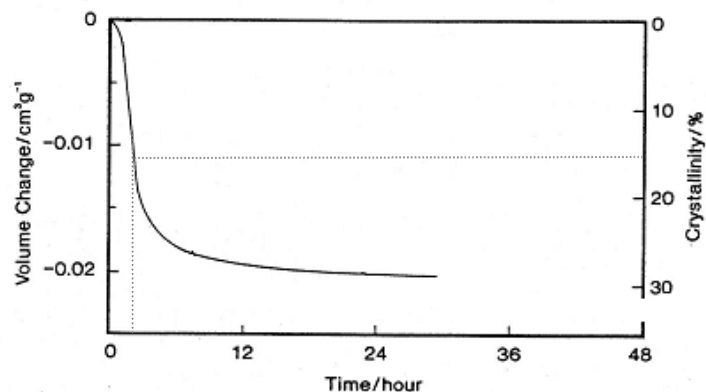
L'influence de la température de refroidissement sur la cristallisation du caoutchouc naturel est établie par [Wood 1946]. Grâce à un suivi du rétrécissement d'un échantillon de caoutchouc naturel plongé dans un bain d'éthylène-glycol, il constate que la vitesse de cristallisation atteint son maximum de  $-25^{\circ}\text{C}$ . *Figure B.55*.



*Figure B.55* - Cinétique de cristallisation à froid en fonction de la température. Vitesse de cristallisation estimée à partir de mesures reliant la variation de volume à l'inverse du temps caractéristique  $t_{1/2}$  correspondant à la moitié du rétrécissement final de l'échantillon [Wood 1946]

Le taux de cristallisation dépend également du temps de maintien à basse température *Figure B.56*. La cinétique de cristallisation est lente, le caoutchouc naturel nécessite un maintien à  $-25^{\circ}\text{C}$  de plus de deux heures pour présenter un taux de cristallisation de 15%. La proportion de la phase cristalline continue à augmenter jusqu'à atteindre une saturation à 30%. Notre intérêt ne sera pas porté sur cette forme de cristallisation car elle reste en dehors du cadre de notre étude. Le lecteur souhaitant approfondir certains aspects de la cristallisation à froid est invité à consulter [Magill 1995].

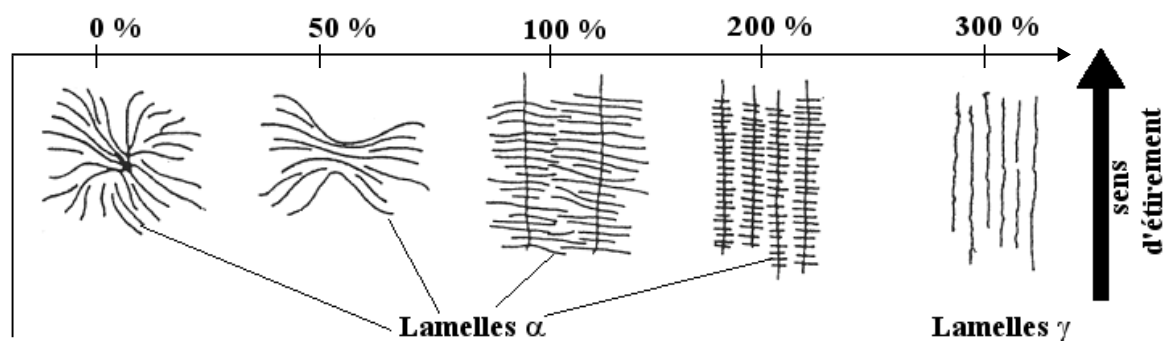




**Figure B.56** - Effet du temps sur la cristallisation à la même température imposée à  $-25^{\circ}\text{C}$ . Mesure du taux de cristallisation corrélé à la variation de volume mesuré dans des échantillons maintenus à  $-25^{\circ}\text{C}$  en fonction du temps

#### B.II.1.4. Cristallisation sous étirement

L'évolution de la structure cristalline en fonction du taux de déformation imposé est d'abord décrite par [Andrews1972]. La **Figure B.57** rappelle les différents types de structures rencontrés lors des observations effectuées au microscope électronique en transmission (MET) sur des films minces pré-étirés à différents niveaux de déformation et cristallisés ensuite à froid à  $-25^{\circ}\text{C}$ . Que ce soit pour les sphérolites à 0% , pour les structures en « botte de branchage » à 50 % ou encore pour des structures plus orientées à 100% ou à 200%, les lamelles appelées par [Andrews1972] ' $\alpha$ -filaments' restent toujours arrangées perpendiculairement à la direction de traction. [Shimizu2000] établit que la longueur moyenne des lamelles  $\alpha$  décroît perpendiculairement à la direction de l'étirement. La longueur des lamelles  $\alpha$  est inversement proportionnelle à l'augmentation de la densité de population d'un autre type de lamelles ' $\gamma$ -filaments' apparaissant au-delà d'un niveau de déformation de 300%.

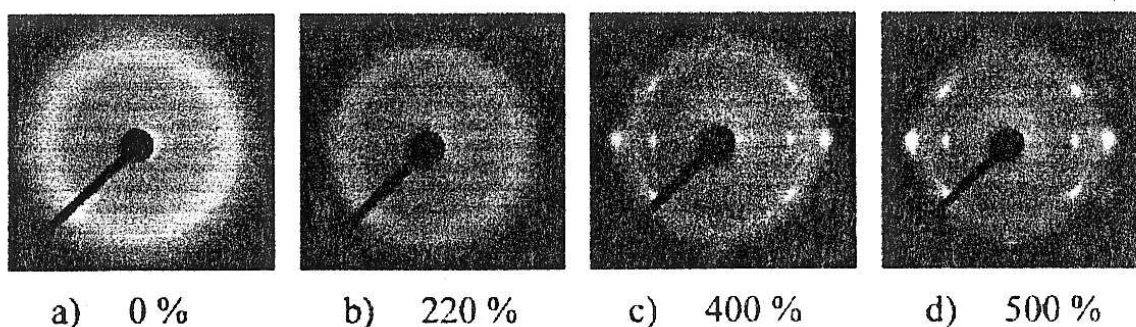


**Figure B.57** - Evolution des cristallites sous déformation, du sphérolite aux lamelles  $\alpha$  [Andrews1972]

Le suivi de l'évolution de la phase cristalline en fonction de la déformation imposée est mené grâce aux techniques de diffraction aux rayons X [Toki2000, 2002, 2003] [Saintier2001] [Murakami2002] ou encore par le suivi de la variation de volume corrélée à la mesure de la différence de pression lors de l'étirement d'un échantillon introduit dans une chambre fermée [Gent1998].

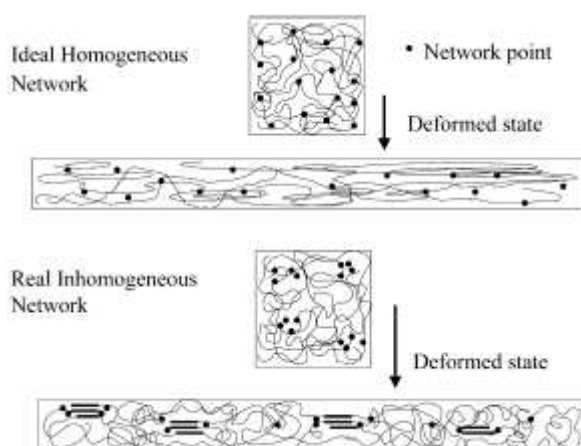
La technique dite de ‘Debye Sherrer’ permet, après traversée de l’échantillon, de détecter le faisceau de rayons X diffracté et enregistré sur un film photographique **Figure B.58** donnant ainsi une information globale très riche d’enseignement sur la phase amorphe (halo diffus) et sur la phase cristalline (taches claires indiquant les positions des plans cristallins).

Deux types de maille cristalline ont été proposés pour décrire l’édifice cristallin formé au cours de la déformation : structure orthorhombique ou monoclinique [Bunn1942]. La structure monoclinique ne se distingue de celle de l’orthorhombique que par l’angle d’orientation des cristaux dans la direction de traction ( $92^\circ$  pour la maille monoclinique et  $90^\circ$  dans le cas d’une maille orthorhombique). Ceci indique que les chaînes sont quasiment allongées dans la direction de traction et rend compte par ailleurs, de l’orthotropie induite par l’apparition des cristaux.



**Figure B.58** - Clichés de diffraction (Debye Sherrer) obtenus au synchrotron sur le caoutchouc naturel à différents niveaux de déformation durant l’étirement à une vitesse de 10 mm / min. [Murakami2002]

Plusieurs études récentes [Toki2000] [Murakami2002] [Miyamoto2003] [Toki2002] [Toki2003] prennent le taux d’élongation imposé comme le paramètre qui gouverne la cristallisation. [Stevenson1988] affirme que la déformation principale, quel que soit le type de sollicitation, peut gouverner l’apparition des cristallites ainsi que leur croissance menant à l’augmentation du taux de cristallisation.

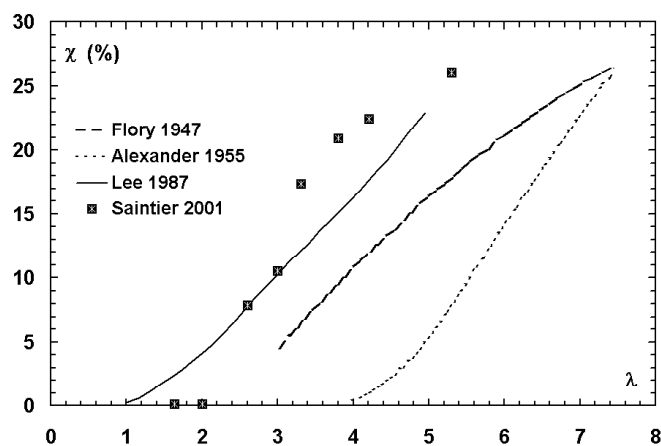


**Figure B.59** - Illustration de l’influence de la topologie du réseau de réticulation sur la prolifération des sites de cristallisation. Comparaison entre un réseau idéal homogène et un réseau réel hétérogène après déformation. [Toki2003]

[Toki2002] [Murakami2002] établissent que :

- Plus de 75% des chaînes restent dans une conformation aléatoire même après une déformation imposée de 500%. Le taux de la phase cristalline est de 20% et ils ajoutent que les 5% restant sont dans état amorphe orienté ;
- La contribution de la phase orientée est calculée sur les clichés ‘Debye Sherrer’ comme étant la différence entre l’intensité enregistrée dans la phase amorphe au niveau de l’équateur (dans la direction d’étirement) et celle enregistrée au niveau du méridien. La phase cristalline est induite par la transformation de la phase orientée [Murakami2002] ;
- L’hétérogénéité de la topologie de réticulation dans le caoutchouc naturel vulcanisé accentue la création de la structure microfibrillaire composée de segments cristallins entre les nœuds de réticulation durant l’étirement, **Figure B.59**. L’hypothèse d’un réseau homogène n’est pas possible car il reste une fraction de 75 % de phase amorphe à très grande déformation. Sous l’action de la déformation, seules les macromolécules de petites longueurs entre les nœuds de réticulations peuvent atteindre des taux de déformation amenant à la cristallisation, les macromolécules de plus grande longueur restent dans l’état aléatoire d’enchevêtrement.

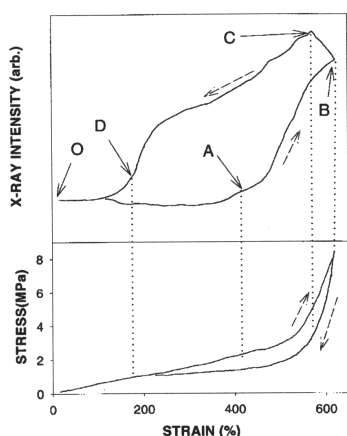
La **Figure B.60** illustre l’évolution du taux de cristallisation  $\chi$  en fonction du taux d’élongation imposé, calculé par différents auteurs [Flory1947], [Alexander1955], (pour le caoutchouc naturel) et par [Saintier2001], [Lee1987] (pour le caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone NdC). Le taux de cristallisation ne dépasse pas en général les 30% même en condition extrême de déformation. La saturation de la transformation de phase induite par la déformation est intrinsèque à l’enchevêtrement des chaînes comportant des nœuds physiques et des encombrements stériques [Eng1994] empêchant l’orientation des chaînes dans le sens de l’étirement. La **Figure B.60** traduit également l’influence de la présence des charges de renfort (NdC) sur le seuil d’apparition de la cristallisation ainsi que la proportion de phase cristalline induite par la déformation.



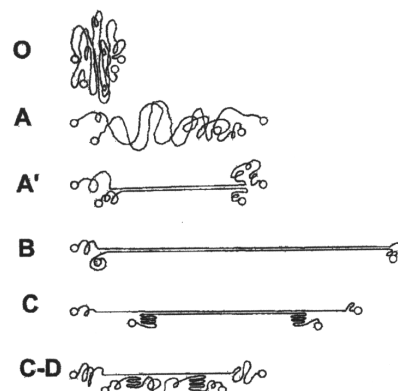
**Figure B.60** - Evolution du taux de cristallisation mesuré par différents auteurs en fonction du taux d'élongation imposé sur du caoutchouc naturel [Flory1947], [Alexander1955] et du caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone [Lee1987], [Saintier2001]

### B.II.1.5. Cristallisation sous chargement cyclique

[Toki2000] [Murakami2002] [Toki2003] ont pu quantifier l'évolution de l'intensité cristalline lors d'un cycle complet de chargement, grâce à un suivi simultané au synchrotron de la cristallisation et du chargement (contrainte / déformation). Le taux de la phase cristalline est plus élevé juste après la décharge. Il continue à augmenter en début de décharge pendant la chute brutale de la contrainte pour diminuer par la suite **Figure B.61**. Quand les cristallites sont formées, elles peuvent acquérir une certaine stabilité thermique, ce qui explique qu'il n'y a pas de fusion immédiate pendant le déchargement alors que la contrainte baisse significativement. Le point de fermeture de la courbe de chargement correspond bien à la fusion des cristallites. [Murakami2002] avance que la contrainte à la décharge est plus faible car les cristallites formées ne contribuent plus à augmenter la force entropique au sein du matériau. La dissipation cyclique du comportement est ainsi corrélée directement à l'évolution de la phase cristalline lors du chargement cyclique.



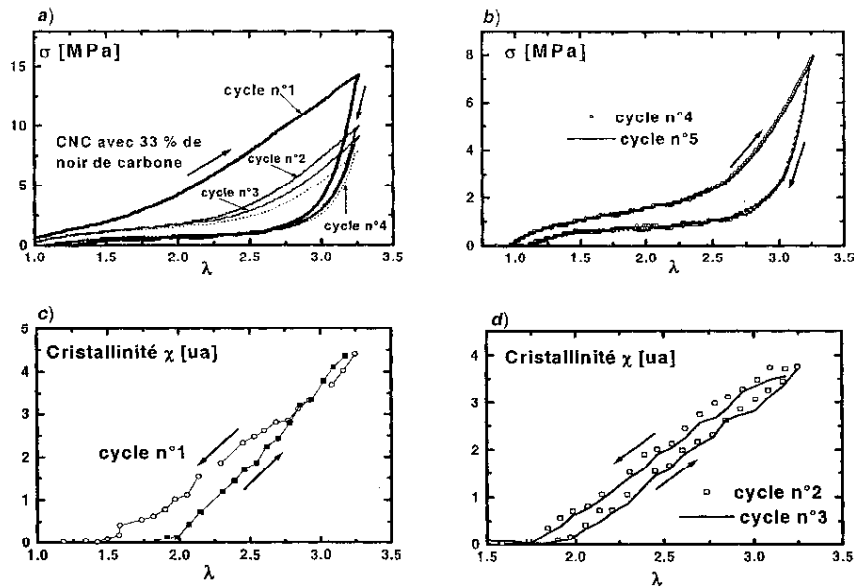
**Figure B.61** – Suivi simultané (contrainte / déformation) et évolution de l'intensité cristalline [Toki2000]



**Figure B.62** – Mécanisme de déformation macromoléculaire proposé par [Toki2000]

Un mécanisme de déformation est proposé par [Toki2000] **Figure B.62**, l'hystérèse observée peut être attribuée à la formation des cristallites lors de l'étirement (B) et à leur transformation en cristallites secondaires pendant la décharge (C, C-D).

Enfin, [Trabelsi2000] a étudié, au moyen de mesures de variation de volume, l'évolution de la phase cristalline lors des trois premiers cycles de chargement pour le caoutchouc naturel renforcé de 33% de charges de noirs de carbone. Il établit que le taux de cristallisation est plus faible lors de cycles suivants le premier chargement. Ensuite, il montre que la stabilisation du cycle de chargement est en relation avec celle du taux de cristallisation **Figure B.63**. La stabilisation du comportement (ou effet Mullins) est également affectée par la contribution de la phase cristalline pendant les cycles de chargement.



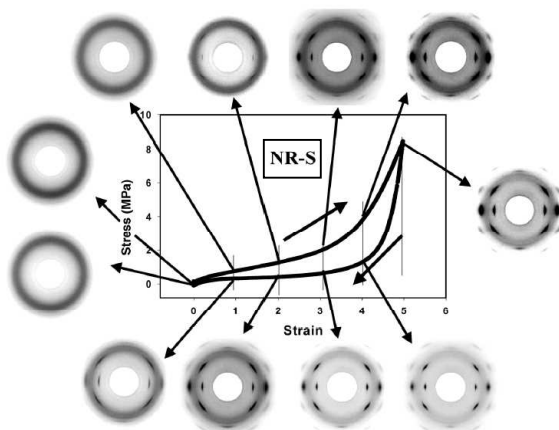
**Figure B.63-** Stabilisation du cycle de chargement en relation avec celle du taux de cristallisation [Trabelsi2000]

#### B.II.1.6. Existence d'une phase amorphe orientée

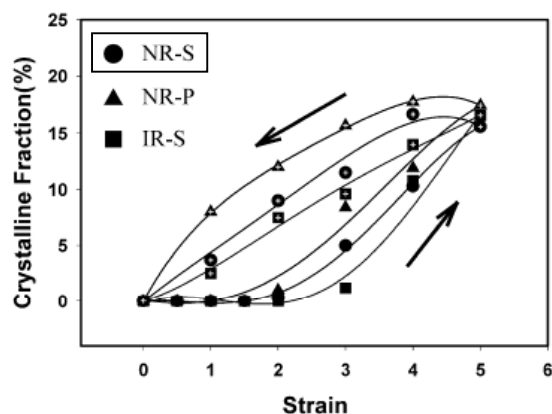
[Toki2000] [Murakami2002] [Toki2003] ont pu quantifier, par des mesures au synchrotron, l'évolution de l'intensité cristalline simultanément avec celle du chargement (contrainte – déformation) lors d'un cycle complet. **Figure B.68.a.**

Grâce à une procédure décrite par [Fraser1976] de traitement d'image basé sur des transformations polynomiale de type Legendre, ils ont pu estimer à partir des clichés Debye Sherrer les fractions des phases isotrope et anisotrope. Après déconvolution de la contribution anisotrope, ils montrent la coexistence d'une phase amorphe orientée avec la phase cristalline **Figure C.68.d.** La quantité de cette phase ne dépasse pas les 5% et démarre bien avant l'apparition de la phase cristalline. Cette phase amorphe orientée semble être précurseur de l'apparition de la phase cristalline.

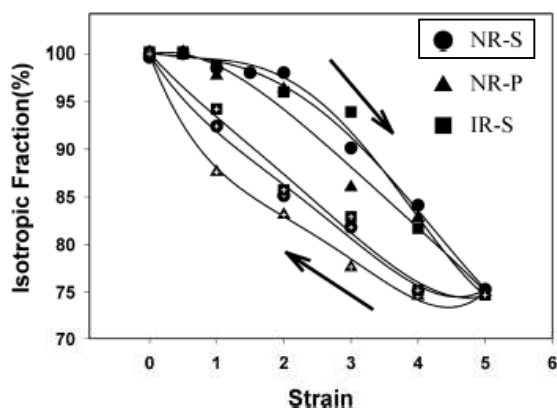
L'existence de cette phase amorphe orientée peut expliquer la chute de la contribution de la phase amorphe constatée lors des essais de diffraction aux rayons X avant cristallisation (*cf.* **B.II.3.3, Figure B.79**).



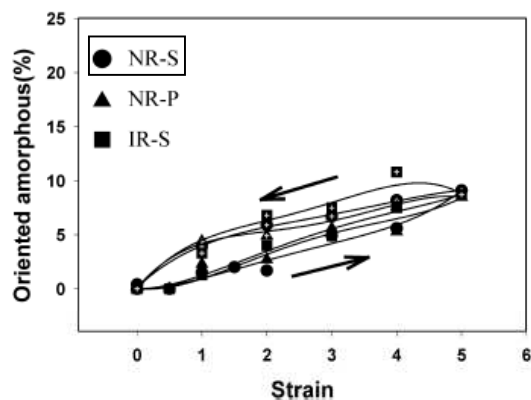
**Figure B.68.a** – Courbe de chargement cyclique du caoutchouc naturel et les films de diffraction aux rayons X correspondants, collectés durant l'étirement et le relâchement du caoutchouc naturel vulcanisé au soufre



**Figure C.68.b** – Evolution de la phase cristalline dans le NR-S (soufre), NR-P (peroxyde) et IR-S (caoutchouc synthétique) à 0 °C pendant la déformation



**Figure C.68.c** – Evolution de la phase amorphe dans le NR-S (soufre), NR-P (peroxyde) et IR-S (caoutchouc synthétique) à 0 °C pendant la déformation



**Figure C.68.d** – Evolution de la phase amorphe orientée dans le NR-S (soufre), NR-P (peroxyde) et IR-S (caoutchouc synthétique) à 0 °C pendant la déformation

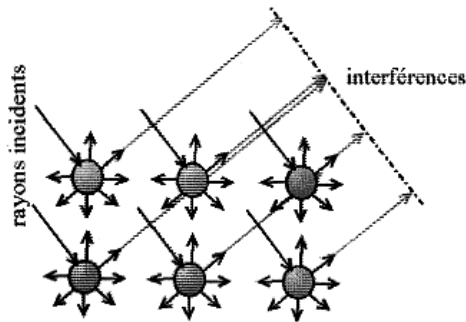
## B.II.2. Diffraction aux rayons X / Evolutions microstructurales

### B.II.2.1. Principe de la méthode

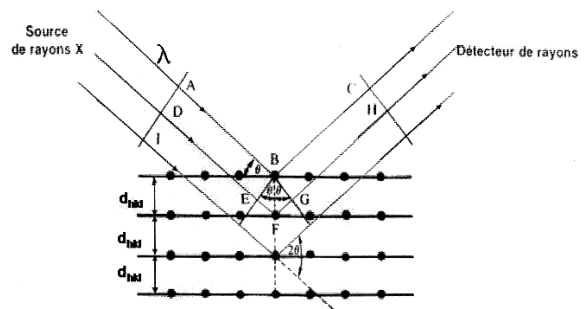
La diffraction aux rayons X est souvent utilisée pour l'étude des cristaux. Un cristal est constitué d'un arrangement compact et régulier d'atomes appartenant à des plans d'empilement maximal parallèles entre eux appelés « plans réticulaires » (h, k, l).

Lorsque les rayons X excitent un échantillon de matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible **Figure B.69**. Les rayons transmis interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés – placés à intervalles réguliers – les interférences sont constructives dans certaines directions (i.e. les ondes s'additionnent) et destructives dans d'autres (i.e. les ondes s'annulent). Ces interférences forment le phénomène de diffraction. Expérimentalement, le

bilan du phénomène d'interférences se traduit par une simple réflexion pour certaines valeurs privilégiées de l'angle d'incidence  $\theta$  des rayons X incidents **Figure B.70**.



**Figure B.69** – Interférences des ondes diffusées.  
Phénomène de diffraction



**Figure B.70** – Réflexion des RX sur un réseau cristallin (différence de marche =  $(EF) + (FG) = 2 d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$ )

L'ensemble des plans parallèles, dont les indices de Miller sont  $hkl$ , sont éloignés d'une distance interplanaire  $d_{hkl}(A)$ . Le rayon  $A$  est diffracté par l'atome situé en  $B$  et le rayon incident  $D$  est à son tour diffracté par l'atome se trouvant en  $F$ . Pour que les faisceaux incidents émergent en un seul faisceau d'intensité raisonnable, ils doivent être en phase pour se renforcer. La condition pour que les interférences entre ces deux rayons soient constructives est que la différence de marche des faisceaux soit un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$ (nm). La différence de marche entre les deux faisceaux  $ABC$  et  $DFH$  est donnée par la relation fondamentale de Bragg [Bragg1949] :

$$\delta = (DF + FH) - (AB + BC) = EF + FG = 2 d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda. \quad (\text{éq. B.2})$$

$n$  : nombre entier – réflexion de premier ordre ( $n=1$ ), du second ordre ( $n=2$ )

$\theta$  : angle entre le faisceau incident et la famille de plans réticulaires  $hkl$

$d_{hkl}$  : distance entre les plans réticulaires  $h, k, l$

La diffraction aux rayons X permet d'identifier séparément la phase amorphe (diffraction diffuse, également appelée halo amorphe, caractéristique de la matière désordonnée) et la ou les phases cristallines présentes dans le matériau. Elle permet d'obtenir des informations en termes d'orientation et de quantification de la phase cristalline. Nous choisissons cette méthode pour l'étude de l'impact des charges de silice sur la formation de la phase cristalline dans le caoutchouc naturel chargé de silice et soumis à la déformation.

### B.II.2.2. Appareillage

Le caoutchouc naturel chargé de silice est analysé sous déformation au moyen d'un diffractomètre de type SIEMENS D500. L'échantillon étiré est analysé en transmission (clichés Debye Scherrer) et par réflexion (diffractogrammes  $\theta/2\theta$ ). Après traversée de l'échantillon, le faisceau diffracté est enregistré à l'aide d'un détecteur adapté. Il existe deux types de détecteurs. Le premier est un film photographique, utilisé dans le cas de la transmission, il permet d'obtenir des clichés dits Debye Scherrer sur lesquels le phénomène de diffraction induit par la déformation est visualisé sous forme de taches caractéristiques des plans cristallographiques **Figure B.76**. Le second est un détecteur à compteurs utilisé dans le

cas de la réflexion, il permet l'enregistrement de l'intensité des phases diffractées en fonction de l'angle diffracté sous forme de spectre d'intensités appelé diffractogramme  $\theta/2\theta$  **Figure B.78**.

#### B.II.2.2.a Essai en transmission (Debye Scherer)

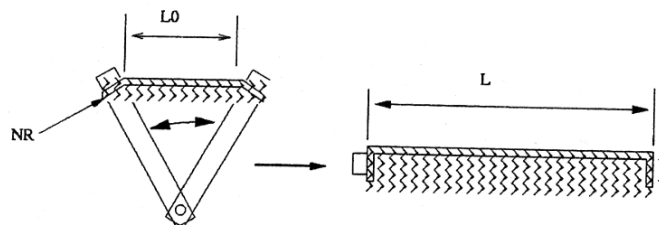
Le diffractomètre utilisé pour les clichés de diffraction est schématisé **figure B.72**. L'échantillon est étiré grâce au dispositif d'étirage conçu au centre des matériaux **Figure B.71**. Ce dispositif permet d'atteindre des élongations égales à 5,5. Plusieurs éprouvettes étirées à différents taux d'élongation sont soumises à l'essai de diffraction pendant une durée de 3 heures. Le dispositif est maintenu verticalement au faisceau incident pour obtenir des angles solides droits.

Afin de comparer les différents clichés aux différentes élongations, toutes les éprouvettes présentent, à l'état étiré, une épaisseur égale à environ 700  $\mu\text{m}$ . Un dimensionnement est effectué en fonction de l'épaisseur de l'état relâché pour obtenir la même épaisseur de traversée. Le délai de comptage (3 heures) et l'épaisseur de traversée du faisceau sont des paramètres importants pour limiter l'adsorption de rayons X par l'échantillon. Nous sommes conscients, par ailleurs, que un temps de comptage aussi élevé entraîne une relaxation importante des contraintes au sein des éprouvettes soumises à la déformation. Pour s'affranchir de la relaxation, les essais doivent être menés in situ au synchrotron [Murakami2001] [Toki2002] [Toki2003] permettant une acquisition instantanée des clichés de diffraction. Concernant notre investigation, le but étant de comparer les mailles cristallines induites par la déformation dans les deux matériaux de l'étude **BI** et **BII**, la relaxation de la contrainte peut être négligée.

Après traversée de l'échantillon, l'intensité diffractée sur le film photographique traduit la présence d'une phase cristalline à l'angle de Bragg correspondant. Cet angle est déterminé par construction géométrique **éq. B.3** à partir de la distance ( $L = 80 \text{ mm}$ ) entre l'échantillon et le film photographique et du diamètre de l'anneau sur lequel sont situées les taches correspondantes au plan cristallin diffracté.

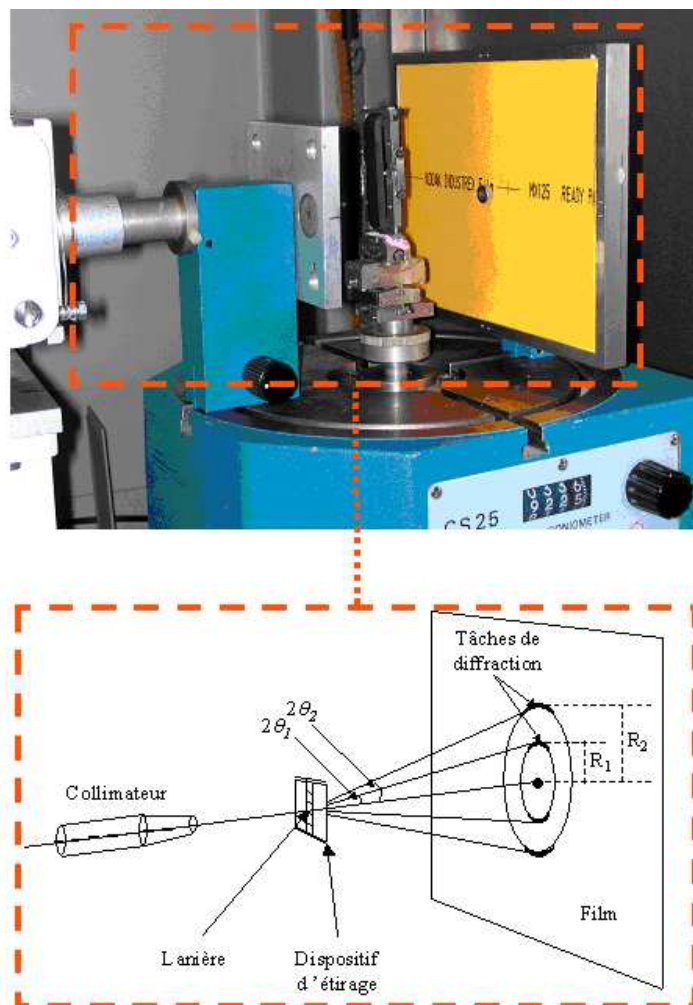
$$Tg \ 2\theta = R/L \quad (\text{éq. B.3})$$

L'anticathode utilisée est en cuivre ( $\lambda (K\alpha)=1,54$ ). Pour les polymères, l'utilisation de tubes de cuivre est conseillée car ils permettent de réduire le bruit de fond (diffusion dans l'air) et donc d'améliorer le rapport signal sur bruit. Ceci est particulièrement intéressant pour limiter l'acquisition du bruit sur les clichés de diffraction. La tension appliquée est de 45 KV avec une intensité de 20 à mA.



**Figure B.71** Dispositif d'étirage



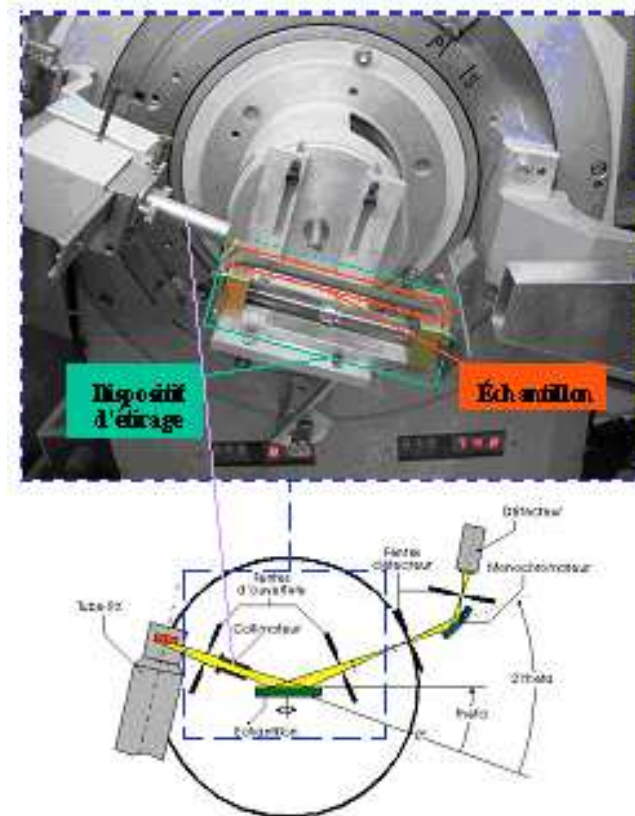


**Figure B.72** Dispositif de diffraction permettant l'obtention des clichés Debye Scherrer

#### B.II.2.2.b Essai par réflexion (diffractogramme $\theta/2\theta$ )

Le spectres ou diffractogrammes  $\theta/2\theta$  ont été réalisés au moyen d'un diffractomètre SIEMENS D500 disponible au Centre des matériaux **Figure B.73**. Cet appareil est équipé d'un détecteur ELPHYSE de type proportionnel à localisation linéaire. La plage d'angle balayée est limitée à  $[10-40^\circ]$  permettant d'intégrer les spectres associés au halo amorphe aux pics cristallins et au pic (100) du ZnO. L'échantillon subit un bombardement de rayons X obtenu à partir d'un tube anticathode de cobalt. Nous avons dans ce cas opté pour un tube de cobalt ( $\lambda (K_\alpha)=1,789$ ) car il permet une meilleure séparation des pics et facilite la procédure de déconvolution. Ceci est particulièrement intéressant pour limiter perturbations dans des diffractogrammes soumis à des déconvolutions mathématiques. La tension appliquée est de 40 KV avec une intensité de 25 mA.

L'éprouvette est maintenue sous étirement grâce à un dispositif d'étirage **Figure B.73**. De par sa conception, la présence des mors ne gêne en rien l'incidence des rayons X même aux petits angles. La direction du faisceau incident et l'axe longitudinal de l'échantillon sont coplanaires, les spectres enregistrés correspondent ainsi à une position azimuthale fixe correspondant à l'équateur dans les clichés Debye Scherrer.



**Figure B.73** Montage de l'éprouvette étirée sur le diffractomètre D500. Principe de fonctionnement du diffractomètre D500

### B.II.3. Exploitation des clichés et des spectres de diffraction

#### B.II.3.1. Texture de la phase cristalline

Les courbes de traction ainsi que les différents clichés de diffraction obtenus durant l'étirement sont illustrées **Figure B.74** pour **BI** et **Figure B.75** pour **BII**. Les flèches indiquent les élongations pour lesquelles les essais de diffraction par transmission sont réalisés.

A déformation nulle, l'état amorphe du caoutchouc naturel chargé de silice est traduit par la présence d'une couronne (halo diffus). La phase cristalline semble apparaître pour une élongation autour de 2,1 pour **BI** et de 2,3 pour le matériau **BII**. Les taches indiquent la formation de la phase cristalline et sont le signe d'une forte texturation puisque l'intensité des taches dépend de l'angle azimuthal\*. La présence du halo diffus et des taches de diffraction montrent la coexistence des deux phases amorphe et cristalline et ce, même à très grande déformation ( $\lambda = 5,1$ ). Par ailleurs, l'oxyde de zinc semble être isotrope et ne présente aucune texture, les anneaux correspondants ne présentant pas de concentration ou de taches particulières.

\* Le lecteur souhaitant connaître de manière approfondie les aspects géométriques conduisant à la formation des taches cristallines par diffraction pourra se reporter à l'ouvrage de [Haudin1976]

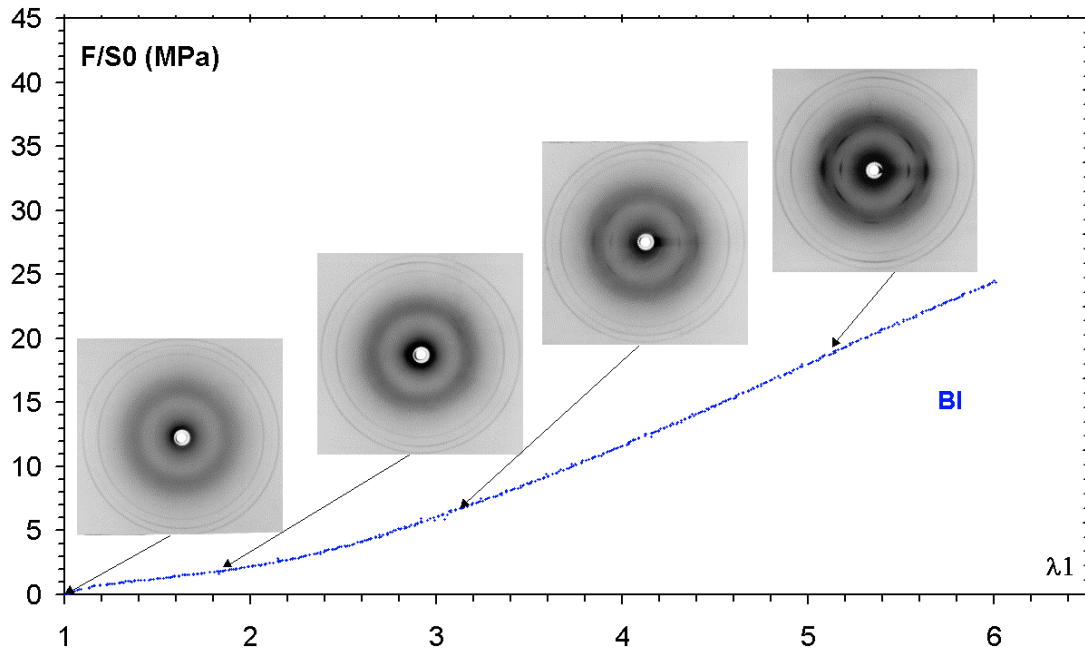


Figure B.74 – Courbe de traction et clichés de diffraction obtenus durant l'étirement du matériau **BI**

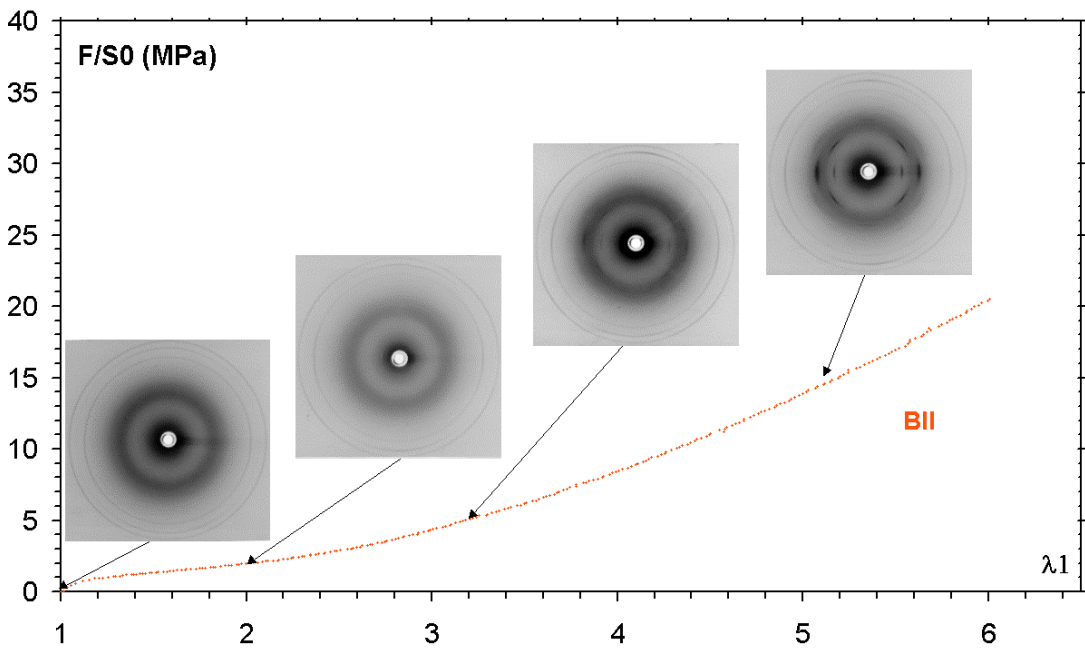
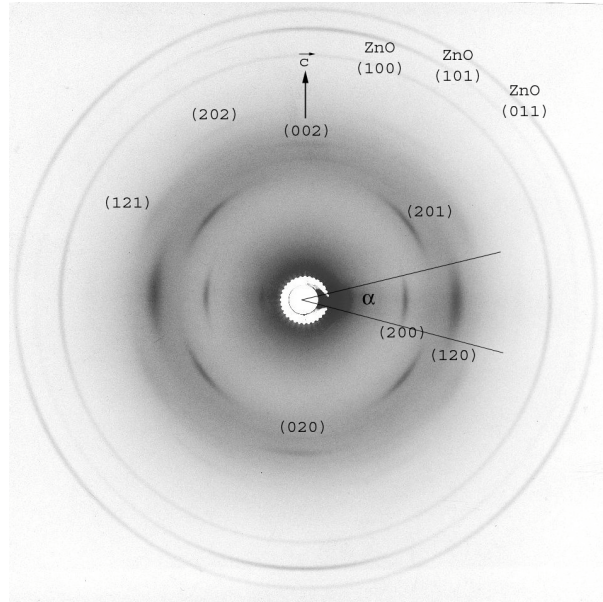


Figure B.75 – Courbe de traction et clichés de diffraction obtenus durant l'étirement du matériau **BII**

A partir des clichés de diffraction, il est possible d'indexer les plans de la maille cristalline. Pour chaque tâche se trouvant sur un anneau caractéristique d'un plan cristallin donné, la mesure du diamètre permet grâce à l'équation de construction géométrique *éq. B.3* de calculer l'angle de Bragg correspondant. Ensuite, la mesure de la distance interplanaire  $d_{hkl}$  est réalisée en appliquant la relation de Bragg *éq. B.2*. Une procédure d'optimisation des paramètres de maille est réalisée et permet de proposer un système monoclinique *éq. B.4* avec ( $a = 12,46 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,1 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92$ ) pour décrire la maille et d'indexer les différents plans de diffraction présents dans les deux matériaux **BI** et **BII** *Figure B.76*.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (\text{éq. B.4})$$

Notons que la distance  $L$  entre l'échantillon et le plan du film est corrigée par rapport à l'anneau de diffraction (100) du ZnO dont on connaît l'angle exact de diffraction ( $\theta = 15,925$ ).



**Figure B.76** – Indexation des plans caractérisant la phase cristalline du caoutchouc naturel chargé de silice

Les plans (002) apparaissant au méridien indiquent que l'axe des chaînes  $\vec{c}$  est orienté dans la direction de traction [Shimizu2000]. [Murakami2002] propose le suivi de la fluctuation de l'angle azimuthal du point central de la tache de grande intensité du plan (120) durant la traction, cet angle restant nul durant la déformation, il en résulte que les chaînes macromoléculaires dans les cristaux sont orientés dans la direction de traction. Par ailleurs, si l'intensité de chaque tache est plus grande en fonction de la déformation, sa largeur  $\alpha$  reste identique, ainsi après formation des cristaux, leur taille semble rester identique.

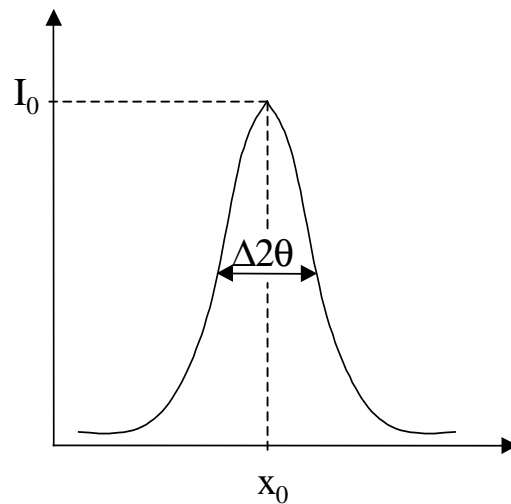
Enfin, à partir des clichés Debye Sherrer, la mesure du taux de cristallisation indiquant la proportion de la phase cristalline induite par la déformation serait très intéressante car elle permettrait de prendre en compte les intensités diffractées de tous les plans dans toutes les directions. Nous avons essayé de réaliser un traitement d'image sur les clichés obtenus, mais cette tâche s'avère ardue à cause de la difficulté de déconvolution spatiale des intensités des taches en présence de la couronne (halo amorphe) et de la difficulté d'éliminer le bruit (fond d'image) sans modifier l'intensité de l'amorphe. Nous nous contenterons de la mesure d'un indice de cristallisation dans la direction de l'équateur à partir des diffractogrammes  $\theta/2\theta$ . La mesure de cet indice sera suffisante pour établir une comparaison de l'évolution de la phase cristalline dans les matériaux **BI** et **BII**.

### B.II.3.2. Méthode de déconvolution des diffractogrammes $\theta/2\theta$

La mesure de l'indice de cristallisation nécessite la déconvolution des spectres à l'aide d'un modèle mathématique adapté. En effet, plusieurs auteurs, dont [Heuvel1978], [Huisman1985], ont montré que l'analyse des spectres sans déconvolution est difficile voire impossible car les pics ne peuvent être séparés. Il est donc indispensable de déterminer une méthode de déconvolution de l'intensité des pics et de la largeur à mi-hauteur quel que soit le spectre analysé. La désomation des spectres permet de séparer la réponse de la partie amorphe de celle de la phase cristalline. Le choix du modèle de déconvolution est important. Des études précédentes [Huisman1985], [Dieval1998] sur les matériaux polymères semi cristallins (fibres PET) ont montré l'adéquation des fonctions de type PEARSON VII pour la déconvolution des diffractogrammes présentant un halo amorphe et plusieurs pics cristallins. [Saintier2001] confirme ce choix dans le cas du caoutchouc naturel renforcé de noirs de carbone. Nous avons également choisi d'utiliser la fonction de PEARSON VII qui s'écrit sous la forme de l'équation *éq. B.5* et dont les paramètres sont illustrés *Figure B.77* :

$$I = \frac{I_0}{\left[ 1 + 4 \left( 2^{\frac{1}{m}} - 1 \right) \left( \frac{x - x_0}{\Delta 2\theta} \right)^2 \right]^m} \quad (\text{éq B.5})$$

$I_0$  : hauteur du pic  
 $x_0$  : position du pic, abscisse du centre de pic  
 $\Delta 2\theta$  : largeur à mi-hauteur  
 $m$  : facteur de forme ( $m > 1/2$ , condition de convergence)



*Figure B.77* Illustration des paramètres de la fonction de PEARSON VII sur un pic

A l'état relâché, les spectres enregistrés pour les matériaux **BI** et **BII** rendent compte de la présence d'un halo amorphe diffus correspondant à l'état amorphe des chaînes et du pic (100) du ZnO. Au-delà du seuil de cristallisation *Figure B.78*, deux pics associés à la phase cristalline dans la direction de l'équateur apparaissent. Ces deux pics sont indexés grâce aux clichés Debye Scherrer, ils correspondent aux plans (200) et (120) d'une maille cristalline considérée monoclinique. Chaque diffractogramme est déconvolué en considérant la présence de ces 4 pics. Le logiciel "OriginLabPro" de déconvolution considère les pics non symétriques. Ainsi, chaque pic est décomposé en deux parties. On a donc six paramètres par pics à optimiser soit 24 paramètres par diffractogramme. L'optimisation étant une méthode itérative des moindres carrés.

Un traitement préliminaire est effectué sur chaque diffractogramme pour enlever le bruit. L'intensité  $I_0$  est estimée après avoir effectué une correction de la ligne de base en l'approximant par une droite aux deux extrémités de l'intervalle [10, 40].

Pour l'optimisation des paramètres de déconvolution, seul le paramètre  $m$  est fixé pour le pic du ZnO pour alléger le processus d'optimisation (*cf. Annexe An-III*).

La comparaison des spectres entre eux ne peut se faire qu'à condition d'obtenir une source de rayonnement stable, des caractéristiques d'adsorption et des quantités diffractantes identiques

pour chacun d'eux [Saintier2001]. Pour palier les fluctuations éventuelles de l'une ou l'autre de ces caractéristiques, il est nécessaire de normaliser les spectres par rapport à une quantité restant identique quelle que soit la condition d'essai. De par sa répartition homogène et isotrope dans les mélanges étudiés, le ZnO offre la possibilité d'utiliser l'intensité totale de son pic (100) comme facteur de normalisation des différents diffractogrammes.

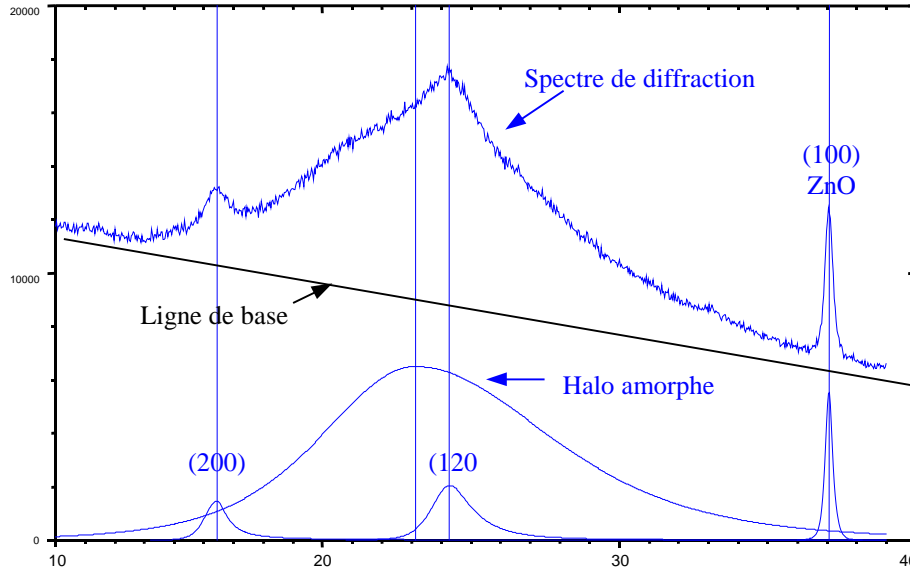


Figure B.78 - Exemple de déconvolution de spectres pour le matériau **BI** à  $\lambda = 2,8$

### B.II.3.3. Evolution de l'indice de cristallisation

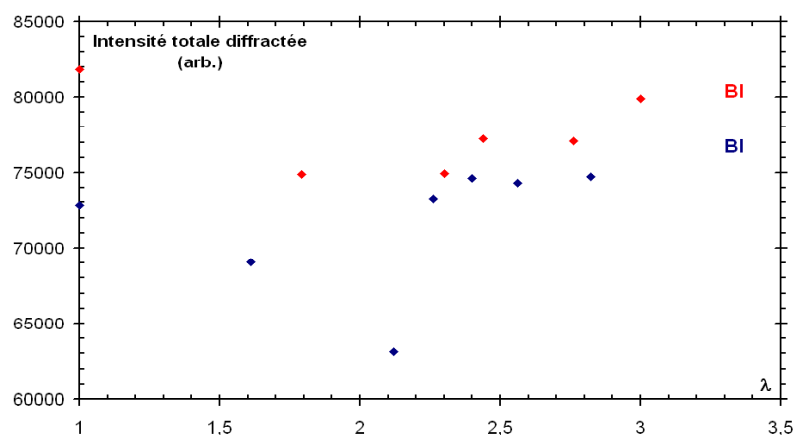
L'indice de cristallisation  $\Phi_c^\lambda$  est un pourcentage mesuré à partir du rapport entre la somme des aires des pics cristallins  $I_c^\lambda$  et de l'aire totale diffractée. En théorie, à tout niveau d'élongation  $\lambda$ , la somme diffractée de tous les pics doit être égale à l'aire totale diffractée à déformation nulle et l'indice de cristallisation de s'écrire :

$$\Phi_c^\lambda = \frac{I_c^\lambda}{I_{totale}^\lambda} \times 100$$

Malgré toutes les précautions prises lors des essais de diffraction, l'intensité diffractée totale évolue avec l'élongation que ce soit pour le matériau **BI** ou pour le matériau **BII** *Figure B.79*, cet écart de la théorie peut être attribué à des variations dans la détermination du bruit de fond selon [Saintier2001]. On peut supposer également que la chute de l'intensité totale diffractée avant l'apparition de la phase cristalline provient de la transformation de la phase amorphe d'abord en phase orientée (*cf B.II.1.7*). En effet, la *Figure B.79* montre que l'intensité totale diminue avant cristallisation et ce, pour les deux matériaux alors que les matériaux sont supposés encore amorphes. L'existence d'une phase amorphe orientée que nous ne parvenons pas à détecter par la diffraction aux rayons X paraît donc plus plausible. Ainsi, nous choisissons de calculer l'indice de cristallisation en fonction des intensités du cristallin et de l'amorphe pour chaque niveau d'élongation  $\lambda$  :

$$\Phi_c^\lambda = \frac{I_c^\lambda}{I_{totale}^\lambda} \times 100 = \frac{I_c^\lambda}{I_c^\lambda + I_{amorphe}^\lambda} \times 100$$

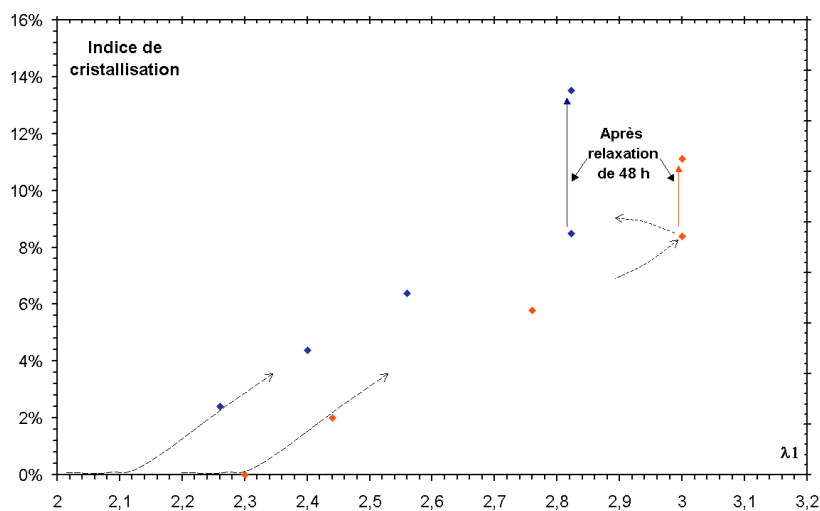




**Figure B.79** - Evolution de l'intensité diffractée totale avec l'élongation appliquée

L'évolution des indices de cristallisation pour les matériaux **BI** et **BII** est donnée **Figure B.80**, il existe un seuil d'élongation en dessous duquel la phase cristalline ne s'est pas encore développée. Il est situé à  $\lambda = 2,1$  pour **BI** et à  $\lambda = 2,3$  pour **BII**. Ce seuil est un seuil de détection, le seuil réel de transformation cristalline peut être inférieur à ces valeurs.

D'autre part, pour la même élongation, le matériau **BI** présente une proportion en phase cristalline plus grande que le matériau **BII**.



**Figure B.80** - Evolution de l'indice de cristallisation avec l'élongation appliquée

Les mesures de l'indice de cristallisation rendent compte de la cinétique de transformation cristalline dans les matériaux **BI** et **BII**. Le décalage des seuils d'apparition de la phase cristalline dans les deux matériaux est attribué d'une part à la topologie de réticulation par le soufre et d'autre part à la distribution des agrégats au sein des matériaux.

En effet, les résultats de caractérisation rhéologique et de gonflement (*cf. A.IV.3.2, A.IV.3.3*) ainsi que les résultats de l'état de dispersion des agrégats (*cf. A.IV.4. 2*) montrent d'une part que l'état de réticulation est déficient dans le matériau **BII** du fait de l'interaction des charges de silice **II** avec l'agent d'accélération de vulcanisation CBS et d'autre part que la distance entre les agrégats de silice est plus grande dans le matériau **BII**.

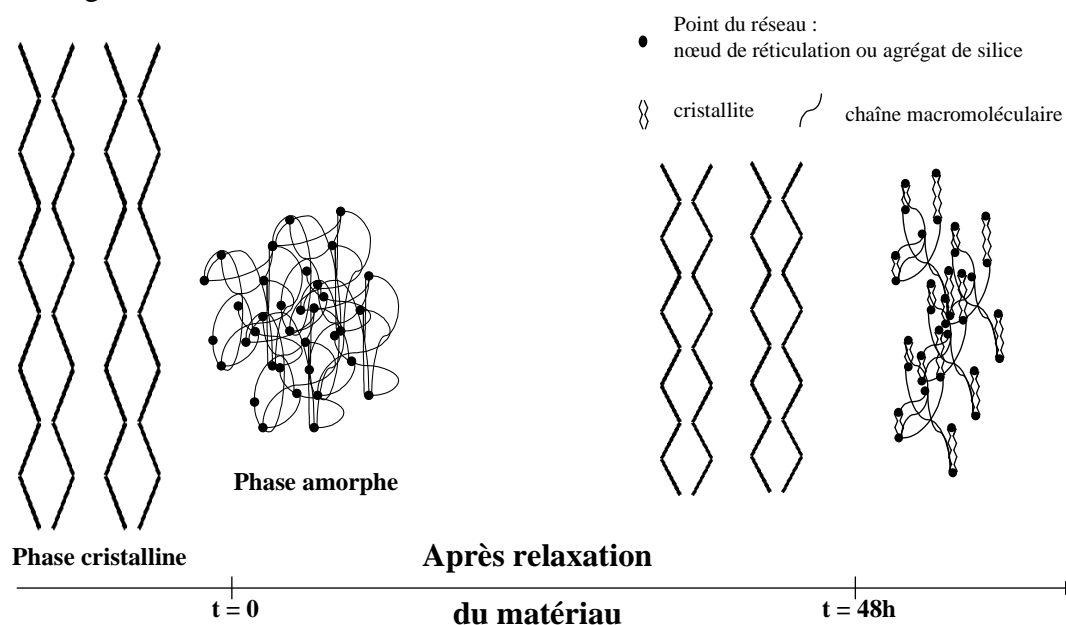
La longueur des chaînes macromoléculaires dans les composites (charges / caoutchouc) est tributaire naturellement de la distribution des nœuds de réticulation et également de l'état de dispersion des agrégats ; notons qu'à l'échelle de l'agrégat, le couplage charge / matrice est assuré par le silane grâce à ses groupements tétrasulfanes, cette liaison peut être assimilée à une réticulation par le soufre, ainsi, l'état de dispersion des agrégats conditionne également la longueur de chaînes macromoléculaires.

La distance inter-agrégat étant plus petite dans le matériau **BI**, l'état de réticulation étant meilleur dans **BI**, la phase cristalline s'y développe plus que dans le matériau **BII**.

#### **B.II.3.4. Influence du maintien sous déformation sur la cristallisation**

La cinétique de cristallisation est très rapide, 50 à 60 ms suffisent pour que deux chaînes macromoléculaires suffisamment proches cristallisent [Mitchell1968].

Pendant les temps longs, les essais de diffraction réalisés sur des éprouvettes des matériaux **BI** et **BII** après maintien sous étirement pendant 48h montrent que l'indice de cristallisation augmente sensiblement **Figure B.80**. Il semble qu'un cumul de cristallisation se produit par développement des cristallites après réarrangement des phases dans les matériaux pendant le temps. Le caractère visqueux des matériaux est donc lié à l'augmentation du nombre de cristallites. Il semble se produire une amplification de la déformation dans la phase amorphe, les chaînes dans la phase amorphe s'orientent et deviennent assez proches pour former à leur tour des cristaux. Ce mécanisme de diffusion des cristallites est décrit **Figure B.81**, Après relaxation du matériau, la déformation dans la phase cristalline est plus faible puisqu'elle doit supporter moins de charges. Pour rester à déformation globale imposée constante, la déformation dans la phase amorphe doit augmenter. Les chaînes macromoléculaires atteignent leur seuil de cristallisation et cristallisent : Ainsi, le taux de cristallisation global dans le matériau augmente.



**Figure B.81** – Mécanisme de diffusion de la cristallisation après maintien en déformation

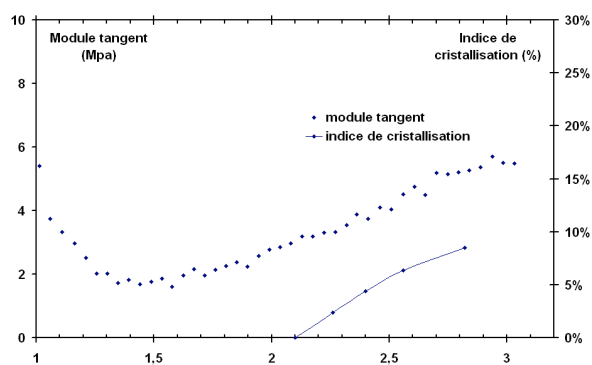


## B.II.4. Influence de la cristallisation sur le comportement mécanique

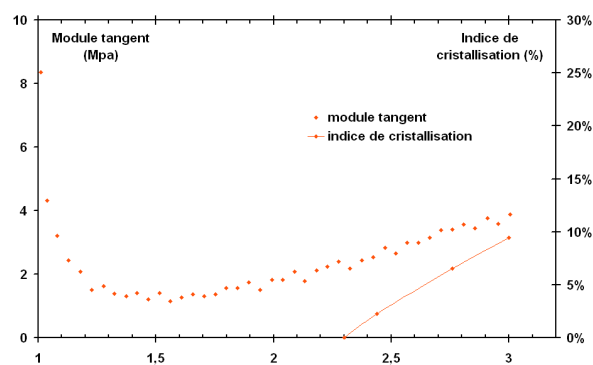
### B.II.4.1. Sur la traction

L'apparition de la phase cristalline et son évolution ont une influence sur le comportement mécanique. En traction, nous choisissons de comparer l'évolution de l'indice de cristallisation à celle du module de corde.

Le module de corde passe par un minimum pour ensuite augmenter en fonction de la déformation. Ce minimum traduit le début du renforcement en grandes déformations mais a lieu assez loin de la déformation seuil de l'apparition de la phase cristalline. Cet aspect est déjà observé par [Myamoto2003] , [Saintier2001]. On peut penser que l'orientation progressive de la phase amorphe dans la direction de traction peut agir en renforçant le matériau en attendant sa transformation vers une phase cristalline plus rigide.



**Figure B.82** – Comparaison entre l'évolution du module tangent et celle de l'indice de cristallisation en fonction de l'élongation pour le matériau **BI**



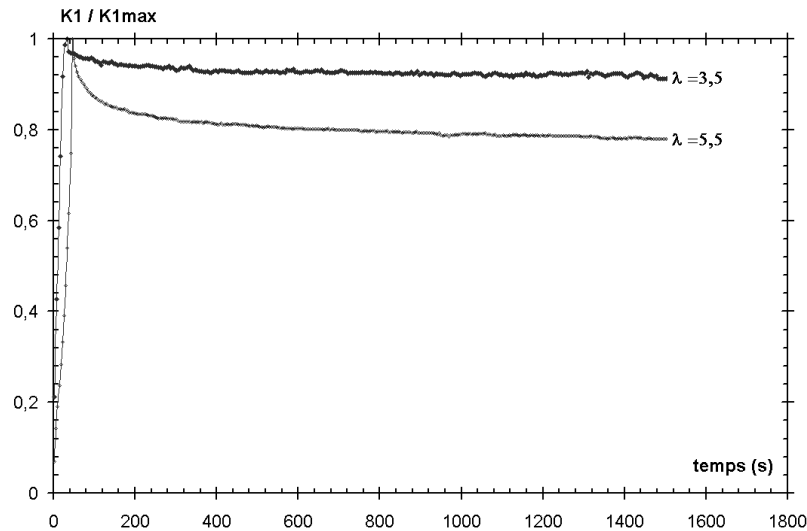
**Figure B.83** – Comparaison entre l'évolution du module tangent et celle de l'indice de cristallisation en fonction de l'élongation pour le matériau **BII**

### B.II.4.2. Sur la relaxation des contraintes

Comme nous l'avons vu (*cf. B.I.3.3*), les essais de relaxation effectués sur les matériaux **BI** et **BII** ont conduit à établir que la relaxation des contraintes augmente au passage du seuil de cristallisation et à supposer l'implication de la cristallisation sur la relaxation des contraintes sous chargement de relaxation. Regardons maintenant comment la présence de la phase cristalline peut être responsable de l'augmentation de la relaxation du caoutchouc naturel chargé de silice.

Pour établir l'effet de la cristallisation sur l'adoucissement de la contrainte en relaxation d'une part et pour isoler son effet de celui des charges de renfort d'autre part, nous étudions, dans un premier temps, le comportement du caoutchouc naturel non chargé **NRPG** en relaxation sous déformation imposée, **Figure B.84**.

L'essai de relaxation est mené d'abord avant cristallisation (*cf. Figure B.6*) à une élongation imposée ( $\lambda=3,5$ ) ensuite après cristallisation à ( $\lambda=5,5$ ). Nous comparons les taux de relaxation de contraintes ( $K1 / K1max$ ) enregistrées pour ces deux élongations.



**Figure B.84** – Relaxation du caoutchouc naturel non chargé NRPG avant cristallisation ( $\lambda=3,5$ ) et après cristallisation ( $\lambda=5,5$ ). Amplification du taux de relaxation de la contrainte après cristallisation du caoutchouc naturel

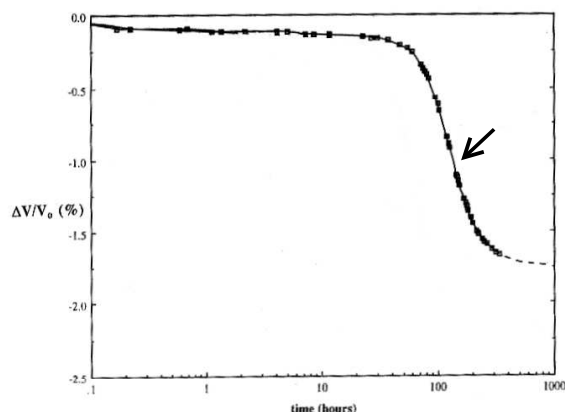
Cette courbe montre clairement l'effet de la cristallisation sur l'adoucissement de la contrainte en relaxation. Paradoxalement, le taux de relaxation s'accroît lorsque le taux de la phase cristalline induite par la déformation augmente.

En effet, le développement de la phase cristalline implique l'augmentation de la rigidité, il devrait, dans ce cas, participer plutôt à la diminution du taux de relaxation. Ce résultat est singulier dans le sens où nous aurions pu penser que l'interface entre les cristallites et la phase amorphe étant supposée parfaite, l'apport des cristallites pourrait participer à la diminution de la relaxation puisque la contrainte est plus élevée.

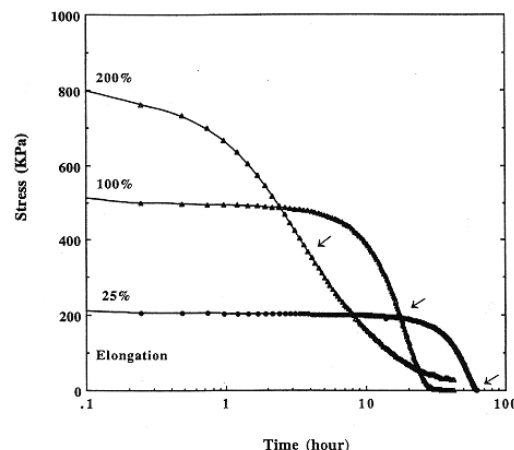
Il semble donc que l'apport de la phase cristalline est à la fois renforçant du matériau en chargement monotone et à la fois adoucissant en chargement de relaxation.

Cet effet est en accord avec les essais menés par [Gent1998]. Des lanières de caoutchouc naturel sont d'abord étirées à différents taux de déformation (25%, 100%, et 200%). Ensuite, le dispositif d'étirement est plongé dans un bain d'éthylène-glycol à  $-25^{\circ}\text{C}$  pour accentuer l'effet de la cristallisation. Le dispositif est muni d'une cellule de charge pour la mesure de la relaxation de la contrainte. Les mesures du taux de cristallisation sont obtenues grâce au suivi du rétrécissement du volume mesuré par dilatomètre. La vitesse de cristallisation est corrélée à l'inverse du temps caractéristique  $t_{1/2}$  pour lequel la moitié du rétrécissement final du volume est atteinte. Ces essais **Figure B.85**, **Figure B.86** montrent que :

- plus la contrainte est élevée, plus la relaxation de la contrainte est grande ;
- la relaxation des contraintes est amplifiée par l'augmentation du taux de cristallisation.



**Figure B.85** – Suivi du rétrécissement à  $-25\text{ °C}$  en fonction du temps à 0% de déformation, le temps de cristallisation correspond au point d’inflexion de la courbe [Gent1998]



**Figure B.86** – Relaxation de la contrainte à  $-25\text{ °C}$  en fonction du temps de maintien, les flèches indiquent les temps  $t_{1/2}$  de cristallisation

Ensuite, pour confirmer ces observations expérimentales, nous avons traité ce problème de manière numérique (*cf. Annexe An-IV*). Cela consiste à simuler des essais de relaxation sur deux types de géométrie. Dans chacune de ces géométries, les deux phases (amorphe et cristalline) sont représentées par une phase molle et une phase rigide. Le traitement du composite consiste à considérer la partie molle viscoélastique et la partie rigide hyperélastique. Le traitement fait varier le pourcentage de la phase rigide d’une part, puis la « rigidité » de la partie rigide d’autre part. Le dépouillement des résultats concerne l’adoucissement de la contrainte globale dans le composite, dans la phase amorphe et dans la phase cristalline. Il est en accord avec nos interprétations impliquant la participation de la phase cristalline dans l’amplification du taux de relaxation. Grâce à la simulation numérique, nous pouvons aller plus loin en attribuant l’amplification de la relaxation de la contrainte à la non linéarité de la courbe de chargement avant relaxation impliquant l’augmentation de la contrainte en fin de mise en charge. Le caractère non linéaire étant en lien direct avec l’apparition de la cristallisation.

Notons que la relaxation au sein du SBR (matériau non cristallisable) chargé de silice ne dépend pas de l’élongation imposée (*cf. Figure B.27*). Ce caractère linéaire de la viscoélasticité semble provenir du caractère linéaire du comportement du SBR chargé de silice aux grandes déformations (*cf. Figure B.25*) c’est-à-dire, au-dessus de l’élongation 2, la première courbe de chargement est quasi linéaire).

Nous pourrions ainsi confirmer le mécanisme **Figure B.81**, décrivant la participation de la phase cristalline dans l’adoucissement des contraintes : la chute de la contrainte globale par relaxation conduit à la chute de la contrainte dans la phase cristalline, la déformation se voit ainsi diminuée dans cette phase et engendre une amplification de la déformation dans la phase encore amorphe pour maintenir l’équilibre. Ce qui montre d’une part, que le taux de cristallisation est amené à augmenter après un maintien sous déformation, et d’autre part permet de confirmer que l’amplification de la déformation peut également engendrer un éventuel endommagement à l’interface charges / matrice.

Cet endommagement pourrait être vraisemblablement à l’origine de l’augmentation du taux de relaxation du matériau **BI** qui voit son taux de relaxation rejoindre celui du matériau **BII** pour lequel la relaxation par endommagement se produit dès les petites élongations.

### B.II.4.3. Sur l'hystérèse cyclique

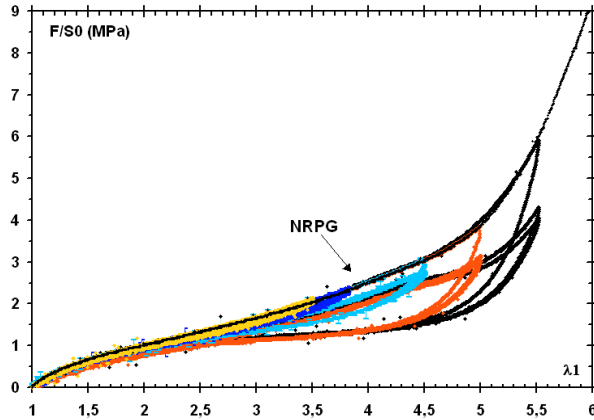
On se propose maintenant d'étudier l'impact de la cristallisation sur l'adoucissement cyclique. L'effet Mullins est associé à des effets irréversibles d'endommagement ou de viscosité lié à la présence des charges de renfort dans l'élastomère. Nous voulons explorer ici, quel est l'apport de la cristallisation dans l'hystérèse cyclique, et pour cela, comme nous l'avons fait pour les essais de relaxation, nous nous concentrons sur le comportement cyclique du caoutchouc naturel non chargé pour étudier l'effet de la cristallisation.

Le comportement du caoutchouc naturel non chargé sous sollicitation de traction cyclique est illustré *Figure B.87*, *Figure B.88*. La *Figure B.87* montre les différentes réponses enregistrées pour différentes élongations maximales imposées.

Sous sollicitation cyclique, le caoutchouc naturel présente deux types de comportement, un comportement réversible sans dissipation en dessous du seuil de cristallisation. Au-dessus du seuil de cristallisation, la courbe de chargement présente une hystérèse. *Figure B.16*. Cette dissipation est attribuée à la formation et à la fusion des cristallites *Figure B.61*, *Figure B.62*. La cristallisation induite par l'étirement mène à la présence d'un composite (cristallite, amorphe). Pendant la décharge, l'équilibre thermique caoutchoutique n'est retrouvé qu'au point de fusion des cristallites [Miyamoto2003] situées à la fermeture de la boucle de chargement. Il paraît donc que la phase cristalline accentue la présence de dissipation

La *Figure B.88* montre les différents phénomènes présents lors de la sollicitation cyclique du caoutchouc naturel sollicité à taux de déformation imposée ( $\lambda = 5,5$ ). L'apparition de la cristallisation pour un taux de déformation proche de 4,1 induit la rigidification du matériau par l'augmentation de la contrainte. Au retour à la charge nulle, la contrainte chute très rapidement ensuite très doucement entre une élongation à 4,6 et 2,65. Ce qui indique la coexistence de deux phases cristalline et amorphe pendant la décharge. Le caoutchouc retrouve ensuite l'équilibre « caoutchoutique » après fusion des cristallites pour une élongation égale à 2,65. Ce point de fusion est le même quelle que soit l'élongation maximale atteinte.

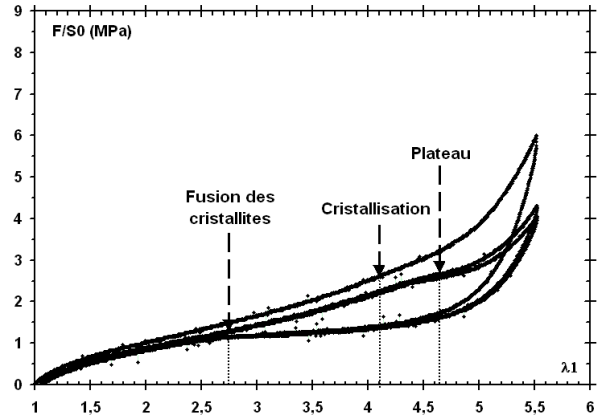
Au second cycle de chargement, la cristallisation a lieu pour une déformation supérieure ( $\lambda = 4,8$ ), la contrainte passe par un plateau pendant l'augmentation de la déformation et augmente soudain à  $\lambda = 4,8$ . L'écart des seuils de cristallisation entre le premier et le second cycle montre l'existence d'un effet mémoire sur les chaînes macromoléculaires déjà pré-étirées lors du premier cycle. Les chaînes s'arrangent dans la direction de traction plus facilement sans que la contrainte n'ait besoin d'augmenter. Il semble qu'en début de cristallisation, les chaînes macromoléculaires s'allongent sans que la contrainte n'augmente. Ensuite, après leur cristallisation, la contrainte augmente.



**Figure C.87** – Courbes de chargement cyclique à différents niveaux de déformation maximale imposée.

Réversibilité de la courbe en dessous du seuil de cristallisation, présence d'une hystérèse au-dessus du seuil de cristallisation.

Le point de fusion des cristallites est défini comme étant le point de fermeture de la boucle d'hystérèse



**Figure C.88** – Courbe de chargement cyclique à ( $\lambda = 5,5$ ). Illustration des lieux de transformation de phase cristalline agissant sur le comportement cyclique

## B.II.5. Conclusion

*La diffraction aux rayons X a permis de montrer l'influence de la dispersion de charges de silice sur la cristallisation des matériaux. Le matériau **BI** cristallise pour un taux d'élongation plus faible que le matériau **BII**, et son taux de cristallisation est plus élevé que celui du matériau **BII**.*

*L'influence de la cristallisation sur le comportement mécanique est étudiée à travers différents types de sollicitation (monotone, cyclique, relaxation).*

*D'une part, il apparaît au cours du temps un cumul important de la cristallisation si les matériaux sont maintenus sous déformation. Un mécanisme correspondant à la diffusion des cristallites pendant le maintien sous déformation a été ensuite proposé.*

*D'autre part, l'adoucissement des contraintes dans les matériaux soumis à des chargements cycliques et de relaxation est sans doute amplifié par l'apparition et le développement de la cristallisation.*

---

## **B.III. MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT SOUS SOLLICITATION MONOTONE**

---

*La détermination des mécanismes d'amorçage de fissures de fatigue est l'un des objectifs de cette étude. Ce chapitre propose la synthèse des observations de l'endommagement survenu sous une sollicitation monotone.*

*Concernant le comportement mécanique, l'influence des charges de silice est déjà mise en évidence, indirectement, à travers la comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux de l'étude **BI** et **BII**. Il s'agit dans cette partie d'observer localement les mécanismes d'endommagement se produisant sous sollicitation mécanique.*

*D'abord, les faciès de rupture des éprouvettes « haltères » rompues en traction uniaxiale monotone sont illustrés pour présenter des mécanismes menant à la rupture. Ensuite, des essais de traction in situ au microscope électronique à balayage ont été menés pour suivre l'évolution de la microstructure sous sollicitation monotone. Ces observations sont accompagnées d'essais de compression hydrostatique pour étudier l'incompressibilité des matériaux.*

### **Sommaire**

---

<b>B.III. MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT SOUS SOLLICITATION MONOTONE</b>	<b>117</b>
B.III.1. Essais de traction uniaxiale monotone jusqu'à rupture .....	118
B.III.2. Faciès de rupture .....	119
B.III.3. Incompressibilité aux toutes petites déformations.....	120
B.III.4. Mécanismes d'endommagement lors de la mise en charge.....	121
B.III.5. Evolution de la microstructure .....	123
B.III.5.1. Machine de traction in situ .....	123
B.III.5.2. Mécanismes de cavitation par décohésion.....	124
B.III.5.2.a Autour des agglomérats .....	124
B.III.5.2.b Autour des inclusions .....	128
B.III.6. Conclusion.....	129

---

### B.III.1. Essais de traction uniaxiale monotone jusqu'à rupture

Des essais de traction jusqu'à la rupture sont réalisés sur des éprouvettes haltères de type H2 dont le plan est donné **Figure B.89**. La géométrie haltère permet de localiser la déformation dans la longueur utile de l'éprouvette. La découpe des éprouvettes haltères dans les plaques est effectuée par un procédé de jet d'eau à grande vitesse, cette technique est capable de fournir des éprouvettes haltères avec une surface droite et sans irrégularités. Nous avons eu recours à cette technique puisque le simple poinçonnement des éprouvettes haltères dans les plaques donne des surfaces gondolées. Les essais sont asservis en déformation mesurée par l'extensomètre 'laser' dans la zone utile et pilotés à une vitesse de déformation constante égale à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

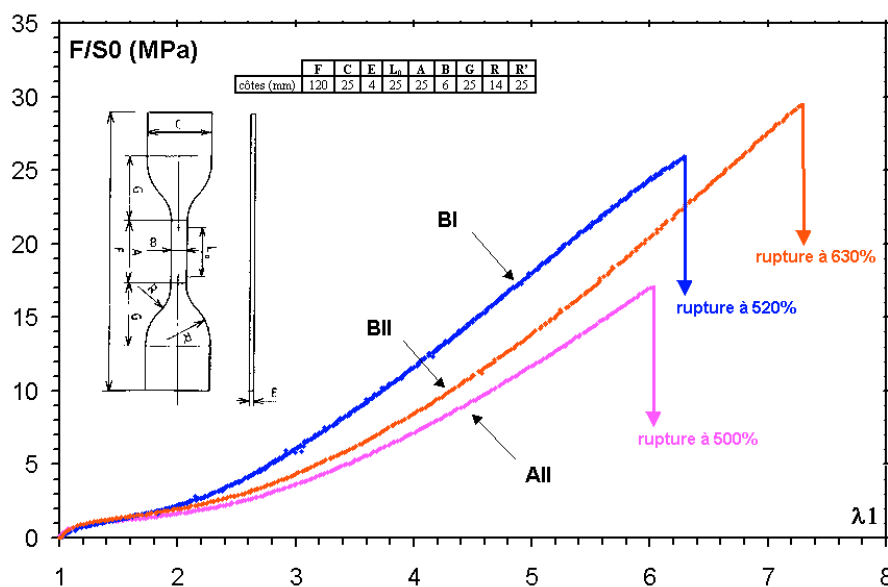
Les essais sont réalisés sur six éprouvettes pour chaque matériau. Nous traçons **Figure B.89** les courbes illustrant les déformations moyennes de rupture mesurées sur les six éprouvettes pour les matériaux **BI**, **BII** et **AII**.

Les déformations à rupture moyenne pour les trois matériaux **AII**, **BI** et **BII** sont respectivement 500%, 520% et 630%. A cause de la surface d'interactions mises en jeu entre les agrégats et la matrice et de la distribution des nœuds de réticulation dans les mélanges, les chaînes macromoléculaires entre les agrégats et entre les nœuds de réticulation sont plus grandes dans le matériau **BII**. L'extensibilité limite des chaînes dans le matériau **BII** est plus grande, ce qui permet d'expliquer sa déformation à rupture plus élevée.

Il est à noter qu'à partir d'une élongation supérieure à 3,7, un affaiblissement du module tangent est constaté sur le matériau **BI** chargé de la silice **I** alors que la rupture survient brutalement pour les matériaux **AII** et **BII** chargés de la silice **II**.

L'adoucissement du module tangent observé avant rupture dans le matériau **BI** est lié vraisemblablement à un endommagement dans l'interface entre les agrégats et la matrice. On peut supposer que la bonne cohésion des agrégats assurée par le silane commence à diminuer lorsque le matériau s'approche de la rupture.

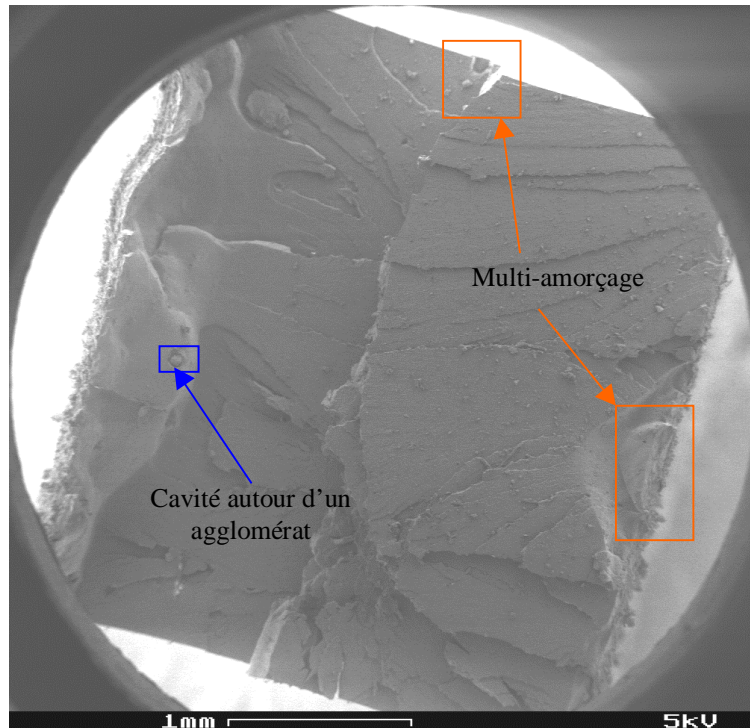
Enfin, le recalage de l'ingrédient CBS a une influence sur les propriétés à rupture. L'ajout du CBS assure une meilleure réticulation de la matrice et augmente l'extension globale des chaînes.



**Figure B.89** – Courbes de traction uniaxiale sur éprouvettes haltères, jusqu'à rupture. Influence de la charge de silice sur la rupture. Influence du système de vulcanisation sur la rupture

### B.III.2. Faciès de rupture

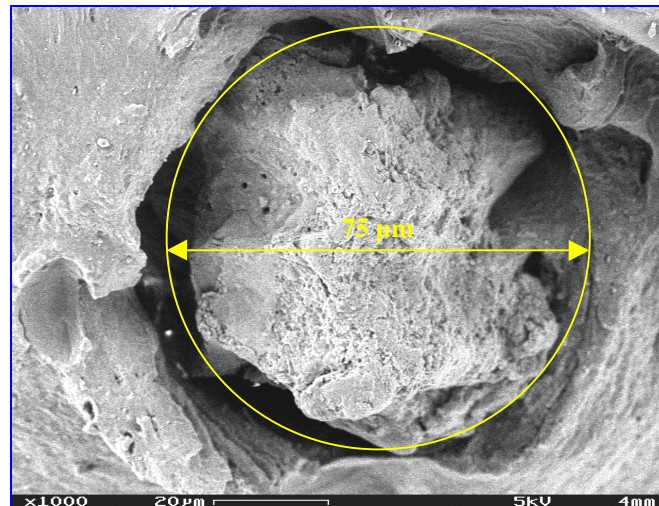
Des observations au MEB sont effectuées sur les faciès de rupture des éprouvettes haltères dans le but d'identifier les mécanismes d'amorçage et de propagation menant à la rupture sous chargement monotone croissant. Les différentes éprouvettes haltères sollicitées montrent un profil similaire que ce soit pour le matériau **BI** ou pour le matériau **BII**. La **Figure B.90** illustre le faciès de rupture d'une éprouvette haltère du matériau **BII**.



**Figure B.90** – Faciès d'une éprouvette haltère rompue en traction uniaxial. Multi amorçage et cavitation autour d'une inclusion

L'amorçage des fissures est provoqué par la présence d'une inclusion sub-surfacique. Plusieurs sites d'amorçage peuvent exister et conduire à la rupture finale de l'éprouvette. Les différents plans de propagation présentent une texture lisse signe d'une propagation rapide de la fissure sous sollicitation statique. Le changement de plans semble tout de même indiquer la présence de bifurcations inhérentes au *knotty tearing* (cf. **C.III.1**). La fissure, rencontre lors de sa propagation des zones cristallines rigides qu'elle est contrainte de contourner. Ce phénomène a tendance, par conséquent, à retarder la propagation des fissures. La **figure B.91** montre, par ailleurs, la présence de cavitation autour d'un agglomérat, les analyses par dispersion d'énergie, ne montre aucune différence de composition entre l'agglomérat et la gomme avoisinante. La rupture de l'éprouvette met en évidence la présence d'un agglomérat de silice et de gomme d'une taille de 75  $\mu\text{m}$ . C'est un agglomérat du type Si-P1-Si (cf. **B.I.1.3**).

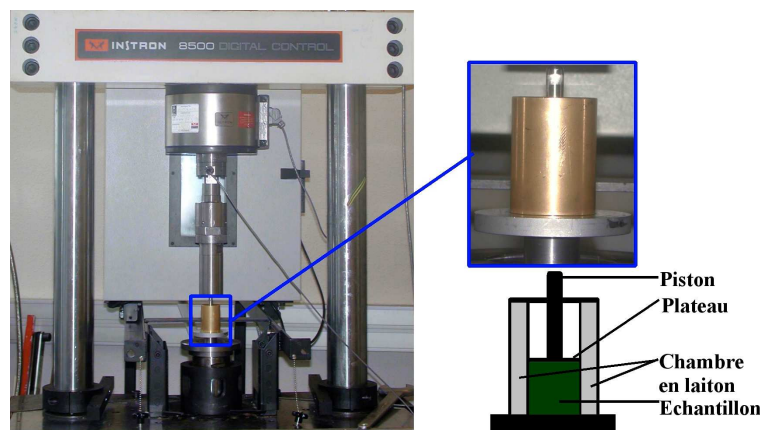




*Figure B.91* – Cavitation autour d'un agglomérat de type Si-P1-Si

### B.III.3. Incompressibilité aux toutes petites déformations

Les essais de compression sous chargement hydrostatique ont été menés sur la machine de traction INSTRON, disponible au Centre des matériaux. La chambre de compression confinée est mise au point pour mener des essais de compression oedométrique. Les essais sont réalisés sur un empilement de 4 disques prélevés des plaques par jet d'eau et disposant d'un diamètre de 19 mm. La compression est appliquée à l'aide d'un piston dans une chambre confinée *Figure B.92*. Ainsi, les déformations radiales et orthoradiales sont bloquées et le matériau se trouve dans les conditions de chargement de compression hydrostatique. La chambre est fabriquée en laiton afin de diminuer les frottements lors du déplacement longitudinal de l'éprouvette.



*Figure B.92* – Essai de compression oedométrique. Description du dispositif de compression dans une chambre confinée

La courbe de chargement traduisant la contrainte de Piola Kirchoff 1 en fonction de la déformation est illustrée *Figure B.93*. Cette courbe peut être divisée en deux parties : la première correspond à la mise en place des disques et la deuxième permet le calcul du module de compressibilité  $K = 1200$  MPa pour **BI** et  $K = 1265$  MPa pour **BII**. Les contraintes subies sont très importantes alors que les déformations observées sont très faibles (3% de

déformation pour 35 MPa). Les valeurs très élevées du module de compressibilité dans les élastomères mènent souvent à supposer l'incompressibilité de leur comportement.

Notons par ailleurs que les essais réalisés à différentes vitesses de sollicitation montrent qu'il n'y a pas de dépendance du comportement vis-à-vis de la vitesse. Ainsi la partie sphérique du tenseur des contraintes peut être considérée indépendante de la vitesse.

Le coefficient de Poisson peut être calculé en utilisant la loi de Hooke aux petites déformations et devient solution de l'équation du second ordre :

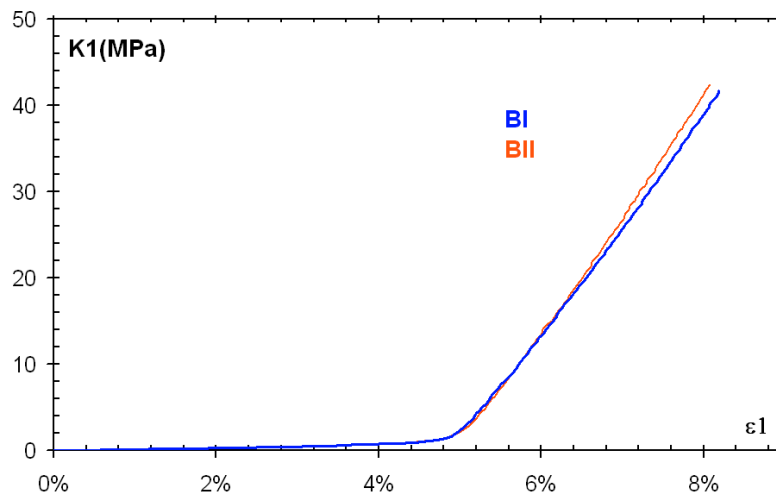
$$2\nu^2 + \left(1 - \frac{E}{K}\right)\nu - \left(1 - \frac{E}{K}\right) = 0$$

Le module  $E$  étant le module à l'origine calculé en compression uniaxiale libre.

Les valeurs suivantes sont obtenues :  $\nu = 0,49956$  pour **BI** et  $\nu = 0,49983$  pour **BII**. Les valeurs étant proches de la valeur 0,5 du coefficient de Poisson d'un matériau idéalement incompressible. On peut ainsi supposer que le comportement de nos matériaux est initialement (c'est-à-dire, aux petites déformations) incompressible.

En effet, l'hypothèse d'incompressibilité est habituellement considérée pour faciliter la modélisation du comportement hyperélastique que ce soit pour des solutions analytiques ou pour des modèles Eléments finis (EF).

Les essais de compression oedométrique sur nos matériaux révèlent ainsi un comportement quasi incompressible aux petites déformations. L'incompressibilité est une hypothèse souvent extrapolée aux grandes déformations. Nous montrons dans la suite de ce chapitre, grâce aux essais de traction in situ, que cette hypothèse doit être mise en doute.



**Figure B.93** – Courbe de compression oedométrique pour les matériaux **BI** et **BII**

#### **B.III.4. Mécanismes d'endommagement lors de la mise en charge**

Nous rappelons ici quelques éléments bibliographiques montrant l'évolution microstructurale des élastomères lors d'un chargement de traction. Ces résultats tendent à montrer la création de cavités au sein des matériaux induisant une compressibilité du comportement.

[Robisson2000] montre que dans le cas SBR chargé de silice, les agglomérats de silice sont une source importante d'endommagement. Les observations effectuées au MEB sur une éprouvette de traction sollicitée in situ montrent que l'agglomérat se rompt en son sein à cause de la rupture des liaisons faibles entre les agrégats le composant. Ces agglomérats se forment à cause de l'absence d'agent de couplage et de recouvrement. Ils présentent une taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  et se révèlent réellement nocifs provoquant soit leur rupture soit leur décohésion à la matrice.

Rappelons que pour ce matériau, les agglomérats de silice présentent une taille particulièrement grande car aucun traitement par un agent de couplage et de recouvrement favorisant une bonne dispersion des silices n'est appliqué.

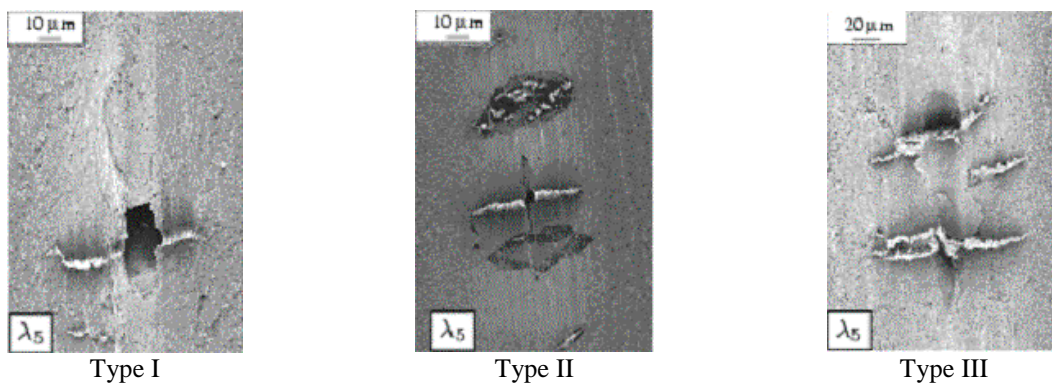
Ces différents types *Figure B.94* d'endommagement (décohésion au sein de l'agglomérat, cavitation autour de l'agglomérat) sont source de déformation volumique. Les défauts provoquant les cavitations ou les décohésions sont par la suite initiateurs de fissuration.



*Figure B.94* – Endommagement rencontré dans le SBR chargé de silice

[Saintier2001] a mené également des observations sur le caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone avec une forte présence d'inclusions d'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc y est incorporé en grande quantité pour diminuer l'échauffement des pièces en service. Il rencontre trois types de mécanismes d'endommagement *Figure B.95*.

- rupture brutale dans le sens perpendiculaire à la direction de traction d'une inclusion de taille 100  $\mu\text{m}$  ;
- cavitation aux pôles de l'inclusion sans que l'inclusion ne rompe. Ceci se produit en cas de forte rigidité de l'inclusion ;
- décohésion entre la matrice et l'inclusion localisée aux pôles de l'inclusion.



*Figure B.95* – Endommagement rencontré dans le caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone avec une forte présence d'agglomérats d'oxyde de zinc

Regardons maintenant quels types d'endommagement sont rencontrés dans le cas du caoutchouc naturel chargé de silice, et dans quelle mesure la taille des objets rigides (agrégats, agglomérats de silice, agglomérats de silice et de gomme liée Si-Pl-Si, inclusions) peut elle conduire à la création de cavités au sein des matériaux.

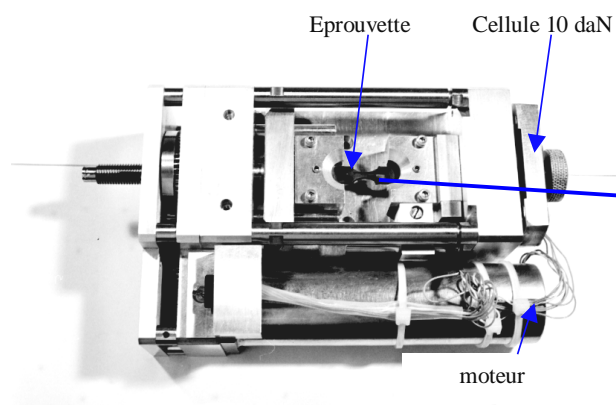
## B.III.5. Evolution de la microstructure

### B.III.5.1. Machine de traction in situ

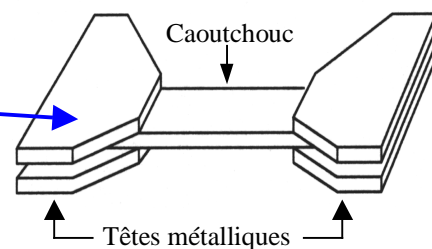
Le dispositif miniature de traction in situ, *Figure B.96* permet, une fois monté dans la chambre du MEB, d'observer l'état de la microstructure pendant l'étirement. Ce dispositif, initialement développé pour les matériaux métalliques, possède une capacité de 10 kN en traction et un débattement de 12 mm. S'il permet largement la mesure de la contrainte au sein de nos matériaux, le champ de déformation investi reste limité. La longueur initiale des éprouvettes doit être inférieure à 10 mm pour atteindre des déformations importantes.

Les éprouvettes de traction in situ *Figure B.97*, *Figure B.99* sont découpées « dans les plaques de caoutchouc grâce au dispositif de découpe (*cf. Figure A.22*) ». Les éprouvettes sont découpées dans le sens de l'épaisseur de la plaque pour visualiser les mécanismes d'endommagement générés par la présence des agglomérats de silice et des inclusions de grosse taille puisque des observations préliminaires ont montré qu'ils n'étaient pas présents sur les surfaces de moulage (*cf. B.IV.4.3.b*). Les éprouvettes sont munies de têtes métalliques collées pour permettre leur fixation ainsi que leur sollicitation en traction par la machine. L'épaisseur des plaques étant de 4 mm, si la longueur initiale entre les têtes est trop faible, les conditions d'un essai de traction purement uniaxiale sont perdues. Grâce à la comparaison *Figure B.98* entre la courbe de traction obtenue par le dispositif in situ et celle obtenue sur les lanières (100 x 10 x 4 mm), la longueur initiale de l'éprouvette in situ peut être optimisée à 6,5 mm. Les dimensions de celle-ci sont fixées à (6,5 x 4 x 3,5 mm).

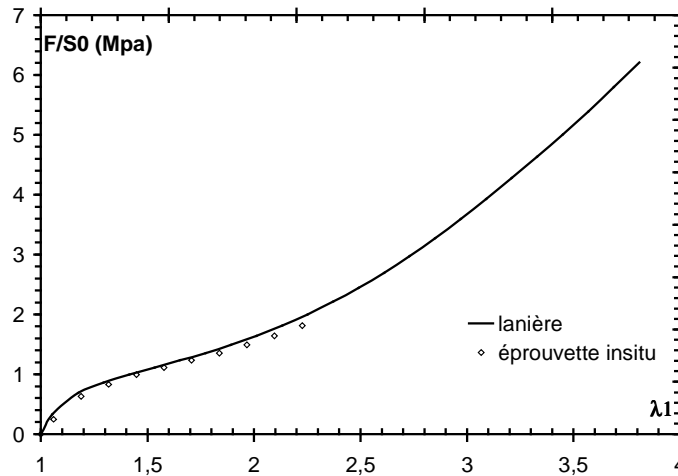
Pour assurer la visualisation des mécanismes d'endommagement lors de l'essai de traction sous MEB, une couche de 2,5 nm d'or-palladium est déposée sur l'éprouvette. Au cours de la déformation, un craquellement du dépôt survient progressivement. Ce qui rend difficile l'observation puisque des phénomènes de charges locaux se produisent. Afin d'améliorer les observations, l'éprouvette est sortie de la platine sans modifier son état de déformation grâce à un dispositif astucieux [Saintier2001] et est métallisée à nouveau.



*Figure B.96* – Platine de traction in situ



*Figure B.97* – Eprouvette de traction in situ



**Figure B.98** – Comparaison des courbes de traction sur éprouvette in situ et sur lanière Optimisation de la longueur initiale de l'éprouvette in situ à 6,5 mm

### B.III.5.2. Mécanismes de cavitation par décohésion

Les paragraphes suivants montrent les différentes observations menées sous traction in situ sur les matériaux **BI** et **BII**. Les mécanismes d'endommagement observés sont semblables dans les deux matériaux. Ainsi, les observations sont présentées indépendamment de la nature de la charge de silice introduite dans le matériau.

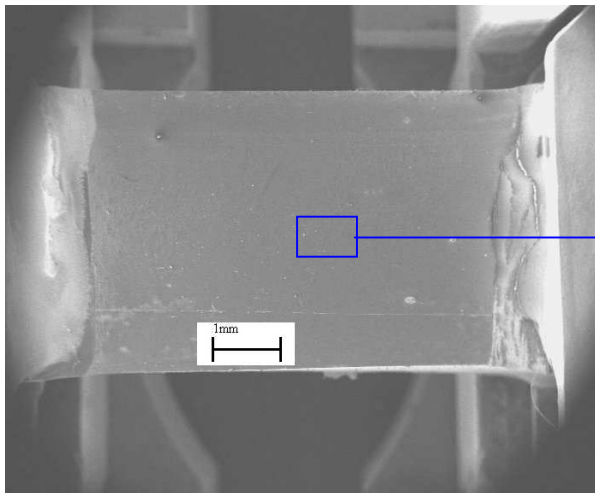
Le mécanisme d'endommagement le plus rencontré est celui de la décohésion par cavitation des différentes phases rigides présentes dans nos matériaux (inclusions, agglomérats Si-Si, agglomérats Si-Pi-Si) avec la matrice. A cause du craquellement de la couche de dépôt lors de la traction et des phénomènes des charges qui sont générés, les essais de traction in situ menés au microscope électronique à balayage (LEO) se révèlent insuffisants pour visualiser l'état de la microstructure à l'échelle de l'agrégat. En revanche, ils permettent de suivre la décohésion des inclusions provenant du caoutchouc naturel et des agglomérats de silice de taille supérieure à 1 μm.

Les clichés à plus fort grossissement sont réalisés sur des éprouvettes préétirées, métallisées et ensuite introduites au microscope électronique à effet de champ (Gémini). Le dispositif d'étirement de tension statique utilisé est celui des essais de diffraction aux rayons X (*cf.* **Figure B.73**). Par sa conception, il dispose d'une hauteur de 30 mm qui permet son introduction au MEB Gémini. Ce microscope permet d'atteindre de très forts grossissements nécessaires pour visualiser l'état de la microstructure autour des objets de taille inférieure à 1 μm.

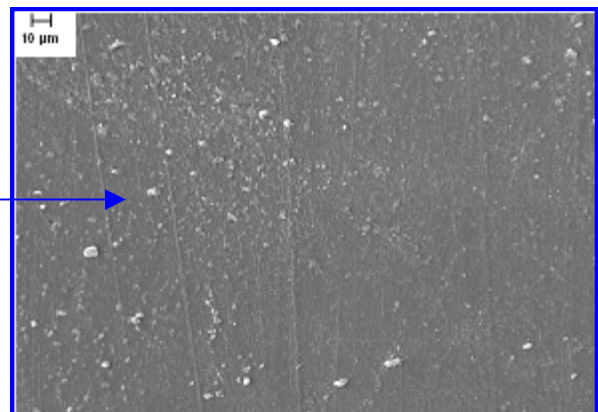
#### B.III.5.2.a Autour des agglomérats

Il s'agit d'observer l'évolution microstructurale d'une zone au cœur de l'éprouvette durant la déformation. Le cliché **Figure B.100** délimite la zone choisie. Pour un déplacement de l'ordre de 5 mm, correspondant à une déformation de 75%, la photo **Figure B.101** ne montre aucun endommagement dans cette zone. Ce qui n'est pas représentatif de ce qui se passe réellement au sein du matériau. Le cliché **Figure B.102**, pris à un grossissement inférieur et pour le même état de déformation, montre clairement que seule la zone suivie n'a pas subi d'endommagement. La zone balayée paraît relaxée comme le montre la présence des bourrelets du dépôt fissuré. Il semble que le faisceau d'électrons interfère sur la déformation de la zone balayée. Ce phénomène est reproductible sur plusieurs éprouvettes.

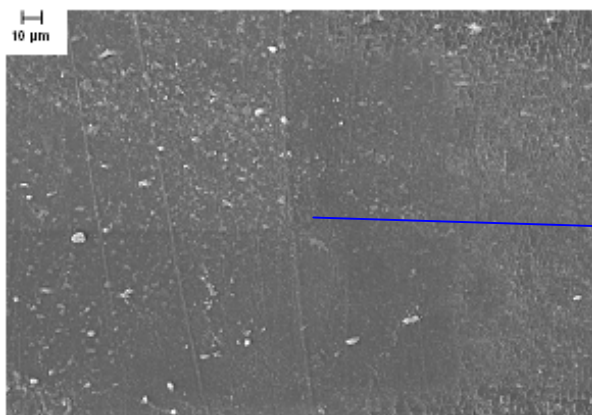




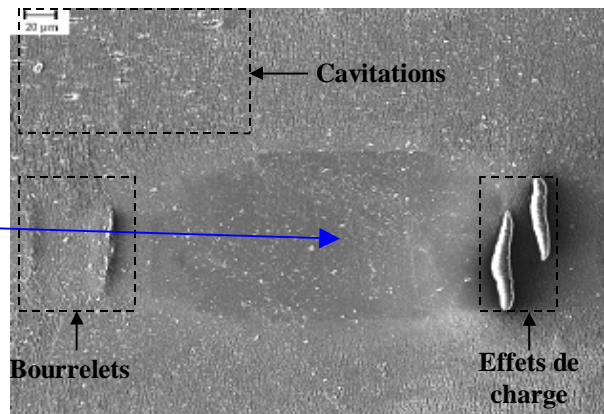
**Figure B.99** – Vue d'ensemble d'une éprouvette In situ découpée dans le matériau **BII** pour un taux de déformation de 0%



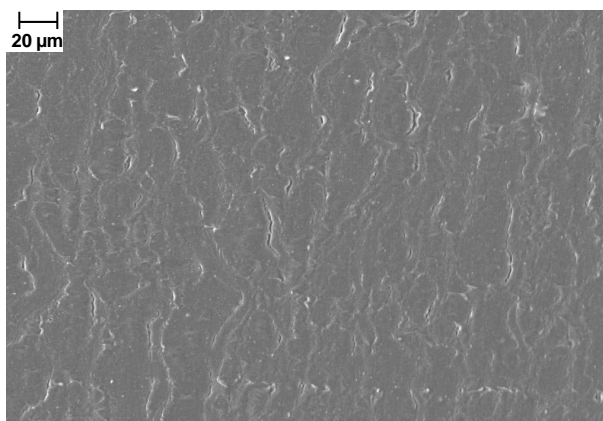
**Figure B.100** – Zone délimitée pour le suivi lors de la traction in situ



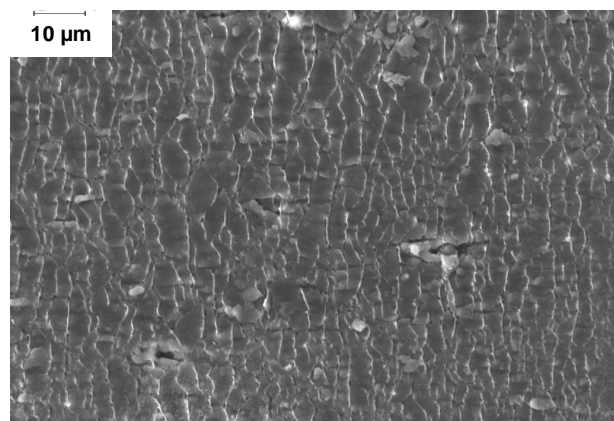
**Figure B.101** – Zone prise à 75% de déformation. Absence d'endommagement



**Figure B.102** – Endommagement autour de la zone choisie ( $\epsilon = 75\%$ )



**Figure B.103** – Craquellement du dépôt d'or palladium dès les 10% de déformation

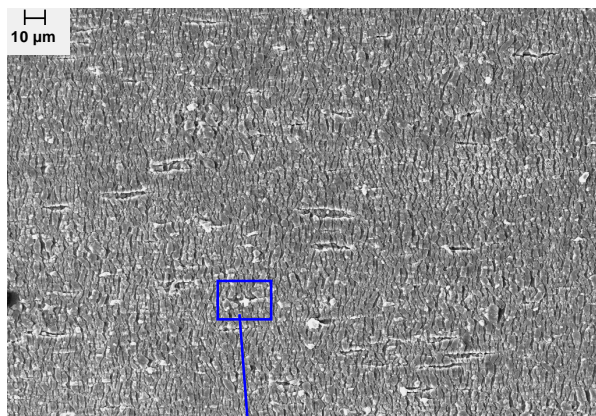


**Figure B.104** – Cavitation à partir d'un taux de déformation (environ 25%) dans le matériau **BII**

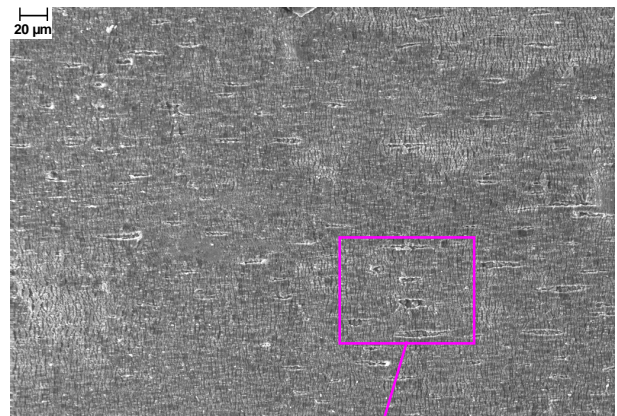
Une hypothèse, liée à l'échauffement local induit par la focalisation du faisceau, peut être avancée pour expliquer ce phénomène. L'échauffement local impliquerait une rigidification du matériau (le caoutchouc se rétracte) et augmenterait sa résistance à la déformation. De plus, une trop longue focalisation sur la même zone se traduit par l'apparition de phénomènes de charge. Ceci rend donc impossible le suivi d'une zone durant la traction pour définir précisément le seuil de déformation où les cavités apparaissent.

En réalité, le craquellement du dépôt dans la direction perpendiculaire à la direction de traction apparaît dès les premières élongations (environ 10%) *Figure B.103*. Dans ce cas, l'éprouvette est étirée sans focalisation du faisceau sur une zone particulière. L'apparition des cavités *Figure B.104* est enregistrée dans le matériau **BII** pour un taux de déformation autour de 25%. Pour le matériau **BI**, les cavités apparaissent pour un taux de déformation autour de 30%.

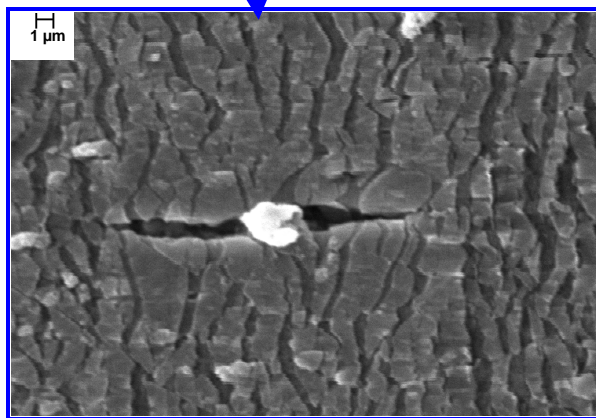
Les clichés *Figure B.105*, *Figure B.106* montrent l'évolution de la microstructure entre deux taux de déformation à 75% et à 120%. La taille des cavités est plus grande avec la déformation. A plus fort grossissement, les clichés *Figure B.107*, *Figure B.108* sont pris pour illustrer l'origine de la cavitation. Les agglomérats de silice (de taille supérieure à 1  $\mu\text{m}$ ) se désolidarisent de la matrice et sont source importante de cavitation par décohérence à l'interface avec la matrice.



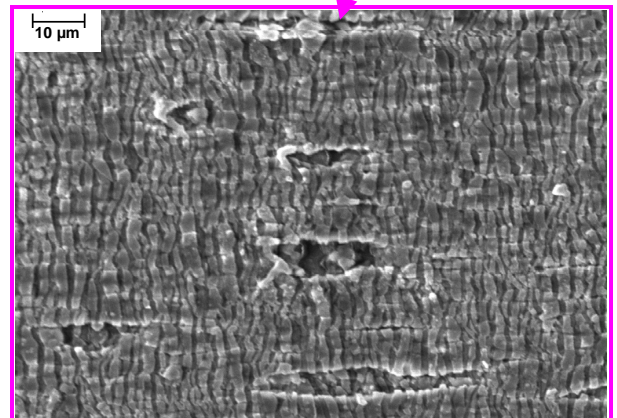
*Figure B.105* – Etat de la microstructure pour un taux de déformation égal à 75% dans le matériau **BI**



*Figure B.106* – Etat de la microstructure pour un taux de déformation égal à 120% dans le matériau **BI**



*Figure B.107* – Cavitation par décohérence d'un agglomérat de silice de taille (4  $\mu\text{m}$ ) à l'interface de la gomme



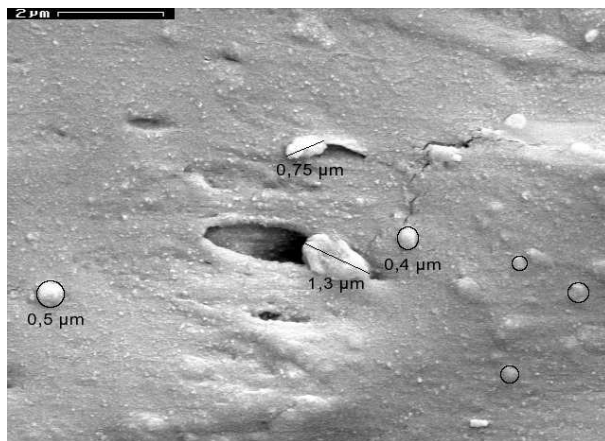
*Figure B.108* – Apparition des agglomérats de silice responsables de la cavitation pour un taux de déformation égal à 120%



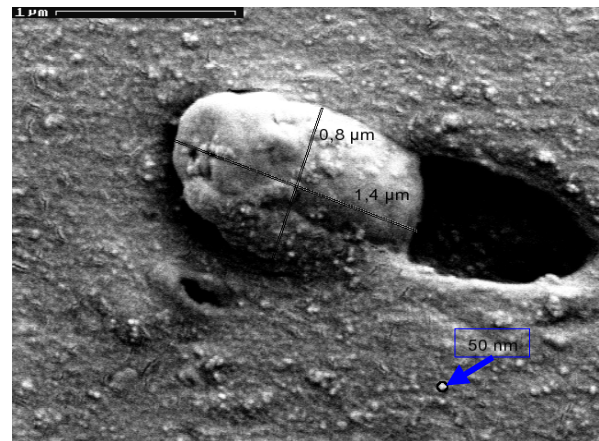
La présence du craquellement limite les investigations pour identifier le type d'endommagement présent à l'échelle de l'agrégat ( $< 1 \mu\text{m}$ ). L'alternative possible est d'étirer une éprouvette, la maintenir déformée, la métalliser et l'introduire dans le microscope électronique à effet de champ. Ce microscope permet d'atteindre des grossissements importants nécessaires pour visualiser l'état de la silice à l'échelle de l'agrégat avec une bonne résolution.

Le cliché **Figure B.109** représente l'état de la microstructure pour un taux de déformation égal à 120%. L'agglomérat de silice (environ  $1,3 \mu\text{m}$ ) est source de cavitation au centre de l'image. Ce cliché montre qu'il existe un seuil de taille à partir duquel les agglomérats deviennent endommageants. Les agrégats de taille inférieure à  $300 \text{ nm}$  semblent présenter une bonne cohésion avec la matrice et résister à la cavitation.

Le cliché **Figure B.110** pris à un plus fort grossissement pour un taux de déformation supérieur (environ 150%) confirme que les agrégats de silice de taille (environ  $50 \text{ nm}$ ) demeurent des entités renforçantes aux grandes déformations et ne présentent pas de cavitation alors que l'agglomérat de silice ( $1,4 \times 0,8 \mu\text{m}$ ) au centre de l'image s'est complètement désolidarisé à l'un de ces pôles de la matrice.



**Figure B.109** – Cavitation autour d'un agglomérat de silice de taille (environ  $1,3 \mu\text{m}$ )  
Absence de cavitation autour des agrégats  
( $\varepsilon = 100\%$ )



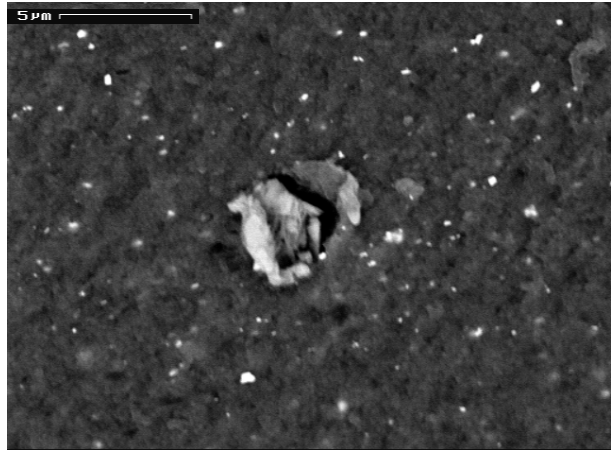
**Figure B.110** – Confirmation de l'absence de cavitation autour des agrégats de silice à 150% de déformation

De plus, grâce à cette deuxième campagne d'observation au MEB Gemini, d'autres phénomènes d'endommagement ont pu être décelés en absence du craquellement du dépôt. Notamment, l'apparition dès les petites déformations, (environ 20%) de dislocation d'un agglomérat de silice et de gomme liée (Si-PL-Si) **Figure B.111** ou encore la cavitation autour d'une particule d'oxyde de zinc **Figure B.112**.





**Figure B.111** – Dislocation d'un agglomérat de silice et de gomme liée (Si-PI-Si) à un taux de déformation autour de 20%.



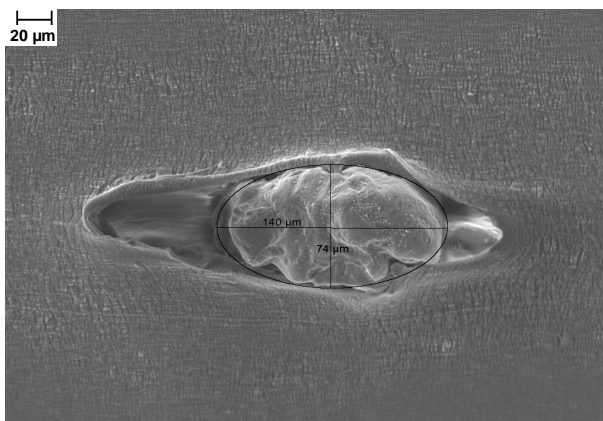
**Figure B.112** – Cavitation autour d'une particule d'oxyde de zinc ( $\epsilon = 20\%$ )

#### B.III.5.2.b Autour des inclusions

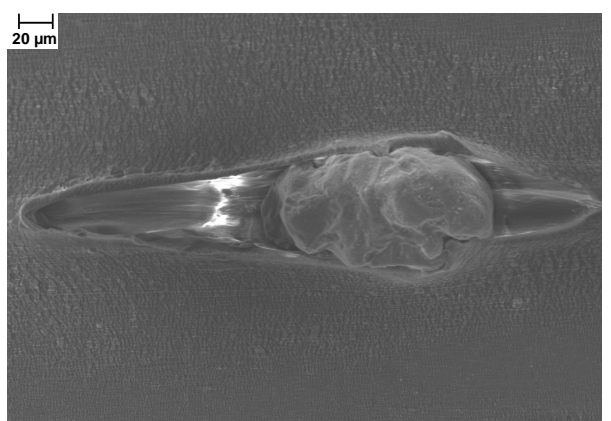
Il s'agit maintenant d'observer l'influence des inclusions provenant du caoutchouc naturel de grade SMR10. Ces inclusions rigides de taille (environ 20  $\mu\text{m}$  à environ 200  $\mu\text{m}$ ) sont présentes en petite quantité dans les mélanges (environ 0.8%). Les éprouvettes sont ainsi découpées dans l'épaisseur des plaques dans le but d'obtenir des surfaces observables contenant ce type d'inclusions. Les éprouvettes obtenues disposent d'une largeur égale à l'épaisseur des plaques (4 mm). Elles sont munies de têtes métalliques pour permettre leur sollicitation en traction par la platine de traction in situ.

Il se produit rapidement une décohésion entre la matrice et l'inclusion puisque il n'existe au préalable aucun traitement pour les solidariser à la matrice. Cette décohésion est localisée aux pôles de l'inclusion. La rupture de l'inclusion rigide est impossible puisque la décohésion relaxe la majeure partie des contraintes dans l'inclusion.

Les clichés **Figure B.113**, **Figure B.114** montrent l'évolution de la cavitation autour d'une inclusion d'une taille (140 x 110  $\mu\text{m}$ ) entre un taux de déformation égal à 100% et 170%. Les bourrelets du dépôt fissuré aux pôles de l'inclusion servent dans ce cas à indiquer que les cavités sont relaxées. Grâce aux observations des faciès de rupture (*cf. C.III.3.2*) sur les éprouvettes sollicitées en fatigue, on pourra voir plus précisément comment les fissures se développent à partir de l'amorçage généré par la présence de ce type d'inclusions.



**Figure B.113** – Vue d'ensemble d'éprouvette in situ 100%



**Figure B.114** – 100% Vue d'ensemble d'éprouvette in situ 170%

### **B.III.6. Conclusion**

*Les observations microscopiques illustrent les mécanismes d'endommagement présents dans les matériaux de l'étude. Ces observations mettent en doute l'hypothèse d'incompressibilité du comportement habituellement considérée pour les élastomères chargés.*

*Sous sollicitation monotone, les matériaux présentent des cavitations lesquelles traduisent la présence d'une variation de volume lors du chargement. Le mode de cavitation qui semble être prépondérant est celui de la cavitation par décohésion. Cette décohésion a lieu en grande partie autour des agglomérats de silice de taille supérieure à 1,3  $\mu\text{m}$ . Les agrégats de silice présentent quant à eux une bonne cohésion avec la matrice grâce au traitement de leur surface par l'agent de couplage et de recouvrement.*

*Cette aspect permet de valider les conclusions du chapitre **B.I** concernant la différence de comportement entre le matériau **BI** et le matériau **BII**.*

*Enfin, les fissures semblent s'amorcer autour de gros défauts que sont les inclusions provenant du caoutchouc naturel.*

---

## C.I. MOYENS D'ESSAIS DE FATIGUE

---

*Ce chapitre présente le dispositif expérimental utilisé au cours de l'étude de fatigue. Une procédure d'acquisition spécialement développée pour ce type d'essais y est exposée. Nous présentons enfin une définition de l'amorçage des fissures qui servira par la suite, pour la mesure de durée de vie.*

### Sommaire

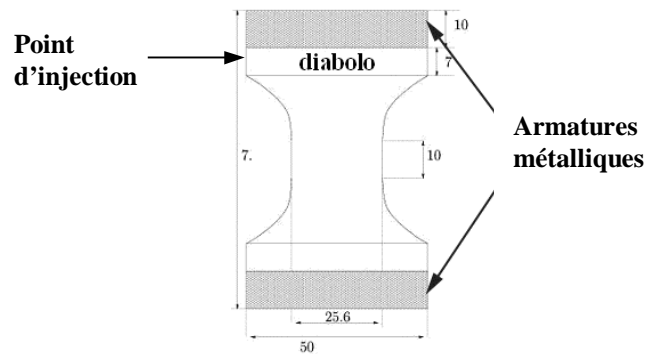
---

<b>C.I. MOYENS D'ESSAIS DE FATIGUE.....</b>	<b>130</b>
C.I.1. Eprouvettes de fatigue .....	131
C.I.2. Machines utilisées en fatigue .....	131
C.I.2.1. Essais de traction-compression cyclique .....	131
C.I.2.2. Essais de torsion cyclique.....	133
C.I.3. Procédure d'acquisition.....	133
C.I.4. Définition de l'amorçage.....	134

---

## C.I.1. Eprouvtes de fatigue

Les essais de fatigue sont réalisés sur des éprouvettes axisymétriques appelées « diabolo » **Figure C.1**. Ce type de géométrie a été défini au cours d'une étude sur la fatigue réalisée par Paulstra [Lu1991]. L'éprouvette diabolo a été largement utilisée ultérieurement pour des études sur la fatigue du caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone [André1998] [Saintier2001] [Layouni2004]. L'élaboration des éprouvettes est réalisée chez Paulstra pour son savoir-faire concernant le moulage par injection et celui de l'adhésion des têtes métalliques au caoutchouc (la machine d'injection et les conditions de moulage par injection sont décrites *cf. Annexe An-I*). Le point d'injection peut constituer une zone de concentration de contraintes [Robisson2000]. Dans les diabolos, il se trouve dans la partie supérieure de l'éprouvette loin de la zone utile et ce, pour ne pas fausser la mesure de la durée de vie. La partie centrale cylindrique est raccordée aux têtes métalliques par les congés dont la génératrice est hyperbolique. Chaque tête est percée et filetée pour permettre l'amarrage lors de la sollicitation mécanique.



**Figure C.1** – Schéma de l'éprouvette axisymétrique « diabolo » utilisée pour les essais de fatigue

Le choix de cette éprouvette pour la réalisation des essais de fatigue est lié aux différentes possibilités que propose sa géométrie :

- une répartition quasi-uniaxiale des contraintes dans la partie centrale lors d'un chargement de traction ;
- une sollicitation en traction-compression (à rapport de charge négatif) sans flambement de l'éprouvette ;
- une sollicitation en torsion et en traction-compression, et ce, sans changer de structure d'essai.

## C.I.2. Machines utilisées en fatigue

### C.I.2.1. Essais de traction-compression cyclique

Les essais de fatigue en traction-compression sont réalisés au moyen d'une machine électromécanique de fatigue élaborée au Centre des matériaux **Figure C.2**.

Le mors inférieur est mobile. Un moteur électrique transmet sa puissance au mors mobile via :

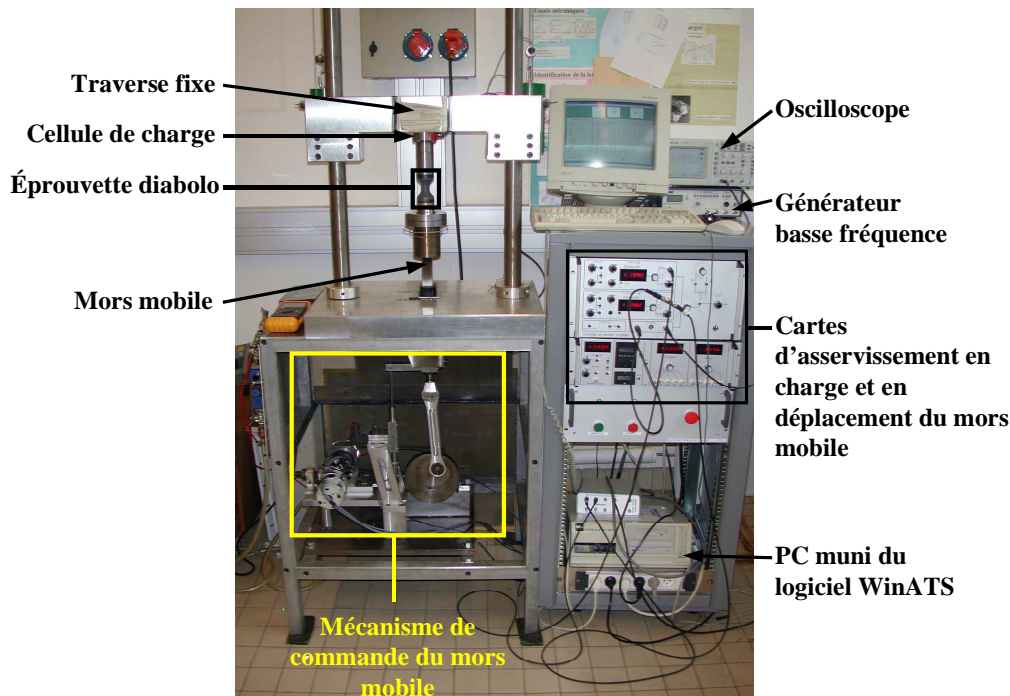
- un moto-réducteur ;
- un système poulie / courroie ;
- un système bielle / manivelle.

La machine est instrumentée de deux capteurs :

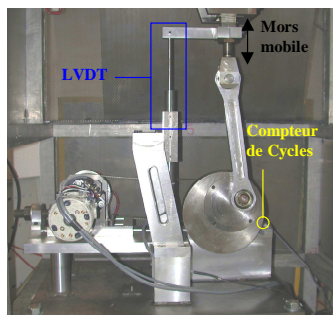
- une cellule de charge de 200 daN mesurant la force résultante sur la tête supérieure de l'éprouvette ;
- un LVDT mesurant le déplacement de la tête mobile de l'éprouvette.

Le pilotage des essais est un pilotage en déplacement pour éviter l'effet « Rochet ». En effet, à cause de l'adoucissement du matériau, un pilotage en effort pourrait induire un fluage cyclique de la déformation rendant difficile la gestion des conditions de déplacement du mors mobile de la machine.

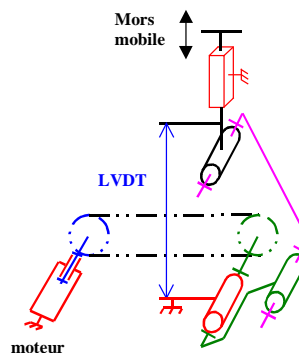
Le système de pilotage réalise un asservissement en déplacement du mors mobile mesuré par un capteur LVDT via une commande par un générateur basse fréquence.



**Figure C.2.a** – Machine électromécanique de fatigue utilisée pour les essais de traction-compression sur les éprouvettes diabolo



**Figure C.2.b** – Commande du mors mobile



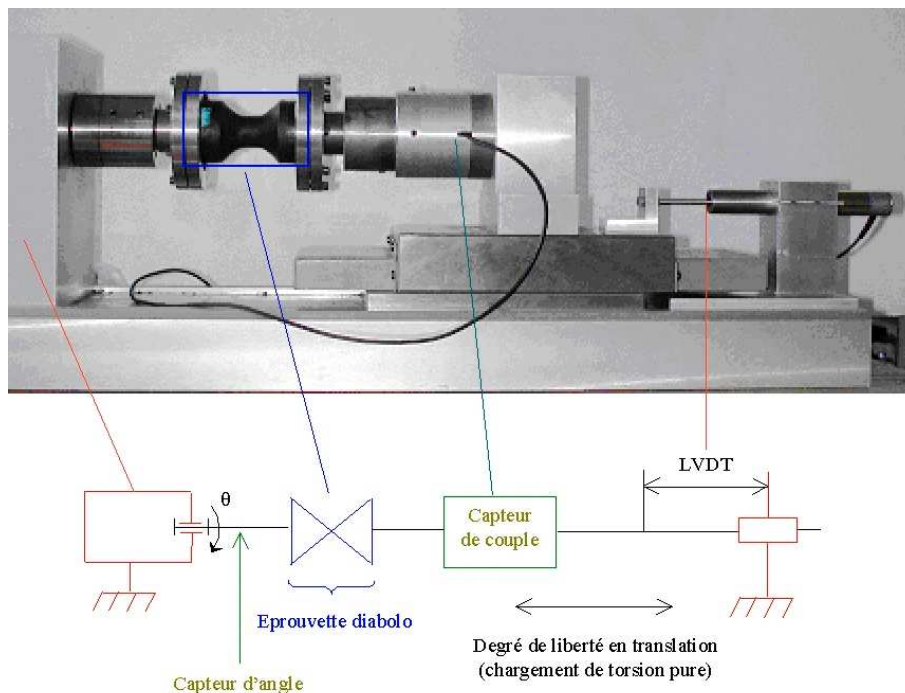
**Figure C.2.c** – Schéma cinématique de la commande du mors mobile

### C.I.2.2. Essais de torsion cyclique

Les essais de torsion sont également réalisés sur des éprouvettes diabolo. La machine d'essai de torsion **Figure C.3** utilisée permet de réaliser des essais de torsion pure. En effet, la face gauche est accouplée à l'axe de sortie du moteur d'entraînement. La face droite est libre de se déplacer en translation suivant l'axe de l'éprouvette. L'éprouvette ne subit aucune contrainte de compression dû au confinement par des mors qui seraient immobiles en translation.

Cette machine est instrumentée de trois capteurs :

- un capteur angulaire donnant l'information de la position angulaire de la face gauche et permettant la mesure des rotations angulaires ;
- un capteur de couple d'une capacité de 6 daN.m ;
- un LVDT pour la mesure du déplacement longitudinal engendré par la torsion.



**Figure C.3** – Machine électromécanique de fatigue utilisée pour les essais de torsion sur les éprouvettes diabolo

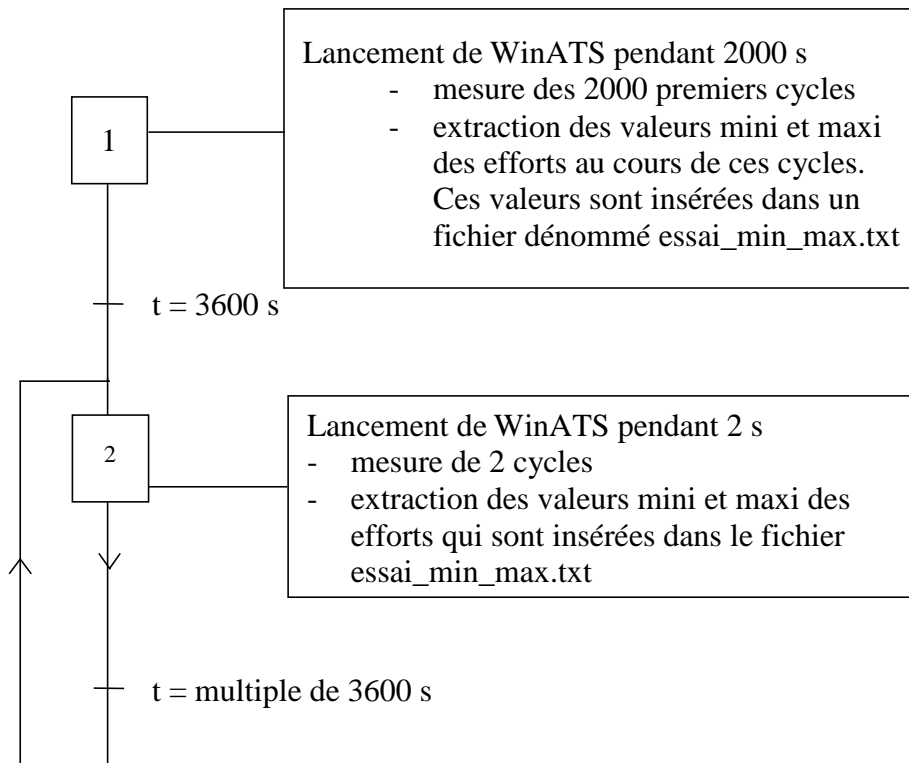
### C.I.3. Procédure d'acquisition

Le logiciel d'acquisition WinATS disponible sur les machines de fatigue (traction-compression et torsion) ne permet pas suivre de manière continue l'évolution du chargement jusqu'à l'amorçage des fissure survenant entre ( $10^5$  et  $10^6$  secondes). En effet, la taille des fichiers générés devient gigantesque et non exploitable. Ainsi, une procédure particulière d'acquisition [Thoraval2004] est mise en place pour suivre l'évolution du chargement lors des cycles de fatigue. Cette procédure permet d'automatiser l'acquisition des cycles à des temps prédéfinis et d'extraire les valeurs des efforts minimaux et maximaux subis. Elle se déroule en deux étapes :

- la première permet l'acquisition des cycles de chargement jusqu'à la stabilisation du matériau ;

- la seconde a pour but d'acquérir des cycles de chargement espacés par une période donnée.

La procédure offre à l'utilisateur la possibilité de choisir la durée de l'acquisition par étape. Après caractérisation du comportement des matériaux de l'étude (cf. **C.II.1**), la première étape est fixée à 2000 s jusqu'à stabilisation complète du matériau, ensuite, la procédure extrait un cycle de chargement toutes les heures. Cette procédure est programmée en visual basic (cf. **Annexe An-V**), son synoptique est donné **Figure C.4** :



**Figure C.4** – Synoptique de la procédure d'acquisition des cycles de chargement pendant le déroulement de l'essai de fatigue (cf. **Annexe An-V**).

#### C.I.4. Définition de l'amorçage

Dans le cadre de cette thèse, l'étude de la durée de vie utilise une approche en endurance. L'amorçage des fissures en fatigue est l'indicateur de la durée de vie. La détection de l'amorçage est choisie conventionnellement. Il est défini de la manière suivante :

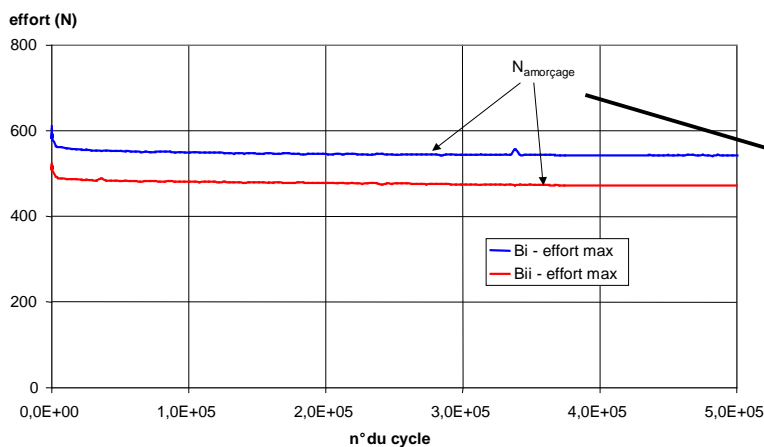
« L'amorçage est considéré comme atteint lorsqu'il existe, au sein de l'éprouvette, une fissure de taille critique 1 mm »

La détection de l'amorçage qui détermine la durée de vie est un critère visuel. Bien sûr, cet examen présente l'inconvénient majeur d'être subjectif et nécessite une surveillance fréquente de l'observateur pour éviter de trop grandes incertitudes. Il n'en reste pas moins le seul moyen possible pour la mesure de la durée de vie de nos essais.

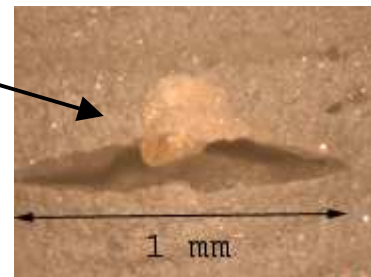
En effet, les moyens de détection électriques (méthode ddp par exemple) généralement utilisés lors des essais de fatigue sur les matériaux métalliques sont inutiles dans le cadre de notre étude puisque les élastomères sont non conducteurs.

De plus, l'amorçage d'une fissure en fatigue n'a aucune influence sur la réponse globale du matériau **Figure C.5**. L'amorçage de la fissure n'est pas associé à la chute de l'effort qui ne varie quasiment pas après l'amorçage. La détection de la fissure ne peut être reliée à l'évolution d'une quelconque variable mécanique mesurable au cours de l'essai de fatigue. L'éprouvette diabolo étant massive, la partie non endommagée de la structure accommode totalement la fissure. L'évolution de la charge appliquée sur l'éprouvette ne peut donc constituer un critère de détection de l'endommagement, puisque l'amorçage d'un millimètre survient sans qu'il n'y ait aucun effondrement de l'effort global sur l'éprouvette.

Un dispositif optique utilisant une loupe binoculaire sert à détecter le moment où la fissure atteint un millimètre et à l'identifier à la durée de vie.



**Figure C.5** – Evolution de l'effort maximal durant l'essai de traction compression –Aucune influence de l'amorçage sur la réponse du matériau



**Figure C.6** – Amorçage détecté visuellement

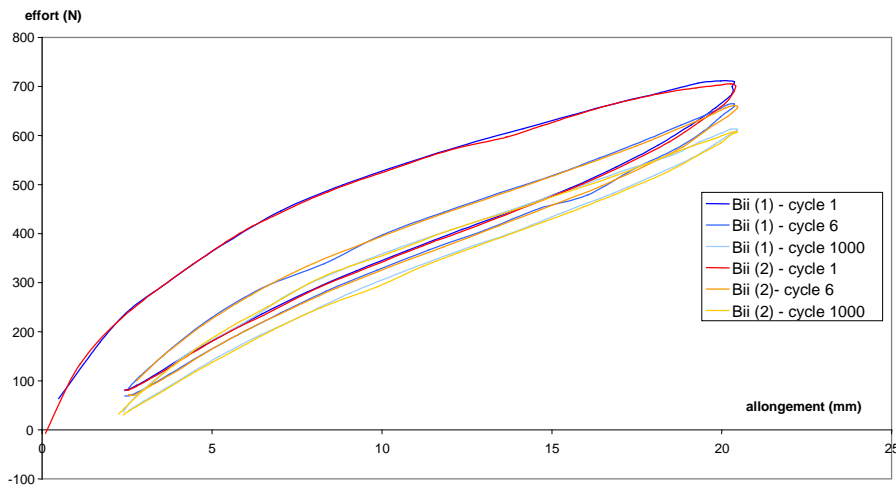
On note que la dispersion des résultats d'essais de durée de vie est inévitable dans une étude de fatigue. Une étude statistique de l'amorçage des fissures peut contribuer à la mesure de cette dispersion et permettrait de sélectionner les résultats justes parmi la base de données des résultats des essais. Ce travail nécessiterait une base de données importante comportant des conditions de sollicitations diversifiées. Les essais d'endurance étant coûteux en temps, il devient difficile dans le temps qui nous est imparti de répondre à cette question.

La dispersion des résultats est inhérente aux conditions expérimentales d'essais, aux écarts dans les préparations des essais (montage, réglages), mais pas seulement, les facteurs internes au matériau, tributaires de la composition, du moulage des éprouvettes et des résultats des différents mélangeages tels que la taille des défauts ; des inclusions, des hétérogénéités, la probabilité de trouver un défaut en périphérie de l'éprouvette, etc. peuvent gouverner l'apparition des fissures (*cf. C.III*).

Ainsi, pour répondre à ces différents points, d'abord, une précaution particulière est portée pour normaliser la mise en place des éprouvettes et le lancement des essais. Ensuite, la répétition de quelques essais permet d'estimer la dispersion des résultats de durée de vie qui se révèle être raisonnable au regard des valeurs de durée de vie mesurées. L'exemple illustré ici est celui de deux éprouvettes du matériau **BII**, soumises au même chargement, pour vérifier la reproductibilité des essais. Il s'agit de l'essai Biidt11 (*cf. Tab C.2*) sollicité entre



2,5 mm et 20 mm. Les deux manipulations ont révélé des résultats extrêmement proches. Le premier diabololo a amorcé au bout de 380000 cycles et le second au bout de 376000 cycles. De plus, les courbes de chargement mesurées au premier, au sixième ainsi qu'au millièmme cycles sont voisins *Figure C.7*. Ce qui permet de fiabiliser la méthode de mesure de la durée de vie et s'assurer de la reproductibilité du comportement cyclique.



*Figure C.7* – Courbes de chargement du premier, du sixième, et du millièmme cycle de l'essai Biidt11 répété sur deux éprouvettes diabololo du matériau **BII**

---

## C.II. COMPORTEMENT EN FATIGUE

---

*Dans ce chapitre, nous dressons les différents résultats de durée de vie obtenus pour les matériaux **BI** et **BII**. La campagne d'essais a pour but de déterminer les paramètres critiques d'endommagement en fatigue. Les essais de fatigue sont par conséquent réalisés dans l'optique de mettre en évidence des paramètres mécaniques régissant l'amorçage des fissures en fatigue. Ainsi, les essais concernent des chargements de traction, de traction-compression et des chargements de torsion alternée ou répétée.*

*Dans un premier temps, la caractérisation du comportement lors d'un chargement de fatigue est effectuée. Ensuite, nous nous attacherons à mettre en évidence, grâce au dépouillement des courbes de fatigue, les paramètres mécaniques globaux pouvant gouverner la durée de vie. L'influence de la charge de silice sur la durée de vie passe par la comparaison des durées de vie des matériaux **BI** et **BII**. Le choix des variables mécaniques pour établir cette comparaison constitue donc une étape importante.*

### Sommaire

---

<b>C.II. COMPORTEMENT EN FATIGUE.....</b>	<b>137</b>
C.II.1. Caractérisation du comportement cyclique en endurance .....	138
C.II.1.1. Evolution du chargement au cours de l'essai de fatigue.....	138
C.II.1.2. Influence des charges de silice sur le comportement en fatigue.....	140
C.II.2. Les résultats de durée de vie.....	144
C.II.2.1. En traction - compression.....	144
C.II.2.2. En torsion .....	145
C.II.3. Les tendances de durée de vie .....	145
C.II.3.1. Influence de la contrainte alternée.....	146
C.II.3.2. Influence de la contrainte maximale.....	147
C.II.3.3. Influence de la contrainte moyenne.....	147
C.II.3.4. Diagramme de Haigh.....	148
C.II.3.5. Influence de la contrainte efficace.....	149
C.II.4. Conclusion.....	149

---

## C.II.1. Caractérisation du comportement cyclique en endurance

### C.II.1.1. Evolution du chargement au cours de l'essai de fatigue

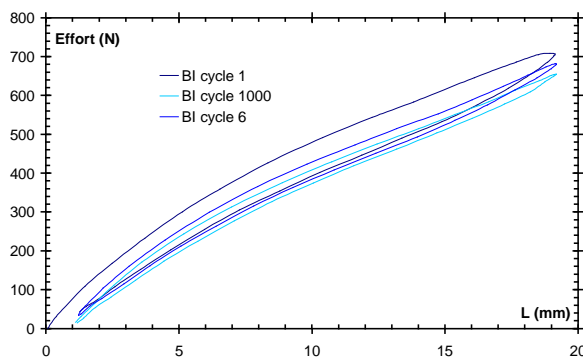
D'après la caractérisation réalisée sur le comportement des matériaux de l'étude, nous pouvons décomposer le comportement d'un caoutchouc naturel chargé de silice soumis à un chargement cyclique de déformation en trois phases :

- entre le premier et le sixième cycle, l'effet Mullins [Mullins1969] est présent. Il se manifeste par une diminution de l'effort résistant à chaque cycle (adoucissement des contraintes à déplacement imposé). Il y a plusieurs interprétations à ce phénomène. La plus courante l'attribue aux glissements et à la rupture de contacts charges / charges et charges / chaînes [Kilian1994], [Miehe2000].
- entre le sixième et le millième, le cycle de chargement se stabilise. Après le millième cycle, tous les cycles peuvent être considérés identiques.

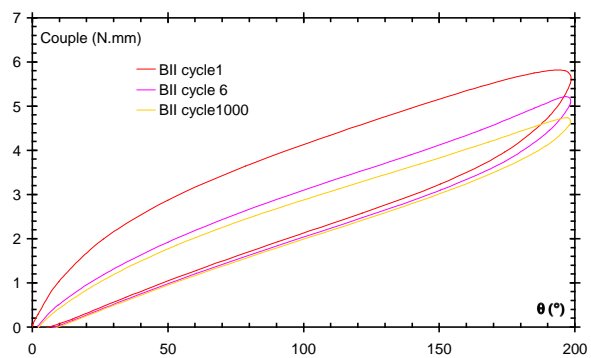
Certains auteurs modélisent cette période transitoire où les contraintes s'adoucissent et où l'hystérésis diminue :

- [Miehe2000] la modélise par de l'endommagement,
- [Robisson2000] l'associe à un effet combiné de l'endommagement et de la viscoélasticité,
- [Cantournet2002] la modélise par des frottements internes au matériau.

Pour illustrer l'adoucissement cyclique des matériaux au cours des cycles de chargement, nous présentons **Figure C.8** et **Figure C.9** les premier, sixième et millième cycles enregistrés pour l'essai Bidt9 en traction (*cf. Tab C.1*) et pour l'essai Bidtor2 (*cf. Tab C.3*) en torsion. Ces essais sont représentatifs de l'ensemble des acquisitions effectuées pour les essais de fatigue sous chargement de traction et de torsion cycliques.



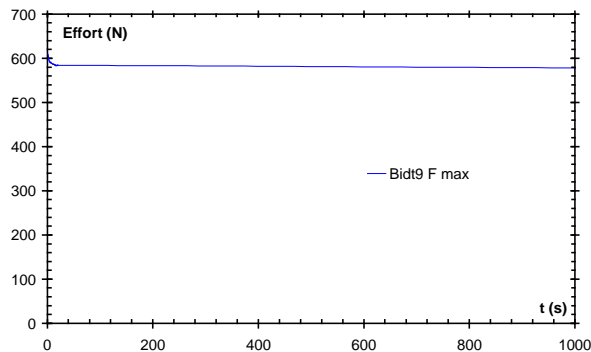
**Figure C.8** – Courbes de comportement du premier, du sixième et du millième cycle obtenues sous chargement de traction-traction (Bidt9)



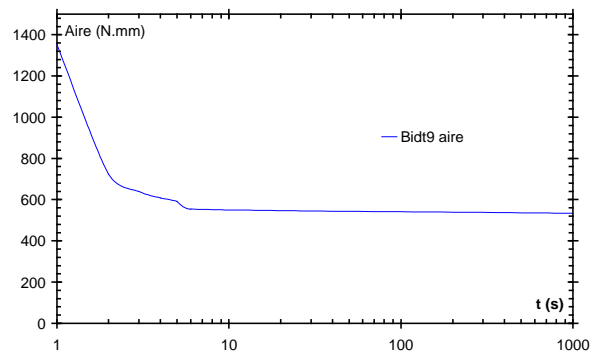
**Figure C.9** – Courbes de comportement du premier, du sixième et du millième cycle obtenues sous chargement de torsion (Bidtor2)

L'évolution de l'effort maximal ainsi que celle de l'aire de cycle en fonction du temps pour l'essai Bidt9 est représentée **Figure C.10**, **Figure C.11**. La force résultante chute d'environ 3% durant les 10 premiers cycles, elle se stabilise à 10% au millième cycle et n'évolue plus au-delà du millième cycle. Les hystérésis des cycles de chargement ont été quantifiés en

mesurant l'aire comprise entre la montée en charge et la décharge. Celle-ci représente l'énergie dissipée par le matériau au cours du cycle. L'aire diminue très rapidement au cours de l'essai et se stabilise au millième cycle.

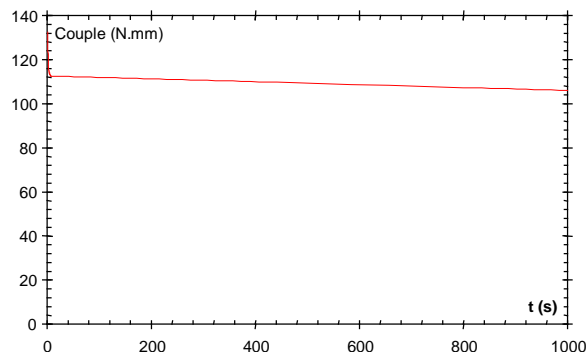


**Figure C.10** – Evolution de l'effort maximal mesuré au cours de l'essai de fatigue en traction Bidt9

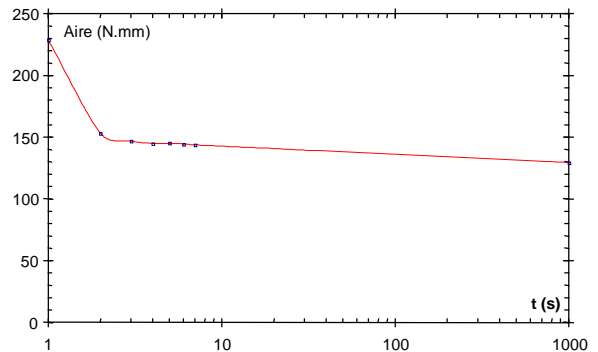


**Figure C.11** – Evolution de l'aire d'hystérèse des cycles de chargement au cours de l'essai de fatigue en traction Bidt9

Concernant les essais de torsion, Les **Figure C.12** et **Figure C.13** tracent les évolutions du couple maximal enregistré à chaque cycle et de la dissipation du matériau en fonction du temps pour l'essai Biidtor2. Le même constat peut être dressé pour les essais de torsion, le couple maximal et la dissipation sont stabilisés au millième cycle de chargement. Ces différentes observations nous ont orienté vers le choix du millième cycle comme étant le cycle de chargement caractéristique du comportement des matériaux **BI** et **BII** en fatigue.

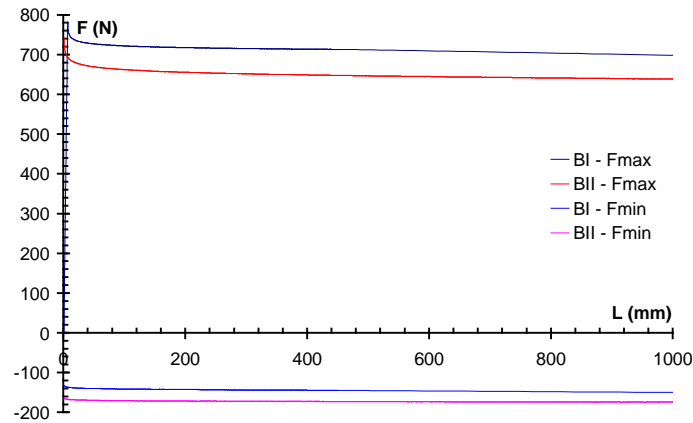


**Figure C.12** – Evolution du couple maximal mesuré au cours de l'essai de fatigue en torsion (Biidtor2)



**Figure C.13** – Evolution de l'aire d'hystérèse des cycles de chargement au cours de l'essai de fatigue en torsion (Biidtor2)

Les essais de fatigue sont réalisés en chargement de déplacement. La **Figure C.14** trace l'évolution au cours du temps du couple maximal et minimal dans une éprouvette diabolo sollicitée en traction-compression. On constate que les efforts se stabilisent. Ainsi le chargement est pratiquement constant en termes d'efforts au cours de l'essai de fatigue à déplacement imposé, jusqu'à l'amorçage (et même au delà cf. **Figure C.5**). Ce qui nous permet de postuler une équivalence entre chargement en termes de déplacement et en termes d'efforts.

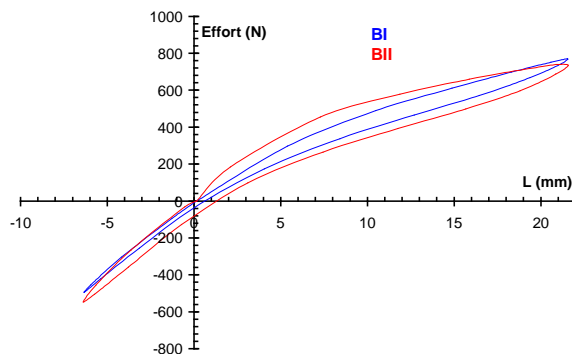


**Figure C.14** – Suivi des efforts maximaux et minimaux pour un essai de fatigue en traction compression pour les deux matériaux **BI** et **BII** (essais Bidt10 et Biidt10)

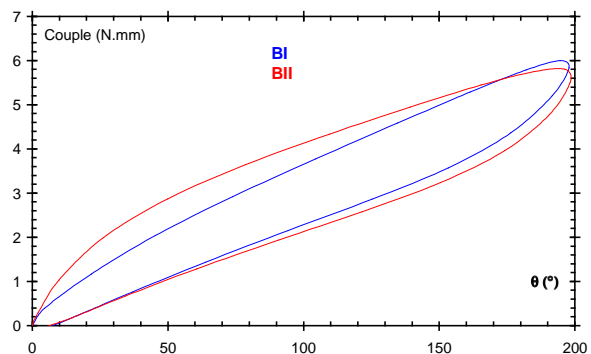
### C.II.1.2. Influence des charges de silice sur le comportement en fatigue

L'influence des charges de silice sur le comportement cyclique a été largement évoquée dans le chapitre **B.I**. Nous avons pu établir que le matériau **BII** chargé de la silice **II** de grande surface spécifique présente un meilleur renforcement à la première montée en charge par rapport au matériau **BI** renforcé de la silice **I** de plus petite surface spécifique. Cet aspect, lié à l'agglomération de la silice **II** responsable de l'augmentation de la contrainte, se retrouve également dans les éprouvettes diabolos pour le premier cycle de chargement en traction et en torsion **Figure C.15** et **Figure C.16**. Le réarrangement du réseau renforçant de silice après la première sollicitation se traduit par la présence d'une dissipation dans le matériau. Au premier cycle de chargement, le matériau **BII** paraît plus dissipatif que le matériau **BI**.

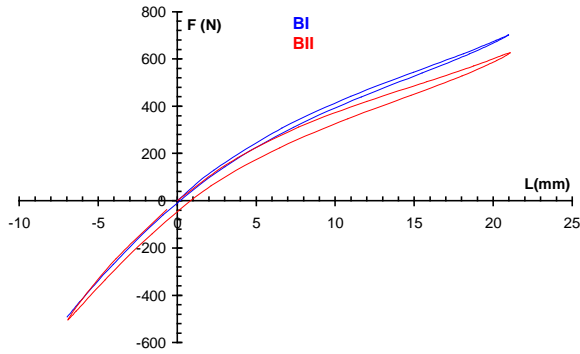
Aux millièmes cycles de chargement pour les matériaux **BI** et **BII** en traction et torsion **Figure C.17** et **Figure C.18**, il apparaît que le matériau **BII** présente un plus grand adoucissement que le matériau **BI** puisque l'effort maximal subi est inférieur à celui du matériau **BI** pour le même déplacement maximal imposé. Ensuite, la dissipation au sein du matériau **BII** est plus grande que celle du matériau **BI**, elle est environ 2 fois égale à celle du matériau **BI** (*cf.* **Figure C.19**). En torsion, le même constat peut être établi pour le couple maximal subi par l'éprouvette. En revanche, la différence entre les dissipations est moins grande. Le rapport entre les dissipations en torsion est réduit à 1,25 (*cf.* **Figure C.20**).



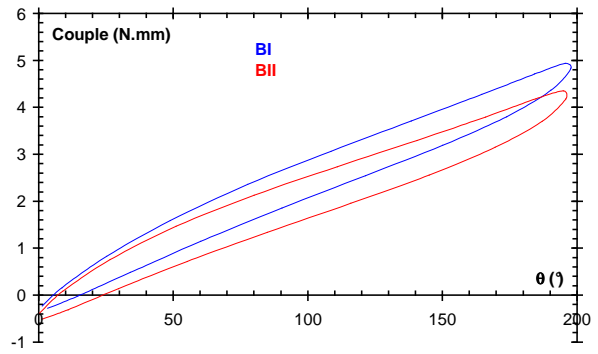
**Figure C.15** – Comparaison entre les premiers cycles de chargement en traction-compression sur l'éprouvette diabolos : essai Bidt13 et Biidt13



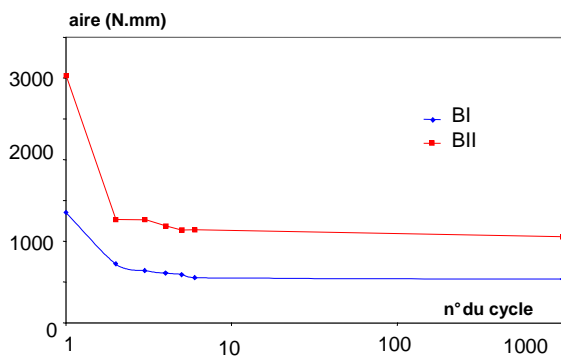
**Figure C.16** – Comparaison entre les premiers cycles de chargement en torsion sur l'éprouvette diabolos : essai Bidtor2 et Biidtor2



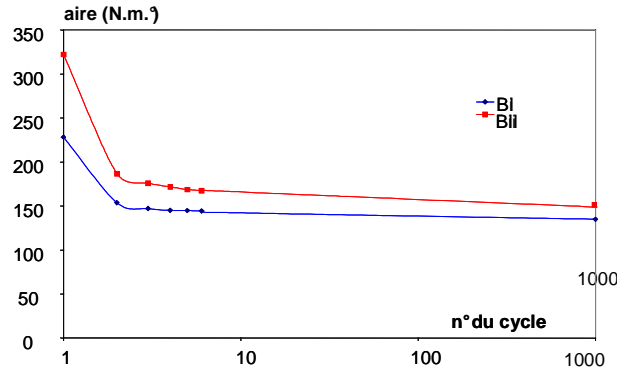
**Figure C.17** – Comparaison entre les millièmes cycles de chargement en traction-compression sur l'éprouvette diabolos : essais (Bidt13) et (Biidt13)



**Figure C.18** – Comparaison entre les millièmes cycles de chargement en torsion sur l'éprouvette diabolos : essais (Bidtor2) et (Biidtor2)



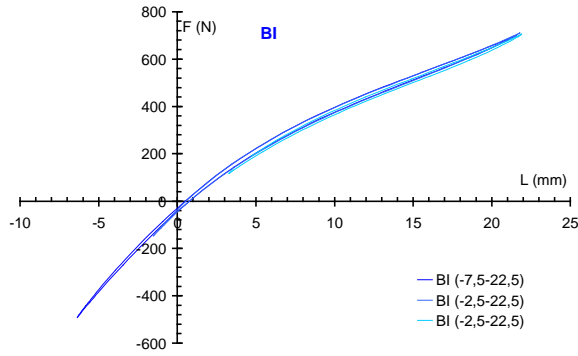
**Figure C.19** – Evolutions de l'aire d'hystérèse pour des essais de traction-compression (Bidt13) et (Biidt13)



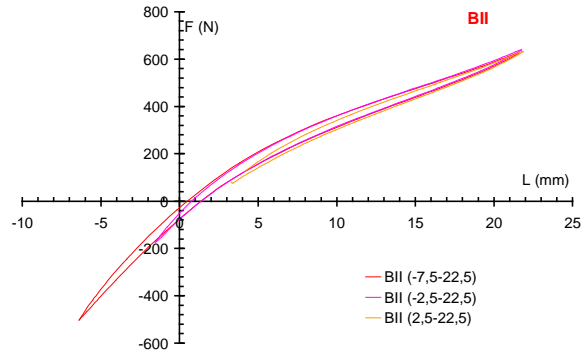
**Figure C.20** – Evolutions de l'aire d'hystérèse des essais de torsion (Bidtor2) et (Biidto2)

Il est à noter que si l'aire de l'hystérèse est limitée pour le chargement de traction-compression, en torsion, elle n'est pas négligeable. Ceci indique qu'un chargement prépondérant en cisaillement augmente la manifestation de la dissipation.

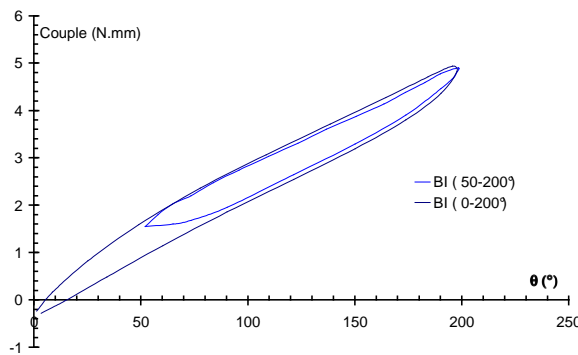
Nous avons ensuite cherché à savoir si les conditions de chargement (amplitude, chargement moyen) agissaient sur l'adoucissement des matériaux. Les figures **C.21** et **C.22** tracent les millièmes cycles enregistrés pour des chargements maximaux identiques ( $L_{\max} = 22,5\text{mm}$ ) en faisant varier le chargement minimal. Il s'avère que l'effort maximal est identique quel que soit le chargement minimal effectué. En torsion, le couple maximal ne semble également pas être affecté par le chargement minimal **Figure C.23** et **Figure C.24**.



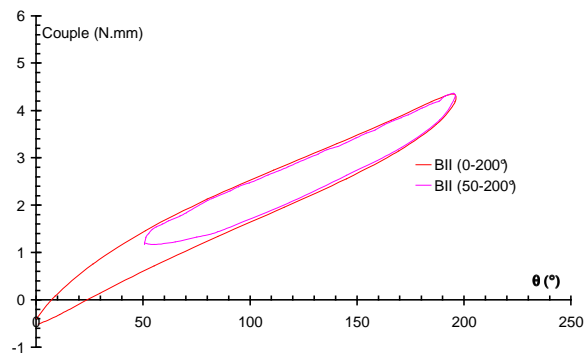
**Figure C.21** – Effet de l’amplitude de chargement sur l’allure du courbe au millièème cycle pour le matériau **BI** en sollicitation de traction



**Figure C.22** – Effet de l’amplitude de chargement sur l’allure du courbe au millièème cycle pour le matériau **BI** en sollicitation de traction

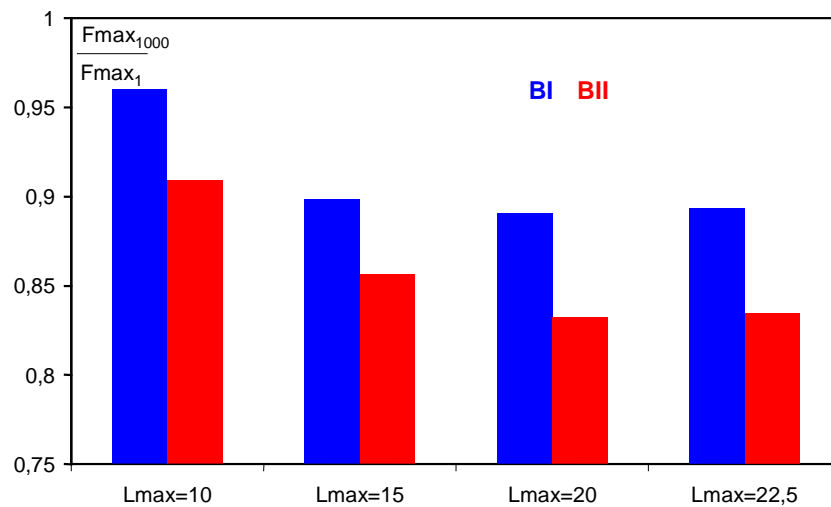


**Figure C.23** – Effet de l’amplitude de chargement sur l’allure du courbe au millièème cycle pour le matériau **BI** en torsion



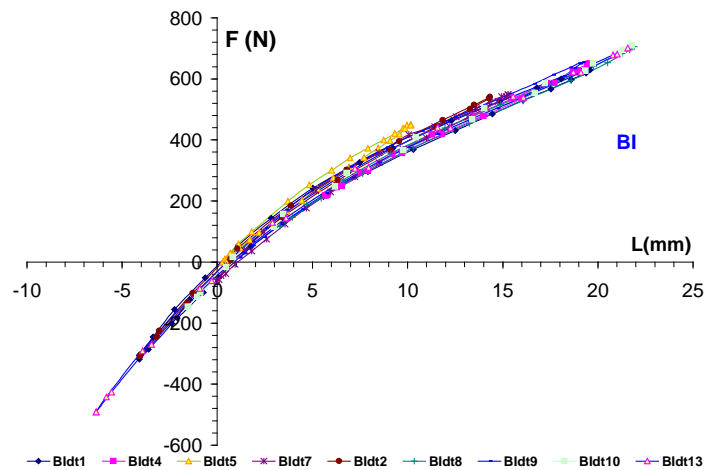
**Figure C.24** – Effet de l’amplitude de chargement sur l’allure du courbe au millièème cycle pour le matériau **BII** en torsion

L’adoucissement de l’effort maximal mesuré dans le diabolo ne dépend que du chargement maximal. Nous comparons ainsi l’adoucissement des deux matériaux **BI** et **BII** en traçant le rapport entre l’effort du millièème cycle et celui du premier cycle. La **Figure C.25** montre effectivement que le matériau **BII** s’adoucit plus que le matériau **BI** lors de l’essai de fatigue.

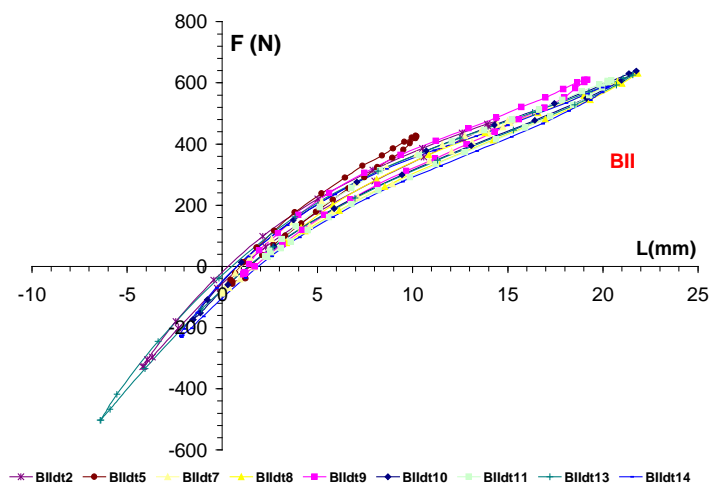


**Figure C.25** – Evolution de l’adoucissement de l’effort maximal en fonction du chargement maximal L<sub>max</sub> appliqué

Enfin, le caoutchouc naturel chargé de silice est un matériaux visqueux, son comportement est dissipatif au cours du chargement cyclique (*cf. B.I.3 et B.I.4*). Cette caractéristique conduit à la nécessité d'un suivi des efforts et de la dissipation depuis le premier cycle de chargement. Pour des essais à forts chargements, la validité d'une loi de comportement unique en fatigue peut être remise en question [André1998]. La plage de déformation explorée dans le cadre des essais de fatigue étant limitée, les courbes de traction au millièmes cycles tracées *Figure C.26*, *Figure C.27* respectivement pour le matériau **BI** et pour le matériau **BII** révèlent que la courbe peut être considérée unique pour le matériau **BI**. Le matériau **BII** présente toutefois des courbes stabilisées dépendantes de la sollicitation imposée. Nous avons choisi d'écarter les effets dissipatifs responsables de cette différence pour une simplification du calcul numérique des contraintes et des déformations régissant les matériaux (*cf. C.IV et C.V*). Nous considérons, pour la modélisation du comportement dans la suite, et compte tenu des faibles hystèreses, que le comportement des deux matériaux peut être décrit à partir d'une loi hyperélastique identifiée au millièmes cycle. Nous utiliserons la courbe de montée en charge au millièmes cycle comme étant la courbe caractéristique du comportement en fatigue. En effet, cette approche reste conservative pour l'étude de fatigue dans le sens où la montée en charge représente la contribution la plus endommageante au cours du cycle de fatigue.



*Figure C.26* – Effet de l'amplitude de chargement sur l'allure du courbe stabilisée au millièmes cycle pour le matériau **BI**



*Figure C.27* – Effet de l'amplitude de chargement sur l'allure du courbe stabilisée au millièmes cycle pour le matériau **BII**



## C.II.2. Les résultats de durée de vie

### C.II.2.1. En traction - compression

Les résultats des essais de fatigue sous chargement de traction ou traction / compression des matériaux **BI** et **BII** sont donnés respectivement *Tab C.1* et *Tab C.2*. Dans ces tableaux, sont répertoriés :

- le nom de l'essai Biidt... ;
- le déplacement mini  $L_{\min}$  de la tête mobile de l'éprouvette ;
- le déplacement maxi  $L_{\max}$  de la tête mobile de l'éprouvette ;
- l'effort minimal  $F_{\min}$  enregistré au millième cycle sur la tête de l'éprouvette diabolo ;
- l'effort maximal  $F_{\max}$  enregistré au millième cycle sur l'éprouvette diabolo ;
- Le nombre de cycle  $N$  pour lequel une fissure d'une taille de 1 mm est présente en périphérie du diabolo.

	$L_{\min}$ (mm)	$L_{\max}$ (mm)	$F_{\min}$ ( N )	$F_{\max}$ (N)	N (cycles)
Bidt1	-5	20	-318	629	280000
Bidt2	-5	15	-300	540	522700
Bidt3	0	20	-61	630	177000
Bidt4	5	20	218	635	430000
Bidt5	0	10	-31	418	864000
Bidt6	10	20	411	630	1200000
Bidt7	0	15	-47	548	650000
Bidt8	2,5	22,5	117	705	150000
Bidt9	1,25	18,75	31	607	276500
Bidt10	-2,5	22,5	-147	703	268000
Bidt11	2,5	20	89	627	380000
Bidt12	-5	22,5	-310	705	125000
Bidt13	-7,5	22,5	-490	701	290000
Bidt14	-2,5	20	-149	630	370000
Bidt15	-2,5	15	-157	550	522000

	$L_{\min}$ (mm)	$L_{\max}$ (mm)	$F_{\min}$ ( N )	$F_{\max}$ (N)	N (cycles)
Biidt1	-5	20	-380	591	472000
Biidt2	-5	15	-328	486	854000
Biidt3	0	20	-74	590	177000
Biidt4	5	20	125	594	600000
Biidt5	0	10	-64	350	1525000
Biidt6	10	20	365	589	1600000
Biidt7	0	15	-87	476	790000
Biidt8	2,5	22,5	78	630	256000
Biidt9	1,25	18,75	21	566	372000
Biidt10	-2,5	22,5	-175	630	350000
Biidt11	2,5	20	52	590	376000
Biidt12	-5	22,5	-336	630	170000
Biidt13	-7,5	22,5	-500	626	370000
Biidt14	-2,5	20	-231	588	480000
Biidt15	-2,5	15	-281	490	780000

*Tab C.1 et C.2* – Résultats de fatigue de traction pour **BI** et **BII**

Ces deux tableaux mentionnent que le nombre de cycles doit dépendre à la fois de deux grandeurs liées au déplacement ou à l'effort. A titre d'exemple, pour le matériau **BII**, lorsque  $L_{\min}=0$ , l'augmentation de l'amplitude de déplacement réduit la durée de vie (Biidt5, Biiidt7, Biidt3).

### C.II.2.2. En torsion

	$\theta_{\min}(\text{°})$	$\theta_{\max}(\text{°})$	$C_{\min}$ ( N.m)	$C_{\max}$ (N.m)	N(cycles)
Bitor1	-150	150			200000
Bitor2	0	200	-0,29	4,9	108000
Bitor3	-100	100	-3	3	800000
Bitor5	-50	150	-1,71	4,54	235440
Bitor6	-50	100	-1,86	2,98	1000000
Bitor7	50	200	1,44	4,87	600000
Bitor8	0	100			1725000
Bitor10	0	150	-0,43	4,08	400000
Bitor12	50	150	1,12	4,05	1120000

	$\theta_{\min}(\text{°})$	$\theta_{\max}(\text{°})$	$C_{\min}$ ( N.m)	$C_{\max}$ (N.m)	N(cycles)
Biitor1	-150	150			150000
Biitor2	0	200	-0,2	4,27	162000
Biitor3	-100	100	-2,49	2,98	320400
Biitor5	-50	150	-1,61	4,4	200000
Biitor6	-50	100	-1,76	2,88	850000
Biitor7	50	200	1,17	4,4	435000
Biitor8	0	100			1000000
Biitor10	0	150	0	4	250000
Biitor12	50	150	0,68	4,15	932000

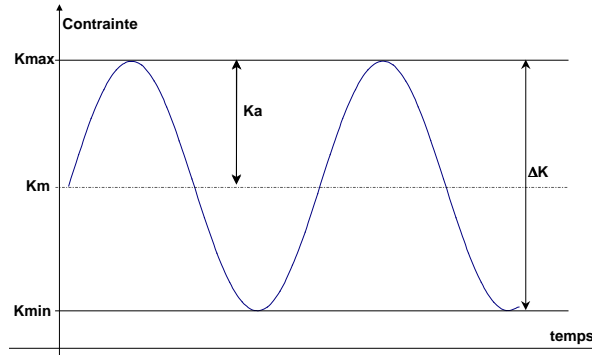
Tab C.3 et C.4 – Résultats de fatigue en torsion pour **BI** et **BII**

### C.II.3. Les tendances de durée de vie

Dans cette partie, les résultats de durée de vie donnés précédemment dans les tableaux sont illustrés sous forme de diagramme d'endurance. Les essais étant effectués en pilotage de déplacement du mors de la machine, nous exposerons les diagrammes en termes de contraintes de Piola Kirchhoff (i.e. L'effort rapporté à la géométrie initiale du diablo  $K= F/S_0$ ). En grandes déformations, ces contraintes nominales sont en effet souvent utilisées pour décrire le comportement. Leur utilisation n'a pas vraiment de sens physique et ne peut être généralisée à des pièces complexes ou bien aux essais de torsion. Ici, elles ont le mérite de permettre d'établir l'influence des charges de silice incorporée sur la durée de vie car une comparaison des durées de vie entre le matériau **BI** et le matériau **BII** pourra être effectuée en terme de contraintes subies. La comparaison utilisant les contraintes de Piola Kirchhoff se limitera pour l'instant aux essais de traction à rapport de charge négatif et positif. Concernant les essais de torsion, la comparaison se fera en termes de contraintes locales vraies calculées après modélisation du comportement des matériaux (*cf. C.V*).

Outre la possibilité de comparer les durées de vie et voir l'influence des charges de silice sur le comportement en endurance, l'influence des grandeurs mécaniques globales peut être également étudiée à travers les diagrammes établis.

Nous rappelons **Figure C.28**, les conventions prises pour décrire un cycle de fatigue en contraintes.



**Figure C.28** – Description du cycle de chargement en contraintes avec :

Avec:

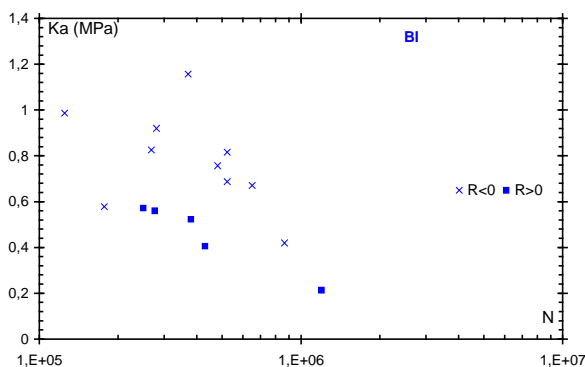
$$K_{\min} = \frac{F_{\min}}{S_0} \quad K_{\max} = \frac{F_{\max}}{S_0} \quad K_m = \frac{K_{\min} + K_{\max}}{2}$$

$$K_a = \frac{K_{\max} - K_{\min}}{2} \quad R_K = \frac{K_{\min}}{K_{\max}} \quad K_{\text{eff}} = K_{\max} - \sup(0, K_{\min})$$

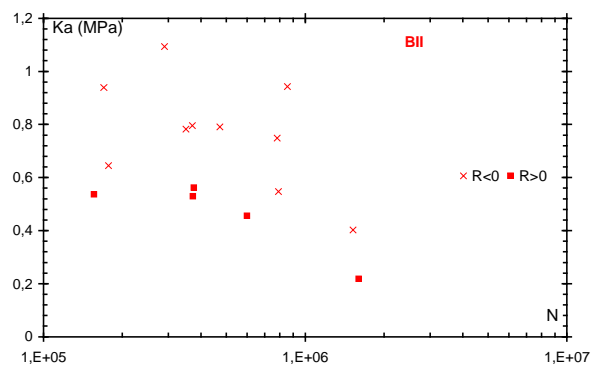
Dans la suite, nous allons dresser des diagrammes de type Wöhler [Wöhler1870] présentant les valeurs de contraintes en ordonnée et la durée de vie représentée par le nombre de cycles à l'amorçage en abscisse. Les valeurs de durée de vie qui y seront représentées distinguent les essais à rapport de charge ( $R_K > 0$ ) positif de ceux à  $R_K < 0$ .

### C.II.3.1. Influence de la contrainte alternée

Les **Figures C.29** et **C.30** présentent les diagrammes d'endurance, respectivement pour les matériaux **BI** et **BII**, avec la contrainte alternée en ordonnée. Les résultats des essais sont dispersés. Toutefois, il apparaît que les essais de traction-compression se situent au dessus des essais de traction-traction. Ceci est probablement dû à la faible nocivité de la partie du cycle du chargement qui se trouve en compression.



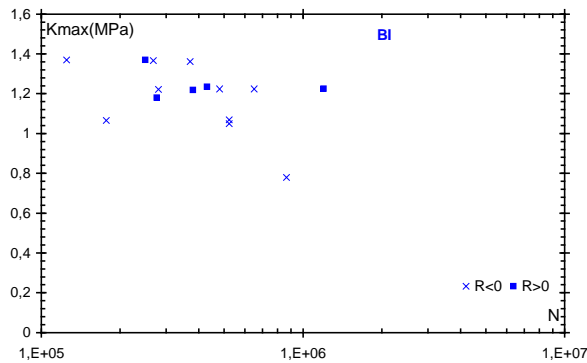
**Figure C.29** – Diagramme d'endurance en contrainte alternée pour le matériau **BI**



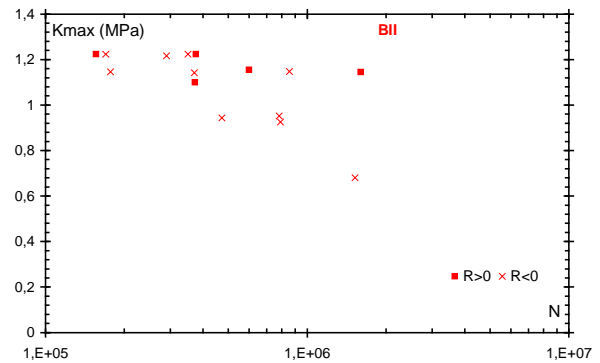
**Figure C.30** – Diagramme d'endurance en contrainte alternée pour le matériau **BII**

### C.II.3.2. Influence de la contrainte maximale

Si seule la partie du cycle qui se trouve en traction est à l'origine de l'endommagement des matériaux, nous proposons maintenant d'explorer l'influence de la contrainte maximale vue par les matériaux. Dans ce cas, les essais à ( $R_K > 0$ ) et à ( $R_K < 0$ ) semblent mieux se corrélérer **Figure C.31**, **Figure C.32**. Cependant, il ne se dessine pas encore une courbe de tendance de durée de vie.



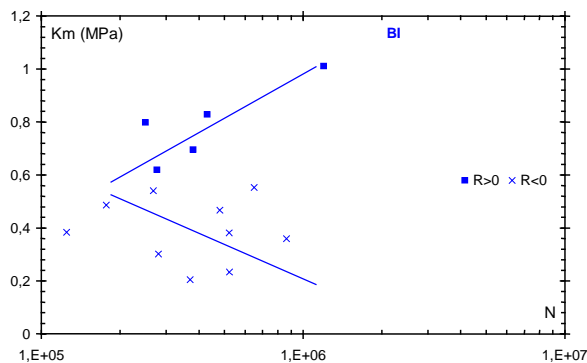
**Figure C.31** – Diagramme d'endurance en contrainte maximale pour le matériau **BI**



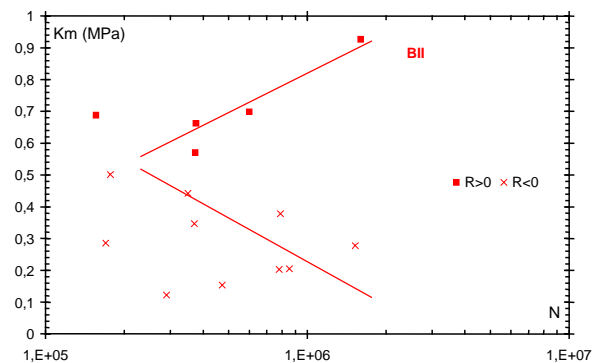
**Figure C.32** – Diagramme d'endurance en contrainte maximale pour le matériau **BII**

### C.II.3.3. Influence de la contrainte moyenne

L'influence de la contrainte moyenne est illustrée dans les courbes d'endurance **Figure C.35** et **Figure C.36**. Cette variable peut décrire le renfort des matériaux en traction-traction. En effet, Ces courbes montrent deux tendances selon qu'on se trouve à rapport de charge négatif ou positif : à ( $R_K < 0$ ), la durée de vie diminue si la contrainte moyenne augmente, et à ( $R_K > 0$ ), la durée de vie augmente si la contrainte moyenne augmente.



**Figure C.35** – Diagramme d'endurance en contrainte efficace pour le matériau **BI**



**Figure C.36** – Diagramme d'endurance en contrainte efficace pour le matériau **BII**

Ces derniers diagrammes traduisent la nécessité, dans le cas de nos élastomères, de prendre en compte deux paramètres pour décrire la durée de vie, ce qui nous amène à l'utilisation de diagramme à deux paramètres.

### C.II.3.4. Diagramme de Haigh

Nous choisissons une représentation en diagramme de Haigh. Dans ce type de diagramme, la contrainte moyenne est portée en abscisse et la contrainte alternée en ordonnée. Alors que les diagrammes avec la contrainte efficace présentent une meilleure corrélation des essais, nous préférons l'amplitude de contrainte en ordonnée car nous pourrions sur un tel diagramme illustrer la droite à rapport de chargement nul ( $\Delta K = 2.K_m$ ) pour séparer les deux régimes à ( $R_K > 0$  et à  $R_K < 0$ ). Chaque essai, étant défini par son amplitude et sa contrainte moyenne, est placé dans le diagramme de Haigh en lui associant la durée de vie correspondante. Les essais présentant des durées de vie proches peuvent être joints par des droites d' « iso-durée de vie ».

Ces courbes sont illustrées pour les matériaux **BI** et **BII** respectivement *Figure C.37* et *Figure C.38*.

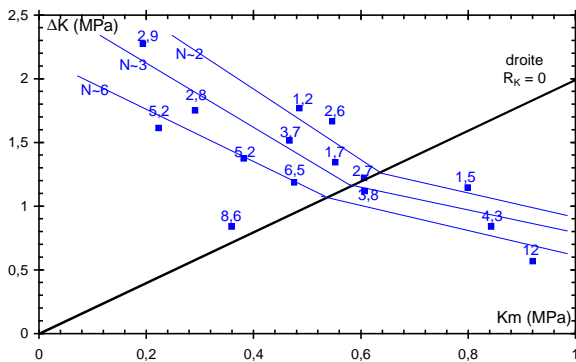


Figure C.37 – Diagramme de Haigh en contraintes nominales ( $\Delta K$ ,  $K_m$ ) pour le matériau **BI**

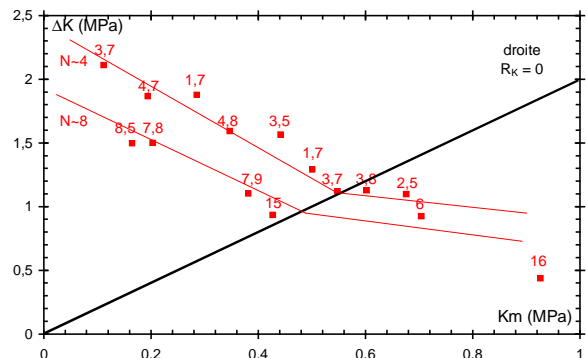


Figure C.38 – Diagramme de Haigh en contraintes nominales ( $\Delta K$ ,  $K_m$ ) pour le matériau **BII**

Le changement de pente d' « iso-durée de vie » en relation avec le signe du rapport de charge traduit le renfort existant pour les essais de traction-traction.

Nous pourrions d'ores et déjà tenter d'explorer l'influence des charges de silice à travers la superposition des deux diagrammes de Haigh *Figure C.39*. Les lignes d'iso durée de vie obtenues pour les deux matériaux servent à établir la comparaison des deux matériaux.

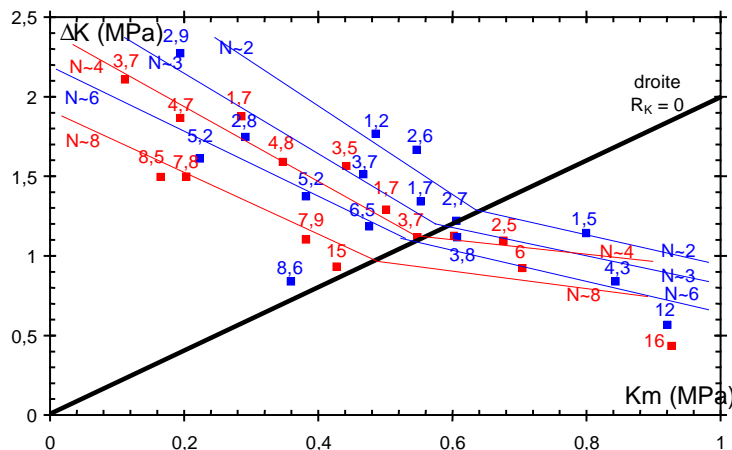
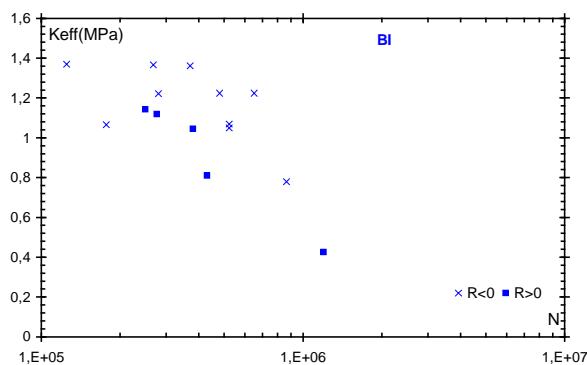


Figure C.39 – Comparaison des durées de vie des matériaux **BI** et **BII** en sollicitation de traction-compression et de traction-traction ( $N*10(5)$ )

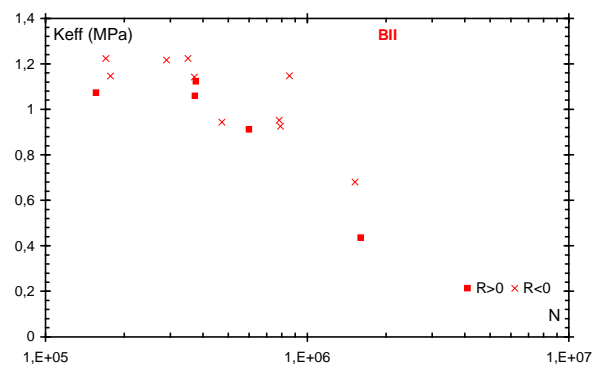
Il semble que les matériaux présentent une durée de vie similaire quand il s'agit d'un chargement de traction compression. Dans le cas du rapport de charge positif, le matériau **BII** semble présenter une meilleure durée de vie. Ceci étant dit, pour être significative, la comparaison devra être réalisée au moyen de l'état de contraintes subi localement (*cf.* C.5.4).

### C.II.3.5. Influence de la contrainte efficace

Suite à ces dernières constatations, regardons maintenant l'effet de la contrainte efficace, l'utilisation de cette contrainte permet de ne prendre en compte que l'amplitude positive du chargement, celle qui endommage le matériau. Il apparaît, *Figure C.40*, *Figure C.41* une meilleure corrélation entre les essais à rapport de charge positif et ceux à rapport de charge négatif que la celle obtenue par la contrainte maximale seule.



*Figure C.40* – Diagramme d'endurance en contrainte efficace pour le matériau **BI**



*Figure C.41* – Diagramme d'endurance en contrainte efficace pour le matériau **BII**

La contrainte efficace peut être donc un paramètre qui décrit la durée de vie des matériaux. Il est à noter que la contrainte de Piola Kirchoff considère la surface de l'éprouvette constante, ce qui sous-estime la contrainte en traction et la surestime en compression. L'utilisation d'une contrainte efficace prenant en compte l'état de contrainte locale est donc nécessaire (*cf.* C.V.5).

## C.II.4. Conclusion

*Ce chapitre illustre les tendances de durées de vie des matériaux de l'étude. Le choix du millième cycle de chargement est effectué pour identifier le chargement à relier à la durée de vie.*

*A ce stade du chargement, le comportement des matériaux peut être considéré complètement stabilisé. En traction, ou en traction-compression, l'effort maximal subi par le matériau **BI** est supérieur à celui subi par le matériau **BII**, cette tendance est identique pour un chargement de torsion. Par ailleurs, il semble que le chargement en torsion endommage plus les matériaux puisque les dissipations cycliques sont supérieures qu'elle ne le sont pour un chargement en traction.*

*L'emploi de deux variables mécaniques pour décrire le cycle de chargement subi semble nécessaire au vu des différents diagrammes établis. Il en reste pas moins que pour établir l'influence des charges de silice sur la durée de vie, il faudra utiliser les contraintes mécaniques locales réellement subies au sein des matériaux.*

---

## C.III. MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT EN FATIGUE

---

*Le critère de mesure de la durée de vie considère la première fissure qui s'est propagée jusqu'à atteindre une taille de 1 mm. Les études fractographiques que l'on présente dans ce chapitre, sont menées après fissuration sur les faciès de rupture. Ces études traitent de l'amorçage des fissures, de leur propagation et permettent d'identifier les mécanismes correspondants.*

### Sommaire

---

<b>C.III. MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT EN FATIGUE .....</b>	<b>151</b>
C.III.1. Dégradations chimiques et thermiques.....	151
C.III.2. Amorçage des fissures sous sollicitation de fatigue .....	153
C.III.2.1. Apparition et localisation de l'endommagement.....	153
C.III.2.2. Nature de l'amorçage .....	154
C.III.3. Propagation des fissures sous sollicitation de fatigue.....	158
C.III.3.1. Observations des profils de fissure.....	158
C.III.3.2. Modes d'endommagement .....	160
C.III.3.3. Mécanisme de propagation de fissure .....	163
C.III.4. Orientations des fissures.....	165
C.III.5. Conclusion.....	166

---

### C.III.1. Dégradations chimiques et thermiques

En fatigue, les phénomènes menant à la dégradation du caoutchouc naturel ne sont pas seulement mécaniques. D'autres mécanismes d'origine thermique ou chimique peuvent également être source d'endommagement (*cf. A.I.7*). Dans ce paragraphe, nous tenterons de détailler d'abord les mécanismes d'origine thermique ou chimique pour se concentrer par la suite sur les mécanismes de fissuration d'origine mécaniques constituant l'intérêt principal de notre étude.

A partir de températures élevées (de l'ordre de 90-110°C), le comportement de l'élastomère est modifié. Sous la combinaison de l'oxygène et de la chaleur, il se produit une dégradation du réseau moléculaire par un processus autocatalytique conduisant soit à des scissions des chaînes ou à la rupture des liaisons pontales, soit à un durcissement par réticulation (du soufre non consommé). Ce durcissement est mauvais pour un élastomère stabilisé pour une application de fatigue. Le caoutchouc est donc moins résistant à la rupture, l'énergie de déchirement diminue avec l'augmentation de la température. Dans ce sens, [Agarwal2005] montre qu'avec l'augmentation de la température, la surface de rupture peut ne pas présenter de rugosité, signe d'une propagation de fissure rapide.

Le calcul effectué par [André1998] sur l'élévation de la température au sein d'un diabololo de caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone sollicité en fatigue à une fréquence de 1 Hz, prévoit une augmentation de l'ordre de 7,4 °C entre le cœur et la peau de l'éprouvette. Nous nous basons sur les hypothèses de ce calcul pour la mesure de l'échauffement des diabololo en caoutchouc naturel chargé de silice lors de la sollicitation de fatigue (*cf. Annexe An-VI*).

La valeur de la conductivité thermique  $\lambda$  pour les matériaux de l'étude n'existant pas dans la littérature, nous l'avons mesurée grâce à un dispositif disponible au centre des matériaux (*cf. Annexe An-VI*). Notons que la conductivité thermique est mesurée à une température de 50°C pour s'approcher de l'état d'échauffement impliqué par une sollicitation de fatigue. La conductivité thermique dépend de la température, de la pression, de l'orientation des chaînes et d'autres facteurs... En général, les polymères cristallins possèdent des conductivités thermiques plus élevées que les polymères amorphes en raison de l'augmentation de la densité et des orientations moléculaires [Mark1978]. Ceci pourrait expliquer par ailleurs pourquoi le caoutchouc naturel génère moins d'auto-échauffement que le caoutchouc synthétique SBR.

La mesure donne  $\lambda = 0,326 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$  pour **BI**,  $\lambda = 0,329 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$  pour **BII**. Cette procédure de mesure de la conductivité thermique est fiabilisée en comparant la conductivité thermique du caoutchouc naturel ( $\lambda = 0,153 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , valeur issue de la littérature [Brandrup1989]) avec la conductivité thermique pour le caoutchouc naturel **NRPG** ( $\lambda = 0,149 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ , mesurée à partir de la procédure décrite *cf. Annexe An-VI*).

Nous pouvons constater que d'une part, la présence de la silice dans le caoutchouc naturel augmente sa conductivité thermique et d'autre part, les conductivités thermiques de matériaux **BI** et **BII** sont très proches, elles peuvent être considérées identiques en prenant en compte les erreurs de mesure. La conductivité ne semble pas dépendre des paramètres liés à la dispersion de la silice dans le caoutchouc naturel et doit être seulement affectée par la quantité (phr) incorporée. Et pour conclure, étant donné le faible échauffement entre le cœur et la peau (de



l'ordre de 5°C pour **BI** et de 13°C pour **BII**) estimé par le calcul (*cf. Annexe An-VI*), la modélisation du comportement ne sera pas couplée aux phénomènes thermiques.

Du point de vue chimique, la dégradation par clivage [Lake1964] [Lake1995] des liaisons doubles (C=C) ou par oxydation [Gent1962] des liaisons non saturées (C-H) peut être très nocive pour le caoutchouc naturel. Par l'introduction de l'agent de protection 6PPD (*cf. A.III.2*) dans les mélanges élaborés, leur action est minimisée. Par conséquent, les effets chimiques restent au second plan lorsque les sollicitations mécaniques sont importantes engendrant des cinétiques de propagation de fissures élevées.

En revanche, une autre forme de dégradation est constatée dans le caoutchouc naturel chargé de silice. Malgré l'emploi de l'agent de protection 6PPD, des essais préliminaires de fatigue menés sur des lanières sollicitées en traction cyclique, montrent que les premières fissures s'amorcent au niveau de la face la plus exposée à la lumière. Si son rôle d'agent de protection contre les attaques de l'oxygène et l'ozone est rempli, l'agent 6PPD ne protège pas contre les rayons UV de la lumière. Dans le cas des mélanges clairs chargés de silice (de couleur verte), ce type d'endommagement est à craindre particulièrement, contrairement aux mélanges chargés de noirs de carbone davantage protégés car de couleur noire. Dans le cas de nos mélanges, cette forme d'endommagement est à éviter pour se focaliser uniquement sur l'effet de la sollicitation mécanique sur l'amorçage des fissures. Pour cette raison, la totalité des essais de fatigue est réalisée sous protection de la lumière en utilisant un voile. Notons que pour son application dans les pneumatiques (pneu vert), l'emploi de la silice est toujours accompagné de l'ajout de noir de carbone pour une raison de couleur du produit fini mais également pour atténuer l'influence des rayons UV.

## C.III.2. Amorçage des fissures sous sollicitation de fatigue

Nous présentons ici, la nature de l'amorçage observé. Il est simple d'imaginer que sous sollicitation de fatigue, l'amorçage des fissures se fait sur des lieux de concentration de contrainte. Ainsi, les hétérogénéités éventuellement présentes dans les matériaux, constituent les sites privilégiés d'amorçage. Les investigations microstructurales sont ainsi portées sur la détection de la présence des sites tels que les inclusions, les singularités liées aux défauts de moulage, les agglomérats de charges ou d'oxyde de zinc, les lieux de sur-réticulations. Notons que le point de moulage des éprouvettes diabolo étant à l'extérieur de la zone d'amorçage des fissures, seul le joint de moulage peut comporter des discontinuités géométriques nocives pour la fatigue.

### C.III.2.1. Apparition et localisation de l'endommagement

La mesure de la durée de vie est réalisée à partir de la première fissure qui atteint la taille de 1 mm en surface. Pour les deux matériaux de l'étude, que ce soit à rapport de charge négatif ou positif, pour des essais de traction ou de torsion *Figure C.42*, la première fissure a lieu au niveau du début du congé dans de l'éprouvette diabolo. Si l'amorçage paraît tributaire de la géométrie de l'éprouvette, il ne reste pas moins dépendant de l'état de concentration de contraintes et d'amplification de la déformation à ce niveau de la géométrie.

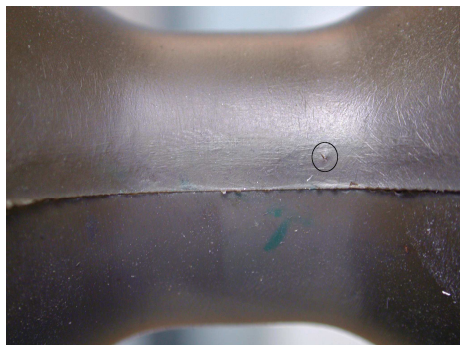
Notons que le joint de moulage des éprouvettes diabolo ne constitue pas un site privilégié d'amorçage. L'éprouvette diabolo, telle qu'elle est conçue, est adaptée pour l'essai de fatigue.



BI en traction état non déformé



BI en traction état déformé (L = 22,5)



BI en torsion état non déformé



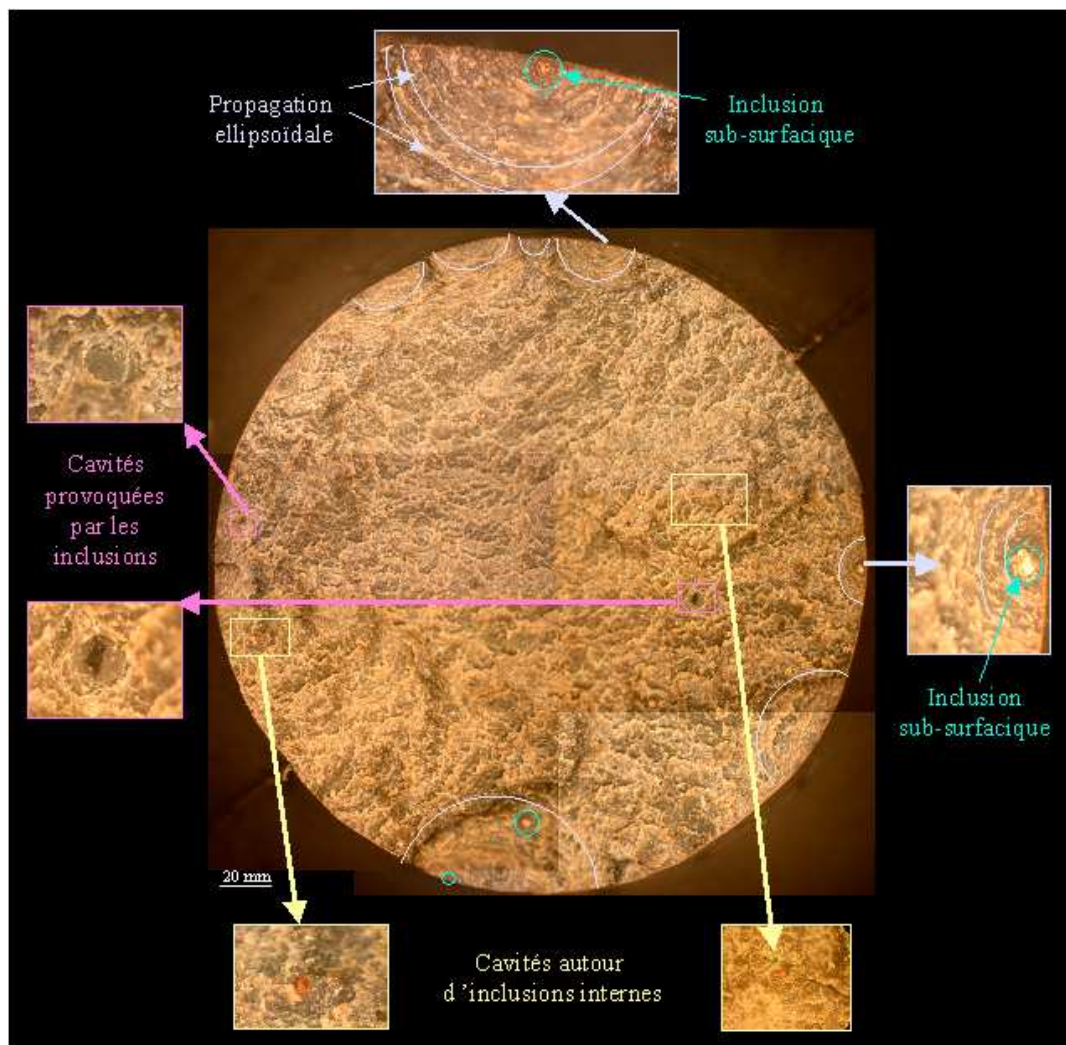
BI en torsion état déformé ( $\theta = 100^\circ$ )

*Figure C.42* – Localisation de l'amorçage des fissures dans les éprouvettes diabolo sollicitées en traction ou en torsion

Concernant la direction de fissuration, le cas des essais de (traction – compression) cyclique est simple puisque l’amorçage apparaît perpendiculairement à la direction de traction. Cette direction correspond à un mode d’ouverture et une propagation en mode **I**. Pour les essais de torsion, les directions des fissures sont plus complexes et dépendent de l’ampleur du chargement.

### C.III.2.2. Nature de l’amorçage

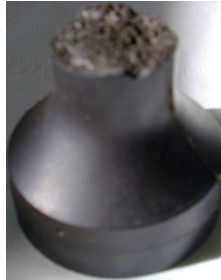
Le choix du critère de durée de vie est important. Dans le cadre de cette étude, le critère considère les fissures en surface qui ont atteint la taille de 1 mm. Il est visuel et basé uniquement sur les fissures apparaissant à la périphérie de l’éprouvette. Il est donc légitime, avant de continuer, de valider le choix de ce critère. Pour cela, regardons l’état de surface d’un diabolo sollicité en fatigue (en traction-compression) après rupture totale de l’éprouvette. La **Figure C.43** montre une cartographie composée d’images, de la surface rompue, grossies grâce à un microscope.



**Figure C.43** – Faciès de rupture d’un diabolo du matériau **BII** sollicité en traction-compression entre 2,5 et 20 mm. Forte rugosité du faciès et présence de cavitations internes dues à la décohésion des inclusions

Le faciès de rupture comporte plusieurs sites d'amorçage de fissures dus à la présence d'inclusions sub-surfaciques. Le faciès de rupture révèle par ailleurs, la présence de sites de cavitation par décohéation autour d'inclusions internes. La nature des inclusions sera présentée (cf. *Figure C.48*). Ces inclusions sont dispersées aléatoirement dans les mélanges.

La *Figure C.43* est une projection sur le plan d'observation de la surface de diabolo totalement rompue sous un autre angle. En effet, la surface de rupture n'est pas plane et présente une forte rugosité *Figure C.44*. Les sites d'amorçage ne sont pas co-planaires.

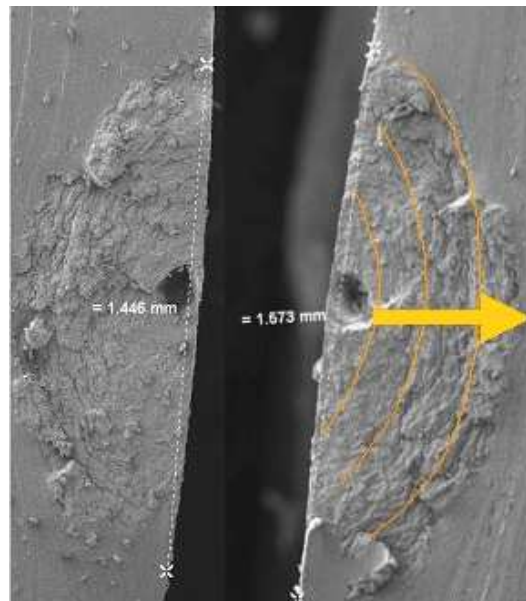


*Figure C.44* – Epreuve diabolique après rupture totale en fatigue – Forte rugosité de surface

Pour visualiser les fissures, nous utilisons un dispositif cylindrique qui permet de prélever une carotte entourant la fissure, ensuite la découpe par le cutter permet la préparation des faciès de rupture pour l'observation. Ce travail de découpe est minutieux pour éviter d'altérer la surface de rupture.

L'observation au MEB des zones d'amorçage permet de localiser le défaut à l'origine de la fissuration. L'aspect des faciès de rupture des deux matériaux est semblable à rapport de charge négatif, nul ou positif. Dans tous les cas, une inclusion sub-surfacique - sous la peau - est systématiquement à l'origine de la fissure.

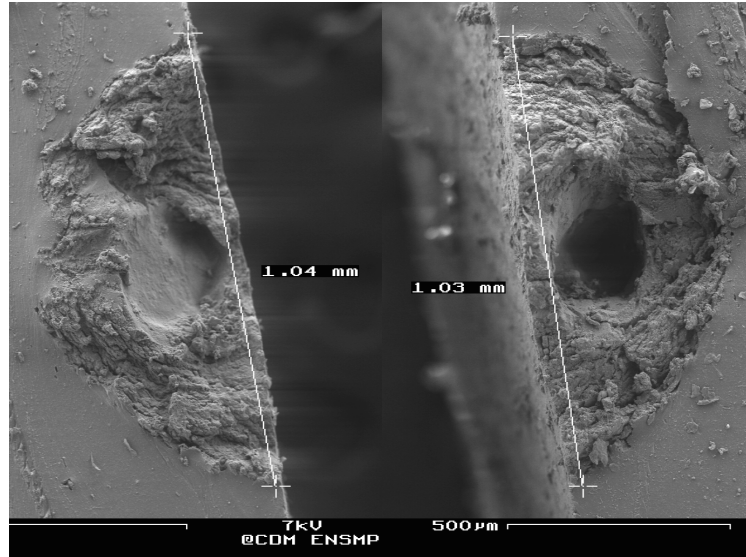
La *Figure C.45* montre les deux faciès « en regard » de fissure principale s'amorçant dans le matériau **BI** (Bidt3, cf. *Tab C.1*) sollicitée entre 0 et 20 mm. L'amorçage de la fissure se fait par décohéation de l'inclusion de la matrice, ensuite des stries ellipsoïdales plus ou moins nettes marquent la propagation de la fissure dans le caoutchouc naturel chargé de silice.



*Figure C.45* – Faciès de rupture « en regard » de la première fissure qui atteint 1 mm dans une épreuve diabolique du matériau **BI** sollicitée en traction cyclique entre 0 et 20 mm. Amorçage par décohéation d'une inclusion provenant du caoutchouc naturel

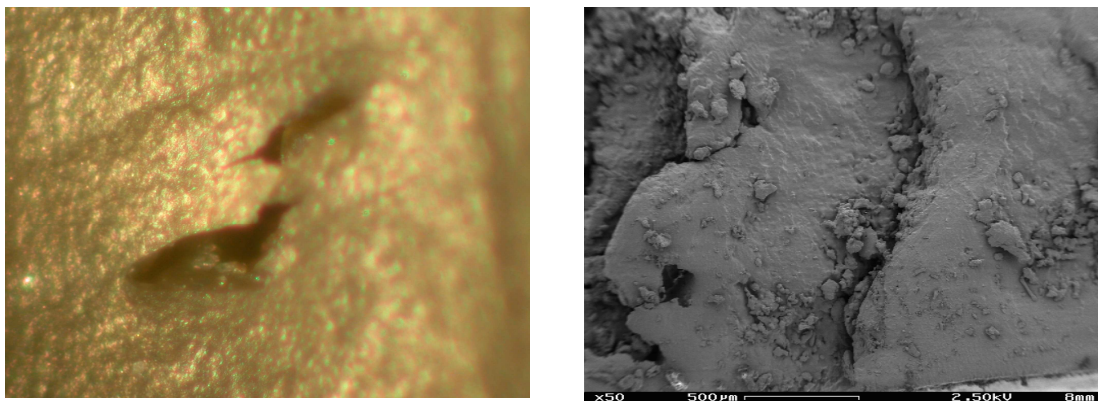


Dans le cas des essais de torsion menés, les observations microscopiques *Figure C.46* effectuées sur les faciès de rupture montrent également un amorçage dû à une inclusion sub-surface. Les stries de propagation sont également présentes mais sont moins prononcées.



*Figure C.46* – Faciès de rupture en regard de la première fissure qui atteint 1 mm dans une éprouvette diabolo du matériau **BI** sollicitée en torsion cyclique entre 0 et 150°  
Amorçage par décohésion d'une inclusion provenant du caoutchouc naturel

Les clichés présentés *Figure C.47* montrent par ailleurs pour un amorçage en torsion que lorsque deux fissures sont proches, l'une de l'autre mais situées dans des plans différents, elles se rejoignent dans un même plan pour ne former qu'une seule fissure.

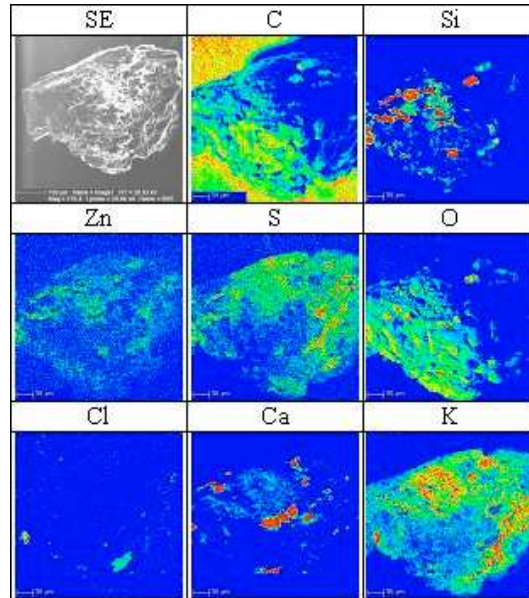


*Figure C.47* – Coalescence de deux fissures à l'origine du changement de plan de propagation sous sollicitation de torsion

Les inclusions responsables de l'amorçage des fissures en fatigue sont de la même nature que celles déjà détectées dans les mélanges (*cf. A.IV.4.3.b*).

A titre d'exemple, nous présentons l'analyse effectuée sur l'inclusion responsable de l'amorçage de fissure dans le diabolo Bidt3 (*cf. Figure C.44*). D'abord, l'inclusion est soigneusement prélevée ensuite elle est analysée à la microsonde de Castaing par spectrométrie à longueur d'onde. L'information obtenue reste qualitative car l'état de surface

de l'inclusion n'est pas plan. Notons également que les concentrations relatives au carbone sont surestimées puisque l'inclusion est métallisée en carbone pour l'analyse. La **Figure C.48** montre les résultats de l'analyse. Ils permettent de retrouver les teneurs en éléments (K, Ca, Cl) semblables à celles détectées lors de l'étude de caractérisation. Les inclusions provenant du caoutchouc naturel (*cf. A.IV.4.3.c*), sont ainsi responsables de l'amorçage des fissures en fatigue.



**Figure C.48** – Cartographies de concentration relative en éléments C, Si, Zn, S, O, Cl, Ca, K.  
Inclusion d'origine minérale provenant du caoutchouc naturel

Ce résultat n'est pas surprenant puisque aucun traitement de surface ne leur est appliqué pour adhérer à l'élastomère. De plus ces inclusions sont de taille inacceptable, et enfin, leur morphologie possède des pointes acérées très nocives favorisant l'apparition des fissures.

En effet, dès la première traction, une décohésion importante est enregistrée autour de ces inclusions, (*cf. B.III.5.2.b*). L'endommagement est visible par la suite sur la peau du diabolo quand la fissure débouche vers l'extérieur après propagation dans les mélanges réticulés sous l'action des efforts internes.

Enfin, l'amorçage de la première fissure qui atteint 1 mm a lieu au niveau du congé du diabolo. Il est dû à la présence d'une inclusion sub-surfacique. Les inclusions sont de taille pouvant atteindre 200  $\mu\text{m}$ . Ainsi, ce qu'on appelle amorçage de fissure est en réalité une propagation de la fissure jusqu'à atteindre 1 mm. Cette propagation a lieu dans le caoutchouc naturel chargé de silice.

Les éprouvettes diabolo étant massives, nous ne pouvons pas considérer un critère basé sur une rupture totale de l'éprouvette. Et ce car,

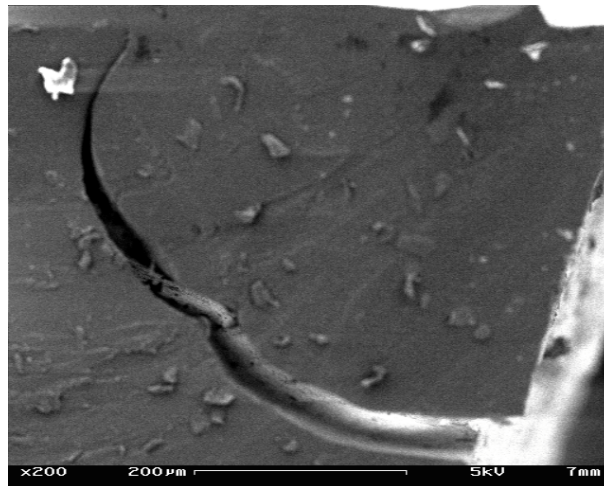
- les temps d'essais seraient trop longs ;
- lors des essais de torsion, les conditions de torsion pure seraient perdues si la fissure se propage à l'intérieur de l'éprouvette. L'axe de rotation se verrait modifié.

Dans ce sens, pour comparer les matériaux **BI** et **BII** en présence d'inclusions, le critère choisi s'avère particulièrement pertinent.

### C.III.3. Propagation des fissures sous sollicitation de fatigue

La résistance à la fissuration des matériaux traduit la bonne tenue en fatigue. Les mécanismes de fissuration sont la clé de la compréhension de l'apport amené par la silice pour améliorer la durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel. Il est important de comprendre de quelle manière les charges de silice participent à la diminution des vitesses de propagation.

Notons qu'un phénomène appelé « *knotty tearing* » est maintenant bien connu dans le cas des élastomères cristallisables de type NR. Il traduit la déviation de la fissure **Figure C.49** de sa direction naturelle (perpendiculaire à la direction de traction) dans une direction de propagation parallèle à la direction de traction. L'anisotropie du comportement induite par l'alignement des chaînes dans la direction de traction est généralement évoquée pour expliquer ce phénomène [Martin-Borret1998] [Saintier2001]. Ce phénomène n'est pas observé pour les élastomères non cristallisables de type SBR par exemple. La cristallisation contribuerait à renforcer le matériau dans la direction de propagation. Le renforcement observé à rapport de charge positif est dû à la présence du *knotty tearing* [Hamed1991] et au cumul de cristallisation en pointe de fissure lié au maintien du matériau sous déformation [Saintier2001].



**Figure C.49** – Illustration du *knotty tearing* obtenu sur le caoutchouc naturel chargé de silice (matériau **BI**)

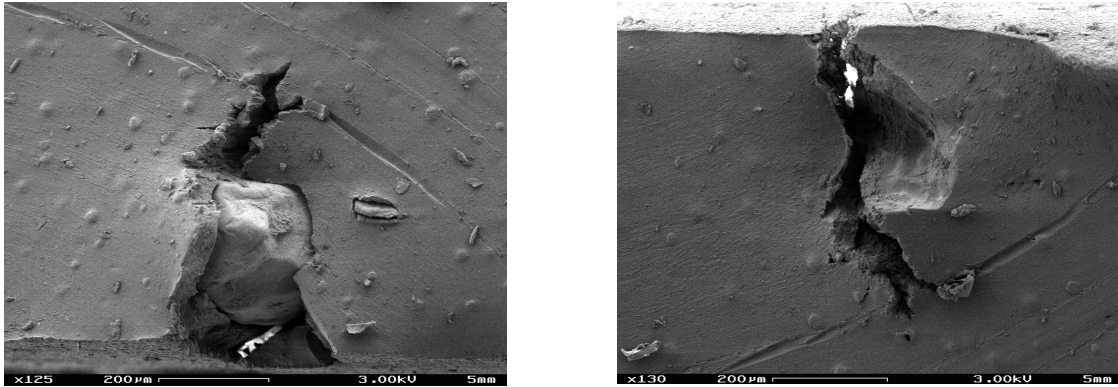
Nous présentons ici les mécanismes rencontrés lors de la propagation des fissures. A travers les différentes observations microscopiques présentées, nous pourrions dresser les processus d'endommagement et de renfort menant à la propagation des fissures. Nous présentons tout d'abord les profils de fissures à rapports de charge positif et négatif. Ensuite, l'observation de la pointe de fissure permettra de proposer un mécanisme de propagation. Enfin, les différents mécanismes d'endommagement en fatigue seront établis après observation « post-fatigue » d'une éprouvette lanière sollicitée en fatigue.

#### C.III.3.1. Observations des profils de fissure

L'observation du profil de fissure est une étape importante pour obtenir des renseignements concernant les mécanismes de propagation. Les clichés qui sont présentés dans ce paragraphe sont obtenus suite à des découpes au cutter réalisés perpendiculairement au front de fissure.

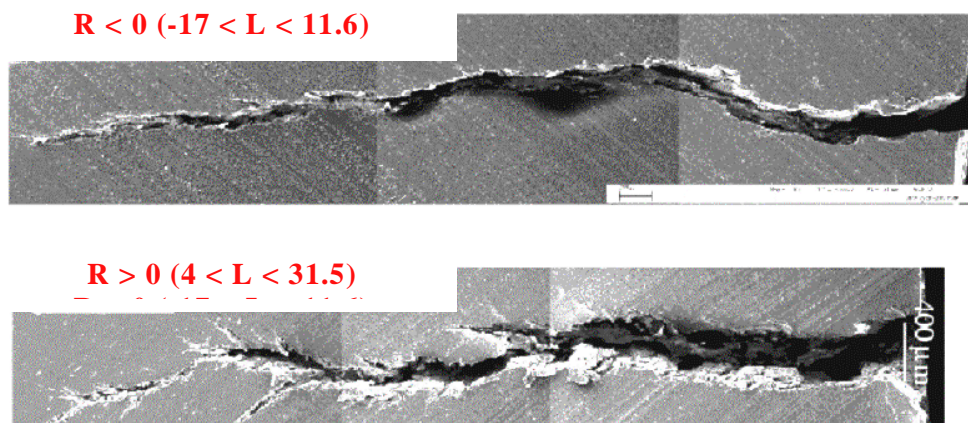


Dans un premier temps, nous présentons **Figure C.50**, le type de propagation obtenu en cas de rapport de charge positif. Nous présentons la fissure survenue dans le diabolo (Bidt4) entre 5 et 20 mm. L'amorçage de la fissure se fait de manière adhésive (rupture à l'interface de l'inclusion / élastomère). Ensuite la propagation présente une multitude de micro fissures dans le sens perpendiculaire à la direction naturelle de propagation (i.e. direction perpendiculaire à la direction de traction).



**Figure C.50** – Propagation de fissure et présence de branchements à rapport de charge positif

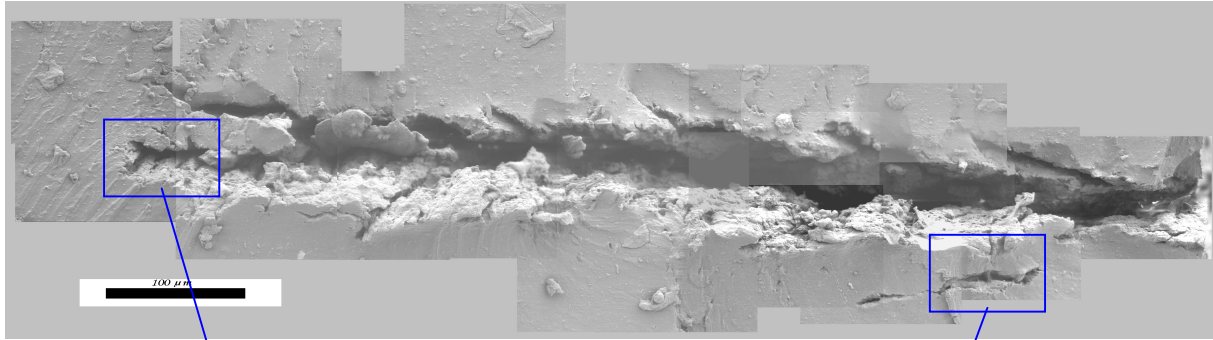
Selon [Hamed1991] et [Saintier2001], ce mode de propagation similaire au *knotty tearing* est caractéristique du mode de sollicitation à rapport de charge positif. En effet, La **Figure C.51** met en évidence, dans le cas du caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone [Saintier2001], un processus de multi-fissuration dans le cas de la propagation à rapport de charge positif. Pour les noirs de carbone, cette multi-fissuration est quasi-inexistante dans le cas de rapport de charge négatif.



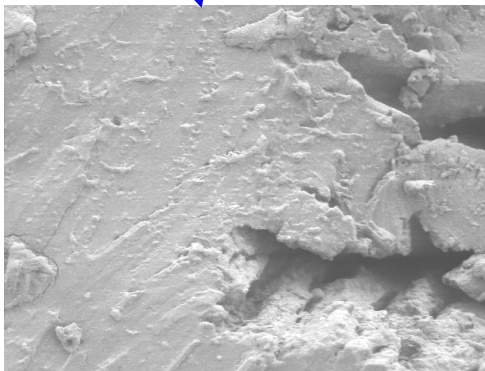
**Figure C.51** – Profils de propagation de fissures dans le caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone à rapport de charge négatif et positif [Saintier2001]

Pour les matériaux de notre étude, cette différence n'est pas observée. Aussi bien à rapport de charge positif, nul ou négatif, la multi-fissuration est présente. En effet, la **Figure C.52.a** représente une cartographie d'images grossies d'une fissure propagée lors d'un essai de fatigue à rapport de charge négatif dans un diabolo du matériau **BII** sollicité entre -7,5 et 22,5 mm (Biidt13). De par et d'autre, il se développe une série de fissures secondaires débouchant à leur tour sur d'autres fissures tertiaires **Figure C.52.b**. Du point de vue fractographique, la multifissuration se traduit par une rugosité très importante des surface de rupture (*cf. Figure C.43, Figure C.44*).

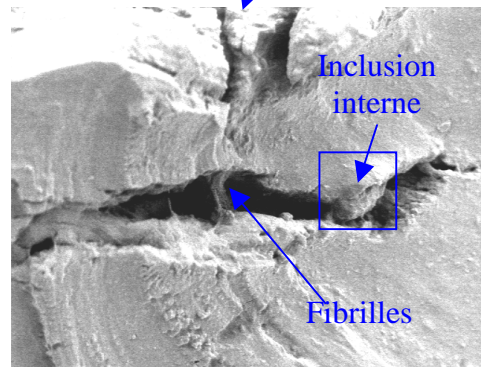




**Figure C.52.a** – Cartographie montrant le processus de multi-fissuration lors de la propagation de fissure dans le caoutchouc naturel chargé de silice – Matériau **BII** sollicité en fatigue à rapport de charge négatif ( $-7,5 < L < 22,5$  mm)



**Figure C.52.b** – Fissures tertiaires

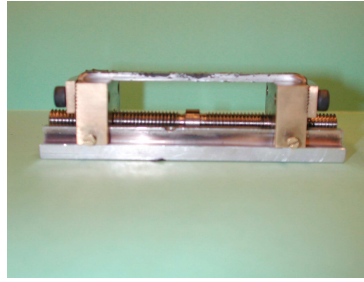


**Figure C.52.c** – Fibrilles

Ces bifurcations de fissures montrent qu'il existe une anisotropie du comportement vis à vis de la propagation de fissure. Il semble que cette anisotropie prend racine dans la naissance d'une phase cristalline en pointe de fissure qui rend l'élastomère (amorphe + cristallin) plus dense et donc plus tenace à traverser. La **figure C.52.c** donne une première indication sur l'existence d'une structure fibrillaire formée lors de la propagation d'une fissure s'amorçant à cause d'une inclusion interne.

### C.III.3.2. Modes d'endommagement

Le chapitre **B.III** présente les modes d'endommagement rencontrés en traction monotone. Pour observer l'endommagement en fatigue, nous avons sollicité une éprouvette de type lanière en fatigue jusqu'à endommagement de sa surface. Ensuite grâce au dispositif **Figure C.53**, nous l'avons mise sous tension (à une déformation inférieure à la déformation maximale de l'essai de fatigue pour ne pas introduire d'endommagement supplémentaire) et nous l'avons ensuite observée au microscope électronique à effet de champ Gemini.



**Figure C.53** – Dispositif de traction utilisé pour le GEMINI

On remarquera que par sa conception, ce dispositif dispose d'une hauteur de 25 mm tolérée pour l'introduction dans le microscope. Il permet une déformation de l'échantillon de 160%. La forme des mors ne gêne en rien le positionnement du détecteur des rayons X qui nous permet l'analyse microstructurale. La possibilité d'atteindre l'éprouvette avec les rayons X constitue une contrainte importante dans le cahier de charges de conception de ce dispositif.

Le cliché **Figure C.52** présente l'état de surface fortement endommagée de l'éprouvette. Des cavités se créent autour d'inclusions et les fibrilles apparaissent.



**Figure C.53** – Coalescence des cavitations perpendiculairement au sens de traction

En balayant la totalité de l'éprouvette, nous avons pu établir l'existence du phénomène de cavitation déjà observé sur une éprouvette sollicitée en traction monotone. Nous effectuons une analyse fractographique de la surface de la lanière accompagnée à chaque fois par une analyse microstructurale à dispersion d'énergie (EDS) pour identifier les particules à l'origine de la cavitation. Lors de ce travail, nous avons pu relever deux principaux modes d'endommagement liés principalement à l'échelle d'observation.

#### Model 1 : endommagement par décohesion

L'inclusion se désolidarise de la gomme, la décohesion est située au pôle de l'inclusion **Figure C.55.a**. Ce mode d'endommagement concerne des agglomérats d'une taille supérieure à 10 µm. Une micro-analyse par la spectrométrie à dispersion d'énergie est effectuée par des pointés sur différents points de l'agglomérat. Elle indique une composition similaire à la gomme environnante. Ceci met en évidence d'une part, l'existence d'un agglomérat de type (Si-Pl-Si) (*cf. B.I.1.3*), et d'autre part, illustre l'endommagement survenu autour de ce type d'agglomérats.

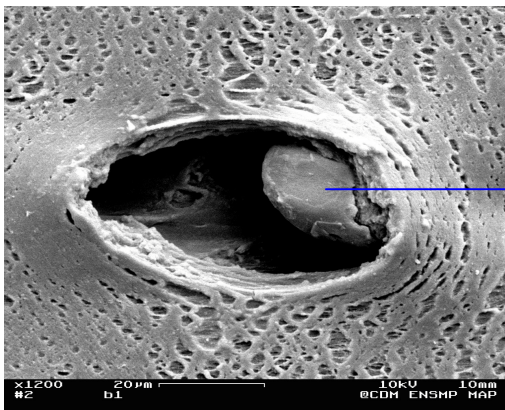


Figure C.55.a – Décohésion de l'inclusion

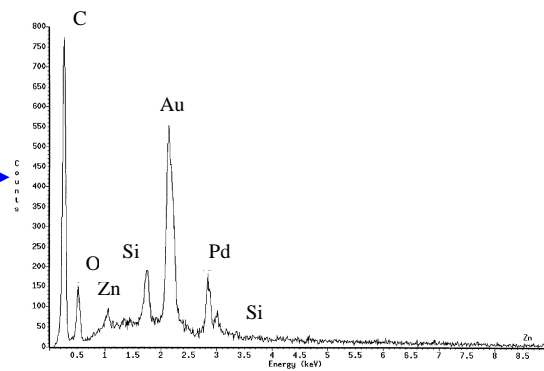


Figure C.55.b – Spectre obtenu par analyse EDS

Nous observons par ailleurs un mode d'endommagement singulier autour d'un agglomérat composé de gomme et de charge (Si-Pi-Si) *Figure C.56*. La propagation se fait aux deux pôles de l'inclusion dans le sens de la traction. Une bande d'élastomère divise la cavité en deux, cette zone doit avoir un état de contrainte relaxée et tarde à se fissurer. Il est possible que ce mode d'endommagement soit en fait, le stade préliminaire au mode d'endommagement observé *Figure C.55.a*.

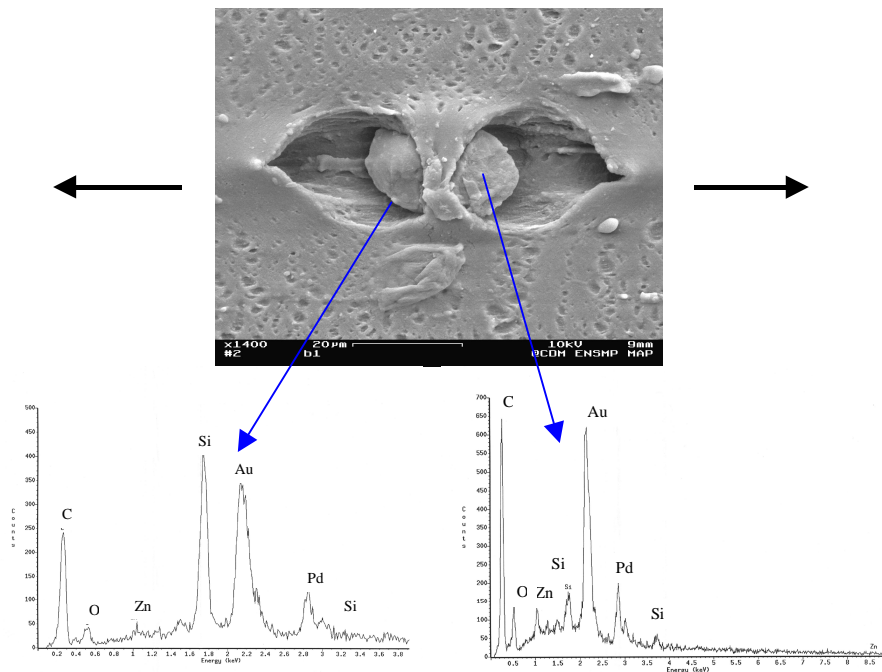
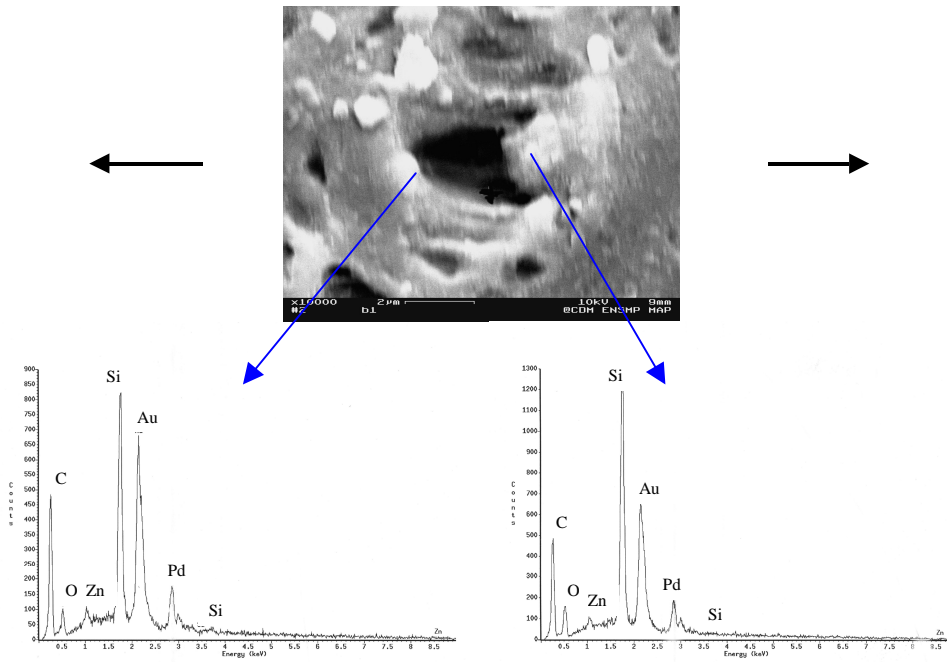


Figure C.56 – Endommagement par rupture d'une agglomérat de silice

### Mode 2 : rupture de l'agglomérat de silice

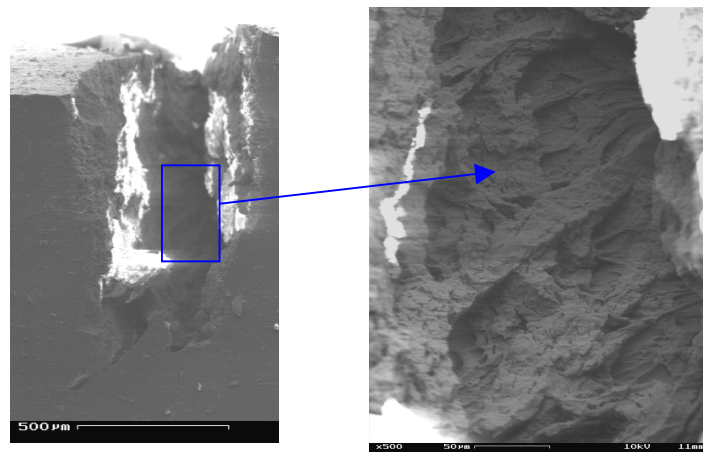
Un autre mode d'endommagement est observé *Figure C.57* à une échelle plus petite inférieure à  $5\ \mu\text{m}$ . la micro-analyse est réalisée des deux côtés de la cavitation, elle révèle la présence de charges de silice, ceci laisse supposer la rupture d'un agglomérat de silice à l'origine de la cavitation.



**Figure C.57** – Endommagement par rupture d'une agglomérat de silice

### C.III.3.3. Mécanisme de propagation de fissure

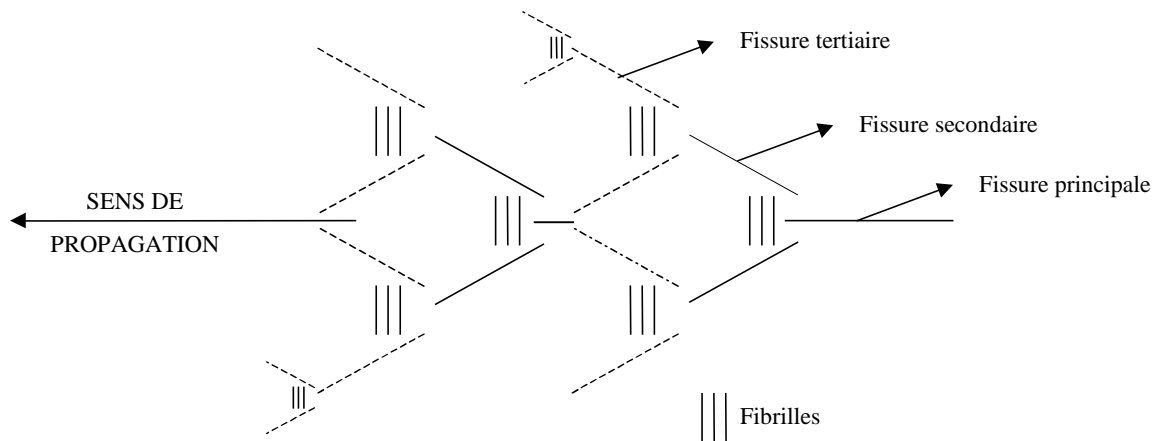
Maintenant, nous proposons d'observer la pointe de fissure à l'état déformé. Au cours d'une focalisation dans la zone de la pointe de fissure, on voit apparaître une structure fibrillaire **Figure C.58**. Les fibrilles peuvent atteindre la taille de 20  $\mu\text{m}$ . L'origine des fibrilles peut être associée à la cavitation observée ci-dessus qui mène à l'amplification de la déformation locale dépassant ainsi en pointe de fissure le seuil de cristallisation.



**Figure C.58** – Mise en évidence de la présence de fibrilles en pointe de fissure

Le mécanisme qui peut être proposé **Figure C.59** pour décrire la propagation des fissures en présence de bifurcations est donc associé à cette notion de fibrilles et à celle de l'anisotropie du comportement induite par leur formation. La fissure principale dévie de la direction perpendiculaire à la direction de traction à cause de la présence d'une phase dense comportant des fibrilles, deux fissures secondaires se créent. Ensuite, Il se produit le même phénomène

qui se traduit par l'apparition de fissures tertiaires qui se rejoignent pour faire croître la fissure perpendiculairement à la direction de traction.



**Figure C.59** – Mécanisme de propagation de fissure

Ce mécanisme de bifurcation traduit la capacité de la silice à aider à la création, sous déformation, de structures microscopiques fibrillaires qui agissent en retardant la propagation des fissures, pour renforcer les matériaux en fatigue en augmentant leur durée de vie.

Ce mécanisme de renfort est présent dans le caoutchouc naturel chargé de silice quel que soit le rapport de charge imposé. Ce n'est pas le cas pour le matériau renforcé de noirs de carbone pour lequel ce processus n'apparaît que lorsqu'il y a cumul de cristallisation à rapport de charge positif, pour ce matériau, la compression semble effacer l'anisotropie induite lors de la phase de traction [Saintier2001]. Deux explications peuvent être avancées :

- le matériau étudié par [Saintier2001] est chargé seulement de 23 phr de noirs de carbone alors que les matériaux **BI** et **BII** comportent 50 phr de silice. La quantité de silice incorporée mène à une amplification des déformations locales.
- Le cumul de cristallisation doit être lié à l'état de déformation moyenne du cycle de fatigue plus qu'il ne le serait au rapport de charge. Nous avons montré (*cf. B.II.4.3.X*) que l'indice de cristallisation augmente pendant l'adoucissement des contraintes lors d'un essai de relaxation. Ce même cumul de cristallisation peut être présent lors d'un essai de fatigue ayant pour déformation moyenne la déformation imposée lors de l'essai de relaxation. Si l'essai de fatigue présente une déformation moyenne négative, il serait difficile d'augmenter le taux de phase cristalline dans le matériau. C'est le cas de l'essai de [Saintier2001] à  $R < 0$  ( $-17 < L < 11,6$  mm). Malheureusement, nous n'avons pas réalisé des essais de fatigue à déformation moyenne imposée négative car la capacité de la machine de fatigue ne nous permet pas d'aller à des niveaux de compression importants. En effet, la quantité (*phr*) introduite augmente considérablement les efforts à fournir pour solliciter les matériaux.



### C.III.4. Orientations des fissures

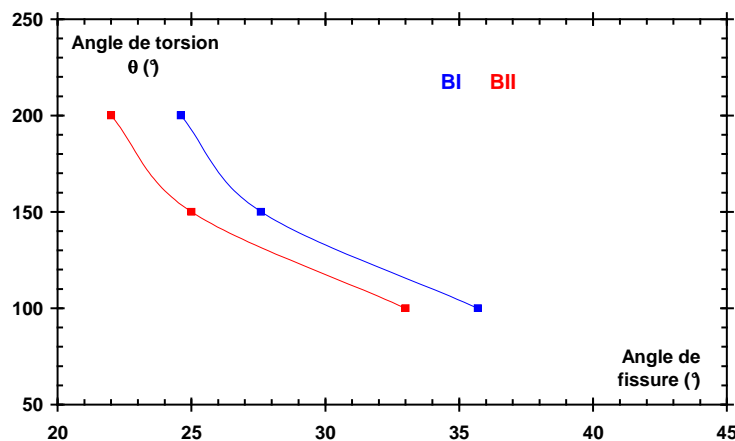
Suivant la nature du chargement appliqué, l'orientation des fissures change. La compréhension des phénomènes d'endommagement nous a amenés à nous intéresser à l'orientation des fissures pour identifier le mode de fissuration, ainsi que les interactions possibles entre les phases du chargement.

Tout d'abord, sous un chargement de traction-compression, les fissures sont généralement perpendiculaires à la direction de traction (cf. *Figure C.42*) nous indiquant que le mode **I** est prépondérant pour ce type de propagation des fissures.

L'angle de fissure étant, comme le montre la *Figure C.62*, l'angle entre la normale au plan de la fissure et l'axe du diabololo. Il correspond géométriquement à l'angle que forme le plan de la fissure avec l'horizontale.

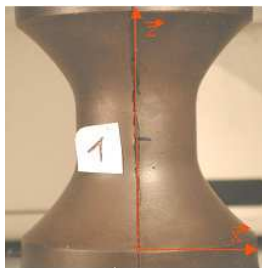
Concernant les essais de torsion, les angles des fissures diffèrent de l'angle  $45^\circ$  (angle de fissuration des matériaux métalliques par exemple.). Cette différence est attribuée aux grandes déformations conduisant à des rotations matérielles et du repère de contraintes principales.

Les orientations des fissures dans les diabolos soumis à un chargement de fatigue en torsion peuvent être distinguées en deux cas. Le premier concerne le chargement répété ( $0^\circ ; +\theta_{\max}$ ). l'angle de fissure dépend de la position de l'angle  $+\theta_{\max}$ . La courbe *Figure C.60* traduit les orientations mesurées pour les matériaux **BI** et **BII** en fonction de l'angle maximal de torsion imposé. Notons que l'angle de fissure tend vers l'angle  $45^\circ$  quand on tend vers les « petites déformations ».

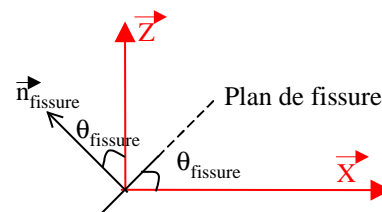


*Figure C.60* – Mécanisme de propagation de fissure

Le deuxième cas du chargement alterné ( $-\theta_{\min} ; +\theta_{\max}$ ) présente un angle de fissuration généralement nul. L'exemple illustré *Figure C.61* est celui du matériau **BI** soumis à un chargement ( $-100^\circ ; +100^\circ$ ).



*Figure C.61* – Angle de fissure nul dans le cas de la torsion alternée

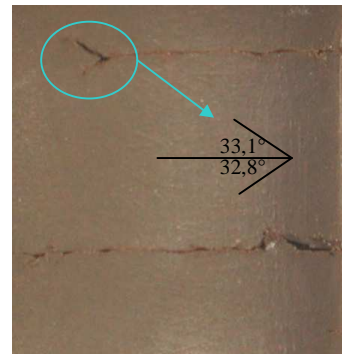


*Figure C.62* – Schématisation de l'angle de fissure dans le repère du diabololo

Par ailleurs, l'observation des faciès de rupture a permis de montrer, dans le cas de la torsion alternée, l'apparition de deux fissures à deux endroits différents **Figure C.63**. En effet, la première fissure correspond à la première séquence du chargement ( $0^\circ$  ;  $+\theta_{\max}$ ) et la seconde fissure à la seconde séquence du chargement ( $-\theta_{\min}$  ;  $0^\circ$ ). Ceci laisse penser que si deux fissures se produisent au même endroit, elles mènent à une propagation perpendiculaire à l'axe de torsion comme celle montrée **Figure C.61**. Cet aspect nous a conduit à laisser propager la fissure au delà du millimètre (critère d'amorçage) pour comprendre l'interaction des deux fissures liées aux deux séquences de chargement. En effet, La **Figure C.64** montre les deux fissures initiales à un stade avancé de la propagation. Les fissures initiales semblent ainsi être ouvertes par les deux séquences du chargement alterné menant à une propagation en dents de scie.



**Figure C.63** – Deux directions indépendantes de fissuration correspondant aux deux position extrêmes du chargement alterné.  
Chargement ( $-100^\circ$ ,  $100^\circ$ ), matériau **BII**



**Figure C.64** – Propagation en dents de scie menant à une propagation horizontale montrant la participation des deux séquences du chargement dans l'avancée de la fissure.  
Chargement ( $-100^\circ$ ,  $100^\circ$ ), matériau **BII**

### C.III.5. Conclusion

*L'étude des mécanismes d'endommagement est effectuée à travers les observations macroscopiques et microscopiques des faciès de rupture. Ce travail a permis d'établir les conclusions suivantes :*

- *le lieu d'amorçage des fissures dans l'éprouvette diabolo se situe au niveau du congé, là où les contraintes sont élevées ;*
- *l'amorçage des fissures est sub-surfacique. Il est dû à la décohésion des inclusions issues du caoutchouc naturel. L'amorçage se produit probablement dès les premiers cycles du chargement. Pour atteindre un millimètre (critère de durée de vie), une propagation circulaire autour de ces inclusions a lieu dans la gomme chargée ;*
- *quel que soit le mode de sollicitation, le faciès de rupture est rugueux, ceci montre que les charges de silice agissent dans le renfort des matériaux en fatigue. Cette propagation stable est caractérisée par la présence de bifurcations ou « knotty tearing » similaires au type de propagation se produisant sous sollicitation monotone ;*
- *un mécanisme de propagation est ensuite proposé, il est basé sur des observations microscopiques des modes d'endommagement. Deux modes principaux ont été décelés : le*

*premier concerne la décohésion d'agglomérats de SI-PI-SI, le second est celui de la rupture de l'agglomérat de silice. La décohésion favorise la naissance de cavités au sein des matériaux menant à l'augmentation de la déformation locale. Ainsi, autour de ces cavités, apparaissent des fibrilles vraisemblablement responsables du renfort des matériaux en fatigue.*

- *les bifurcations, signes de la présence d'un renfort, sont détectées même pour les essais à rapport de charge négatif. Ce n'est pas le cas pour un caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone pour lequel les bifurcations ne sont présentes qu'à rapport de charge positif. Nous sommes tentés d'avancer que la silice renforce mieux le caoutchouc naturel à rapport de charge négatif. Toutefois, ce propos doit être atténué puisque le taux de silice incorporé (50 phr) reste grand par rapport au taux de noirs de carbone (23 phr) incorporé dans le matériau de comparaison. Enfin, l'effet du cumul de cristallisation, habituellement cité pour être responsable du renfort en fatigue, ne doit pas être limité au cas du rapport de charge positif, il doit avoir également lieu dans le cas des essais à rapport de charge négatif pour lesquels la déformation moyenne demeure positive ;*
- *l'observation de l'orientation des fissures pour les essais de torsion alternée indique enfin que deux fissures coopèrent pour mener à une propagation principale en dents de scie.*



---

## C.IV. MODELISATION DU COMPORTEMENT

---

*Ce chapitre décrit la modélisation du comportement du caoutchouc naturel renforcé de silice. La partie B détaille les différents essais mécaniques qui ont permis de conclure que le comportement du caoutchouc naturel chargé de silice fait intervenir l'hyperélasticité, la viscoélasticité, la cristallisation et l'endommagement.*

*La caractérisation du comportement en fatigue issue des observations (Chapitre C.II) nous conduit à considérer seulement le comportement hyperélastique pour décrire une courbe de comportement de fatigue. Ainsi, ce chapitre présente l'approche hyperélastique adoptée et illustre les résultats d'optimisation de la loi de comportement.*

*Pour cela, nous présentons tout d'abord, les bases du calcul en grandes déformations. Ensuite, sur une lanière sollicitée en traction monotone, nous présentons les identifications effectuées à travers différentes optimisations des coefficients de loi de comportement. Ceci a pour objectif de se familiariser avec l'identification du modèle et d'en réduire les coefficients pour permettre une optimisation rapide d'une loi unique de fatigue sur des éprouvettes plus complexes « Diabolos » sollicitées en fatigue (cf. C.V.2)*

### Sommaire

---

<b>C.IV. MODÉLISATION DU COMPORTEMENT .....</b>	<b>168</b>
C.IV.1. Formalisme des grandes déformations .....	169
C.IV.2. Potentiels de déformation hyperélastiques .....	170
C.IV.2.1. Théorie statistique macromoléculaire .....	170
C.IV.3. Description de l'approche hyperélastique .....	174
C.IV.4. Procédure d'optimisation .....	175
C.IV.5. Sensibilité des paramètres du potentiel de Rivlin.....	177
C.IV.6. Conclusion.....	178

---

### C.IV.1. Formalisme des grandes déformations

Le formalisme utilisé pour le calcul des grandes déformations est largement décrit dans la littérature [André1998] [Diani1999] [Saintier2001] [Robisson2000]. [Sidoroff1982] décrit dans son cours sur les grandes transformations les différentes configurations à adopter, il établit ensuite l'écriture des différents tenseurs de déformations et de contraintes ainsi que le bilan d'énergie associé.

L'application linéaire tangente définit la transformation d'un vecteur matériel infinitésimal. Elle est exprimée par le tenseur gradient de la transformation  $\underline{\underline{F}}$ . Ce tenseur permet d'exprimer la transformation d'un vecteur matériel, d'un élément de surface et d'un élément de volume.

$$\begin{aligned} d\underline{x}_0 &\rightarrow d\underline{x}_t = \underline{\underline{F}}.d\underline{x}_0 \\ \underline{n}_0.dS_0 &\rightarrow \underline{n}_t.dS_t = J\underline{\underline{F}}^{-T}.\underline{n}_0.dS_0 && \text{avec } J = \det \underline{\underline{F}} \\ dV_0 &\rightarrow dV_t = JdV_0 \end{aligned}$$

Il faut retenir que la plus grande difficulté dans l'écriture des lois de comportement en transformations finies provient de la non superposition de la configuration de référence avec la configuration de travail. Trois configurations peuvent être utilisées pour la description des lois de comportement : la configuration initiale (lagrangienne), la configuration mixte et la configuration actuelle (eulerienne). Le tableau **Tab C.5** décrit brièvement les variables couramment utilisées selon une configuration adoptée :

	Configuration lagrangienne	Configuration mixte	Configuration eulerienne
Déformation	$\underline{\underline{E}} = \frac{1}{2} (\underline{\underline{F}}_t - \underline{\underline{F}}_t.I)$	$d\underline{x} = \underline{\underline{F}} d\underline{X}$	$A = \frac{1}{2} (I - (\underline{\underline{F}} \underline{\underline{F}}_t^{-1}) - I)$
Contrainte	$df_0 = \underline{\underline{S}} . \underline{n} dS_0$	$df = \underline{\underline{K}} . \underline{n} . dS_0$	$df = \underline{\underline{T}} . \underline{n} dS$

**Tab C.5** – Rappel des notations utilisées pour la description des tenseurs de déformation et de contraintes en grandes déformations.

Avec :

$\underline{\underline{E}}$  : tenseur de Green lagrange,

$\underline{\underline{S}}$  : tenseur de Piola kirchoff 2,

$\underline{\underline{F}}$  : tenseur gradient de transformation,

$\underline{\underline{K}}$  : tenseur de Piola Kirchoff 1,

$\underline{\underline{T}}$  : tenseur de Cauchy

Nous utiliserons dans les simulations le tenseur  $\underline{\underline{F}}$  pour définir les déformations et le tenseur des contraintes de Piola Kirchoff 1  $\underline{\underline{K}}$ .

La loi de comportement est une fonctionnelle de réponse  $\mathfrak{S}$  qui relie les contraintes aux déformations subies par le matériau en tout point du solide et quel que soit l'instant t considéré :

$$\Pi ( t ) = \mathfrak{S} ( F ( \tau ) ) \quad (\text{éq. C.1})$$

Les lois de comportement doivent satisfaire le principe d'indifférence matérielle ou d'objectivité (invariance dans tout changement de référentiel). Elles doivent être exprimées en

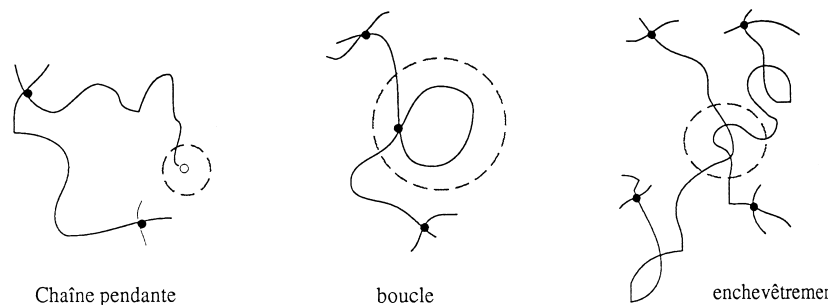
fonction de variables objectives et duales. L'écriture en variables lagrangiennes est objective, c'est celle qui est choisie.

## C.IV.2. Potentiels de déformation hyperélastiques

Deux approches sont généralement utilisées pour décrire le comportement des élastomères, la première est l'approche statistique basée sur des considérations microscopiques, la deuxième est phénoménologique traduisant les résultats expérimentaux macroscopiques.

### C.IV.2.1. Théorie statistique macromoléculaire

L'origine de l'élasticité caoutchoutique a déjà été évoquée (*cf. A.I.5*) : l'élasticité est entropique. La grande déformabilité des élastomères est assurée par l'existence des très longues chaînes macromoléculaires et la réversibilité des transformations provient de la structure tridimensionnelle du réseau contenant les liaisons pontales entre ces chaînes obtenues par vulcanisation. Le réseau est formé de chaînes délimitées par deux jonctions successives sur une chaîne macromoléculaire. Le réseau est parfait si le nombre de chaînes se rencontrant par jonctions est supérieur à deux et en l'absence des défauts d'élaboration : chaîne pendante, boucle, enchevêtrement *Figure C.65*.



*Figure C.65* – Schématisation de défauts présents dans un réseau de chaînes macromoléculaires

La théorie macromoléculaire s'applique au réseau parfait, les irrégularités (telles que chaînes de longueurs différentes, charges renforçantes, cristallisation due au chargement) ne sont pas prises en compte. Cette théorie reste loin de la réalité, mais elle permet de construire des modèles simples.

Les auteurs se sont intéressés à l'élaboration de modèles se basant sur la statistique du réseau reliant la déformation macroscopique aux déformations des chaînes.

#### C.IV.2.1.a Entropie d'une chaîne

Une chaîne est représentée par  $N$  segments de longueur identique  $l$  [Tréloar1944]. Le vecteur  $\underline{r}$  qui relie les deux extrémités d'une chaîne  $OM = \underline{r}$  est appelé vecteur bout à bout, ce vecteur à l'état initial de la chaîne est statistiquement égale à :

$$\underline{r}_0 = \sqrt{N}l \quad (\text{éq. C.2})$$

L'entropie est statistiquement évaluée par [Mayer1934] :

$$s = k \ln(\Omega) \quad (\text{éq. C.3})$$

$k$  : la constante de Boltzmann égale à  $8,31 \text{ J / mol.K}$

$\Omega$  : le nombre d'états quantiques possibles de la chaîne. Il exprime la probabilité  $p(x,y,z)dxdydz$  de présence de l'extrémité de la chaîne  $M$  dans le voisinage d'un point  $P(x,y,z)$  dans un élément de volume  $dxdydz$ .

L'entropie de la chaîne s'écrit alors :

$$s = k \ln \{ p(x, y, z) dxdydz \} \quad (\text{éq. C.4})$$

Cette densité de probabilité peut obéir à une statistique gaussienne :

$$p(r) = c \cdot \exp\left(-\frac{3r^2}{2r_0^2}\right), \quad c = \text{constante} \quad (\text{éq. C.5})$$

En substituant cette relation dans (éq. C.4), l'entropie d'une chaîne gaussienne est obtenue :

$$s_{\text{gauss}}(r) = s(0) - \frac{3kr^2}{2r_0^2} \quad (\text{éq. C.6})$$

L'entropie gaussienne ne permet pas de prendre en compte les chaînes étirées.

[James1943] a envisagé une autre distribution de probabilité, déterminée comme étant la plus probable des angles entre les segments d'une chaîne de vecteur de longueur de chaîne déformé  $\underline{r}$ , elle permet de prendre en compte l'extensibilité limite des chaînes.

$$\ln(p(r)) = N \left[ \frac{r}{NI} \beta + \ln\left(\frac{\beta}{\sinh \beta}\right) \right] \quad (\text{éq. C.7})$$

avec :  $\beta = \lambda^{-1} \left( \frac{r}{NI} \right)$  et la fonction de Langevin :  $\lambda(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$

Sous cette forme, l'entropie au sens de Langevin est donnée par :

$$s_{\text{lang}}(r) = s(0) - Nk \left[ \frac{r}{NI} \beta + \ln\left(\frac{\beta}{\sinh \beta}\right) \right] \quad (\text{éq. C.8})$$

Les deux entropies dépendent de  $r$  dans la configuration déformée qui traduit l'état de déformation de la microstructure du réseau.

#### C.IV.2.1.b Théorie du réseau

Le réseau de chaînes, constitué à partir d'une densité volumique  $v$  de chaînes (élastiquement actives), est soumis à une déformation macroscopique homogène. L'entropie du réseau par unité de volume est la somme sur l'ensemble des chaînes des variations de chacune d'entre elles :

$$\Delta S = \sum_v (\Delta s) \quad (\text{éq. C.9})$$

[Tréloar1944] et [Flory1953] supposent les transformations microscopiques affines, caractérisées par le tenseur gradient de déformation  $\underline{F}$ . C'est à dire :  $\underline{r} = \underline{F} r_0$

Le tenseur de dilatations est défini par :  $\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{F}}^T \cdot \underline{\underline{F}}$  On peut introduire les dilatations principales  $\lambda_i$  racines des valeurs propres de  $\underline{\underline{C}}$ .

### C.IV.2.1.c Densité d'énergie

La densité d'énergie est définie à partir de la variation de l'entropie, l'énergie interne étant négligée :

$$W = -T \Delta S \quad (\text{éq. C.10})$$

[Flory1953] utilise l'approche gaussienne sous l'hypothèse d'isotropie et de la déformation homogène (modèle de Voigt) pour proposer l'expression de la densité d'énergie en fonction des élongations principales :

$$W_g = \frac{\nu kT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = \frac{\nu kT}{2} (I_1 - 3) \quad (\text{éq. C.11})$$

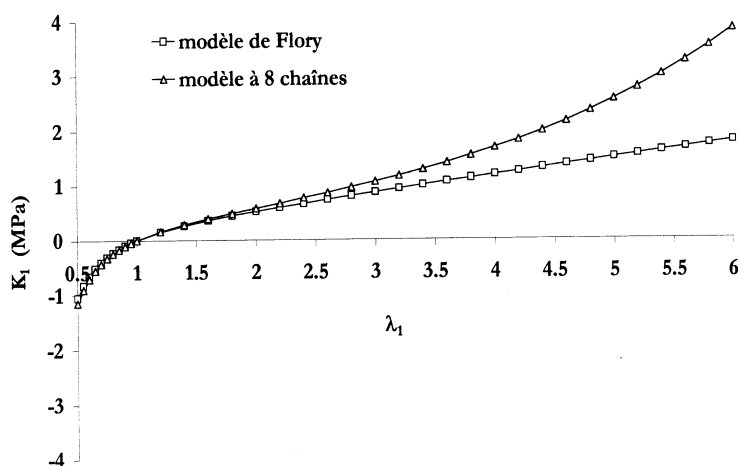
Cette énergie est nommée néo-hookienne,  $\nu kT$  est le module de cisaillement du matériau, un module directement proportionnel à la température.  $\nu$  étant le nombre de chaînes par unité de volume.

[Arruda1993] décrit un modèle à huit chaînes en se basant sur la statistique introduite par [James1943] :

$$W_{8ch} = \nu kT \left[ \frac{1}{2} (I_1 - 3) + \frac{1}{20N} (I_1^2 - 9) + \frac{11}{1050N^2} (I_1^3 - 27) + \frac{19}{7000N^3} (I_1^4 - 81) + \frac{519}{673750N^4} (I_1^5 - 243) \right] \quad (\text{éq. C.12})$$

Ces deux énergies dépendent seulement du premier invariant  $I_1$ .

La comparaison entre les résultats obtenus de ces deux modèles montre que le modèle à huit chaînes apparaît plus intéressant **Figure C.66** pour des grandes élongations. Ce dernier simule mieux le raidissement de la contrainte aux grandes déformations.



**Figure C.66** – Comparaison entre le modèle de Flory et le modèle à 8 chaînes effectuée par [Robisson2000]

### C.IV.2.2. Approche phénoménologique

[Mooney1940] introduit un potentiel qui dépend des deux premiers invariants du tenseur de Cauchy Green droit  $\underline{C}$  :

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \quad (\text{éq. C.13})$$

$C_1, C_2$  sont à déterminer à partir des essais de traction.

Le modèle de Rivlin généralisé se base sur un développement en série de Taylor du potentiel de Mooney :

$$W = \sum_{i+j=n}^n [C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j] \quad (\text{éq. C.14})$$

[Ogden1972] propose un autre modèle qui fait intervenir des puissances sur les dilatations principales :

$$W = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\alpha_i} \left( \lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3 \right) \quad (\text{éq. C.15})$$

#### C.IV.2.2.a Cas incompressible

Le caoutchouc est généralement considéré incompressible puisque sous une contrainte hydrostatique, on ne note pas de déformations conséquentes. Pour prendre en compte cette particularité dans la loi de comportement, il faut lui ajouter une contrainte indéterminée ne travaillant pas dans tout mouvement compatible avec la liaison.

$$\underline{\Pi}(t) = \int_{\tau \leq t} (\underline{F}(\tau)) + \underline{\Pi}_0 \quad \text{avec} \quad \underline{\Pi}_0 : \underline{D} \equiv 0 \quad (\text{éq. C.16})$$

avec :  $\underline{D}$ , la partie symétrique du tenseur vitesse de déformation.

Sous une transformation iso-volume ( $\det F = J = 1$ ), on démontre que  $\underline{\Pi}_0$  est de la forme  $-p \underline{I}$   $\underline{I}$  étant le tenseur unité et  $p$  agit comme un multiplicateur de Lagrange.

#### C.IV.2.2.b Cas compressible

La loi doit faire intervenir, dans ce cas, le troisième invariant qui est différent de 1. Nous citons trois expressions du potentiel :

##### Potentiel de Mooney:

$$W = m_1(I_1 - 3) + m_2(I_2 - 3) + \frac{1}{2} m_3 (m_1 + m_2)(I_3 - 1) \quad (\text{éq. C.17})$$

avec :  $m_1, m_2, m_3$  paramètres à optimiser.

##### Potentiel d'Ogden

$$W = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\alpha_i} \left[ \lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3 + \frac{1}{\beta_i} \left( J^{-\alpha_i \beta_i} - 1 \right) \right] \quad (\text{éq. C.18})$$

$J = \sqrt{I_3}$  , cette loi permet de simuler la rigidification du comportement lors d'un essai de compression hydrostatique,  $\mu_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  sont des paramètres à identifier.

### Potentiel de Rivlin

$$W = \sum_{i+j=n}^n [C_{ij} (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j] + \sum_{i=1}^n \frac{1}{D_i} (J - 1)^{2i} \quad (\text{éq. C.19})$$

### C.IV.3. Description de l'approche hyperélastique

La modélisation que nous avons choisie pour les matériaux de l'étude est basée sur une approche phénoménologique utilisant le potentiel de Rivlin généralisé.

La densité d'énergie de déformation est exprimée en fonction des trois invariants  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ , du tenseur de Cauchy Green droit  $\underline{\underline{C}}$  :

$$W = \sum_i \sum_j \sum_k C_{ijk} (I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j \cdot (I_3 - 1)^k \quad (\text{éq. C.20})$$

Les trois invariants  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  s'écrivent en fonction des valeurs principales du tenseur de gradient de déformation  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ . par :

$$\begin{aligned} I_1 &= \text{tr}(\underline{\underline{C}}) = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \frac{1}{2} \left[ (\text{tr}(\underline{\underline{C}}))^2 - \text{tr}(\underline{\underline{C}}^2) \right] = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 \\ I_3 &= \det(\underline{\underline{C}}) = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \quad (\text{éq. C.21})$$

Le second tenseur de Piola Kirchoff est obtenu par dérivation de la densité d'énergie de déformation et peut être écrit en fonction des trois invariants du tenseur droit de Cauchy Green:

$$\underline{\underline{S}} = 2 \frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{C}}} = 2 \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \underline{\underline{C}}} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \underline{\underline{C}}} + \frac{\partial W}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial \underline{\underline{C}}} \right) \quad (\text{éq. C.22})$$

avec :

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_1}{\partial \underline{\underline{C}}} &= \underline{\underline{I}} \\ \frac{\partial I_2}{\partial \underline{\underline{C}}} &= I_1 \underline{\underline{I}} - \underline{\underline{C}} \\ \frac{\partial I_3}{\partial \underline{\underline{C}}} &= I_3 \underline{\underline{C}}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{éq. C.23})$$

Ainsi le second tenseur de Piola Kirchoff s'exprime comme suit :

$$\underline{\underline{S}} = 2 \frac{\partial W}{\partial \underline{\underline{C}}} = 2 \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\partial W}{\partial I_2} I_1 \right) \underline{\underline{I}} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \underline{\underline{C}} + 2 \frac{\partial W}{\partial I_3} I_3 \underline{\underline{C}}^{-1} \quad (\text{éq. C.24})$$

Les matériaux de l'étude sont supposés être incompressibles  $I_3 = 1$  et la dérivée partielle  $\frac{\partial W}{\partial I_3}$  n'est pas définie. La contrainte est ainsi définie à une pression hydrostatique  $(p+p_0)$  près :

$$\underline{\underline{S}} = 2 \left[ \frac{\partial W}{\partial I_1} \underline{\underline{I}} + \frac{\partial W}{\partial I_1} (I_1 \underline{\underline{I}} - \underline{\underline{C}}) + (p + p_0) \underline{\underline{C}}^{-1} \right] \quad (\text{éq. C.25})$$

$\underline{\underline{C}}^{-1}$  étant la transformée en PK2 du tenseur unité de Cauchy  $\underline{\underline{I}}$ .

Le terme  $p$  est assimilé à un multiplicateur de Lagrange, le terme  $p_0$  correspond au décalage de l'origine des pressions, il permet de vérifier les conditions initiales (si  $\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{I}} \rightarrow \underline{\underline{S}} = 0$ ).

Le tenseur de gradient de transformation s'écrit dans le cas d'une traction simple :

$$\underline{\underline{F}} = \begin{pmatrix} \lambda & & \\ & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} & \\ & & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{F}}^T \underline{\underline{F}} = \begin{pmatrix} \lambda^2 & & \\ & \frac{1}{\lambda} & \\ & & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix}$$

Il s'écrit ainsi puisque nous supposons que le comportement est isotrope et incompressible avec :

$$\det(\underline{\underline{F}}) = 1$$

Nous faisons le choix d'exprimer le potentiel de Rivlin en fonction des coefficients  $C_{10}$ ,  $C_{01}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{02}$ . Le nombre de coefficients étant tributaire de la plage de déformation explorée [Laraba-Abbes1998].

Des calculs effectués sur le logiciel de calcul Maple nous permettent d'accéder à l'expression de la contrainte de Piola Kirchoff n°2 dans la direction de traction :

$$S_1 = 2 \left( 1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) \left[ C_{10} + C_{01} \cdot \frac{1}{\lambda} + 3C_{11} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} - 1 \right) + 2C_{20} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + 2C_{02} \left( 2 + \frac{1}{\lambda^3} - \frac{3}{\lambda} \right) \right] \quad (\text{éq. C.26})$$

La contrainte de Piola-Kirchoff n°1 est obtenue par relation de passage de la contrainte de Piola-kirchoff n°1 :

$$K_1 = 2 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left[ C_{10} + C_{01} \cdot \frac{1}{\lambda} + 3C_{11} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} - 1 \right) + 2C_{20} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + 2C_{02} \left( 2 + \frac{1}{\lambda^3} - \frac{3}{\lambda} \right) \right] \quad (\text{éq. C.27})$$

#### C.IV.4. Procédure d'optimisation

Dans un premier lieu, l'identification consiste en l'optimisation de coefficients du potentiel de Rivlin sur la base d'un essai de traction uniaxiale monotone réalisé sur une éprouvette lanière du matériau **BI** à une vitesse de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Cette première étape préalable à la modélisation du



comportement en fatigue permet de mettre en place une procédure d'optimisation ainsi que d'identifier l'influence des coefficients la loi de Rivlin en fonction de la plage de déformation atteinte. Ce dernier point nous permet de déterminer les coefficients à prendre en compte pour la modélisation du comportement en fatigue.

La procédure d'optimisation suit les étapes suivantes : premièrement, un algorithme génétique est utilisé pour obtenir un premier jeu de coefficients. Ensuite, les meilleurs coefficients obtenus servent comme jeu à une seconde étape d'optimisation basée sur un algorithme plus classique (simplex, sqp). Les algorithmes d'optimisation sont implémentés dans le code d'éléments Finis Zébulon du Centre des matériaux [Besson1997].

L'énergie interne du matériau doit augmenter pendant la sollicitation. Ceci revient à respecter les conditions de Drucker [Johnson1994]. Pour un incrément infinitésimal de déformation logarithmique  $d\epsilon$  et dans le cas d'une approche élastique isotrope, la variation de la contrainte doit satisfaire l'inégalité suivante :

$$\sum_i d\sigma_i : d\epsilon_i > 0 \quad (\text{éq. C.28})$$

Dans le cas où tous les coefficients du potentiel de Rivlin sont positifs, cette condition est forcément satisfaite.

La stabilité de Drucker est effectuée après la deuxième optimisation. Elle se traduit par les deux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{cond1} : D_{11} + D_{22} > 0 \\ \text{cond2} : D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} > 0 \end{aligned} \quad (\text{éq. C.29})$$

avec :

$$\begin{aligned} D_{22} &= 4 (\lambda_1^2 + \lambda_3^2) \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_2^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) + \\ &\quad 4 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2)^2 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial I_1^2} + 2\lambda_2^2 \frac{\partial^2 W}{\partial I_1 \partial I_2} + \lambda_2^4 \frac{\partial^2 W}{\partial I_2^2} \right) \\ D_{11} &= 4 (\lambda_2^2 + \lambda_3^2) \left( \frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) + \\ &\quad 4 (\lambda_2^2 - \lambda_3^2)^2 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial I_1^2} + 2\lambda_1^2 \frac{\partial^2 W}{\partial I_1 \partial I_2} + \lambda_1^4 \frac{\partial^2 W}{\partial I_2^2} \right) \\ D_{12} &= D_{21} \\ &= 4 \lambda_3^2 \frac{\partial W}{\partial I_1} + 4 \lambda_3^{-2} \frac{\partial W}{\partial I_2} + 4 (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) (\lambda_2^2 - \lambda_3^2) \\ &\quad \left( \frac{\partial^2 W}{\partial I_1^2} + (\lambda_1^2 + \lambda_2^2) \frac{\partial^2 W}{\partial I_1 \partial I_2} + \lambda_1^2 \lambda_2^2 \frac{\partial^2 W}{\partial I_2^2} \right) \end{aligned}$$

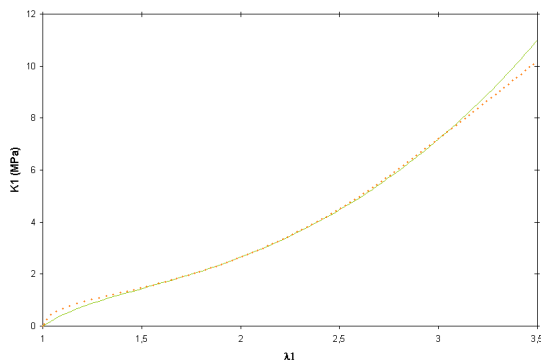
Les résultats de la première optimisation génétique **Figure C.67** conduisent au jeu de coefficients suivant :

$$\begin{aligned} C_{10} &= 5.48 \cdot 10^{-2} \\ C_{01} &= 7.87 \cdot 10^{-1} \quad (\text{MPa}) \\ C_{20} &= 6.18 \cdot 10^{-2} \\ C_{02} &= 4.89 \cdot 10^{-2} \end{aligned} \quad (\text{éq. C.30})$$

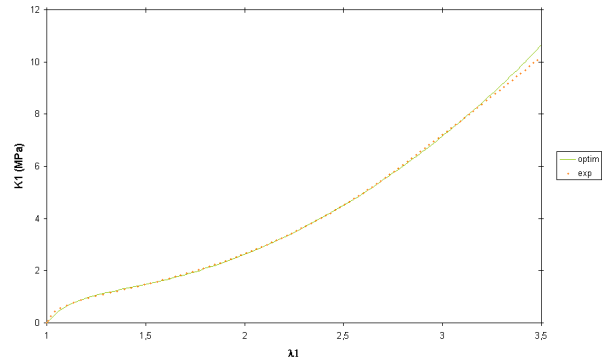
La simulation n'est pas satisfaisante aux petites déformations. Lors de cette première optimisation, nous avons maintenu positifs tous les coefficients, cette contrainte pendant l'optimisation paraît trop drastique. Nous en concluons qu'une bonne simulation de la courbe aux petites déformations nécessite d'élargir l'intervalle d'optimisation aux valeurs négatives.

Nous ré-effectuons une optimisation à partir de ce premier jeu mais cette fois en imposant la stabilité de Drucker **Figure C.68**, les coefficients obtenus sont :

$$\begin{aligned} C_{10} &= -2.76 \\ C_{01} &= 4.25 \quad (\text{MPa}) \\ C_{20} &= 4.26 \cdot 10^{-2} \\ C_{02} &= 9.70 \cdot 10^{-1} \end{aligned} \quad (\text{éq. C.31})$$



**Figure C.67** – Résultat d’optimisation avec le maintien des coefficients positifs



**Figure C.68** – Résultat d’optimisation en imposant les conditions de Drucker

Nous constatons que pour obtenir une bonne optimisation aux petites déformations tout en gardant une bonne simulation aux grandes déformations, le coefficient  $C_{10}$  est négatif. Cette simulation serait fautive si nous accordons au coefficient  $C_{10}$  une signification physique. En effet, si les autres coefficients étaient nuls alors  $C_{10}$  pourrait être identifié au coefficient de la loi de Flory :

$$C_{10} = \frac{\nu KT}{2}$$

Toutefois, la première condition de la stabilité de Drucker traduit la positivité du module de cisaillement. Pour un matériau considéré néo-Hookéen, cette condition est équivalente à  $(C_{10} + C_{01}) > 0$ .

Enfin, cette première approche d’optimisation des coefficients permet d’établir que le premier coefficient du potentiel de Rivlin peut être négatif si la condition de stabilité de Drucker reste vérifiée.

### C.IV.5. Sensibilité des paramètres du potentiel de Rivlin

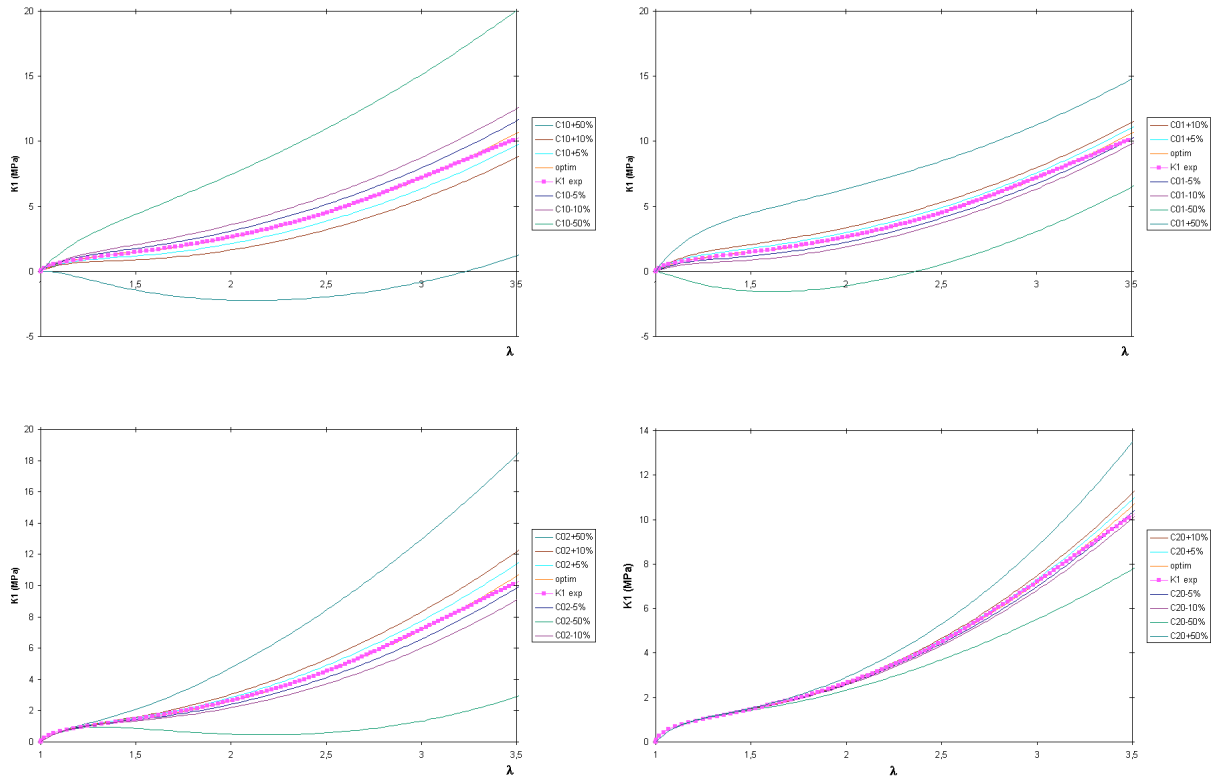
Pour réduire les temps de calcul sur les éprouvette de fatigue, nous avons établi l’influence de chaque paramètre sur la courbe de comportement. Pour cela, à partir d’un jeu de coefficients qui simule parfaitement la courbe de traction d’une lanière du matériau **BI**, nous avons effectué des variations de 10 % ou 50 % sur chaque coefficient en laissant les autres coefficients inchangés.

Les courbes **Figure C.69** illustrent les résultats de simulation en faisant fluctuer respectivement les coefficients  $C_{10}$ ,  $C_{01}$ ,  $C_{02}$  et  $C_{20}$ .

Ces courbes montrent que les coefficient  $C_{10}$  et  $C_{01}$  affectent les modules tangents à l’origine ainsi que le module sécant en petites déformations. Ils semblent correspondre à la rigidité du

matériau aux petites elongations. Le coefficient  $C_{11}$  n'a pas été testé puisque il n'affecte pas la réponse du matériau en traction uniaxiale [Laraba-Abbes1998]. Les coefficients  $C_{20}$  et  $C_{02}$  acquièrent leur importance pour des elongations supérieures respectivement à 1.3 et 1.7.

Compte tenu de ces résultats, nous retenons les coefficients  $C_{10}$ ,  $C_{01}$  et  $C_{20}$  pour la simulation des essais de fatigue. En effet, la plage de déformation appliquée lors des essais de fatigue reste limitée.



**Figure C.69** – Sensibilité des paramètres en traction uniaxiale ( $1 < \lambda < 3,5$ )

## C.IV.6. Conclusion

*Nous avons vu que la loi de comportement hyperélastique incompressible est satisfaisante pour décrire le comportement du caoutchouc naturel chargé de silice aux petites et aux grandes déformations.*

*Nous verrons dans le chapitre C.V comment nous pourrions simuler à partir de cette loi à la fois les essais de traction-compression et les essais de torsion.*

*La première approche établie dans ce chapitre a permis de connaître la sensibilité des coefficients de cette loi, de tester la nécessité de leur positivité et enfin de réduire leur nombre pour la simulation de pièces plus complexes telles que le diabololo.*

*Toutefois, la loi hyperélastique incompressible restera incapable de décrire les phénomènes de dissipation cyclique présents lors de la sollicitation de fatigue.*

---

## C.V. MODÉLISATION DE LA DURÉE DE VIE

---

*L'Annexe An-VII décrit les travaux effectués par différents auteurs pour la modélisation de la durée de vie en fatigue. Des études portant sur la propagation de fissures s'appuient sur une approche énergétique pour établir les lois de propagation. Pour l'étude de la durée de vie des matériaux **BI** et **BII**, nous en retenons une approche en endurance. Cette approche traite de l'amorçage des fissures sans prise en compte directe d'une loi de propagation de fissure. Elle consiste à relier la durée de vie au chargement appliqué (amplitude de chargement, chargement maximal, moyen,...).*

*L'analyse des résultats de fatigue (cf. **C.III**) ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte de deux paramètres (amplitude de contrainte, contrainte moyenne) pour la prévision de la durée de vie. Nous nous intéresserons au calcul des contraintes locales pour pouvoir tracer des représentations en endurance à deux paramètres, également appelées diagrammes de Haigh. L'objectif ici est d'identifier, dans cet espace à deux paramètres, les lignes d'iso-durée de vie afin de comparer les durées de vie des deux matériaux. Une discussion sur cette approche est proposée.*

*Pour ce faire, nous présentons d'abord, les étapes conduisant à l'identification de la loi de comportement modélisant à la fois les essais de fatigue de traction et les essais de torsion effectués sur les éprouvettes diabolos. Ensuite, compte tenu des observations des faciès de rupture en traction et en torsion (cf. **C.III**), nous ferons le choix de variables mécaniques locales adéquates qui serviront à tracer les diagrammes d'endurance.*

### Sommaire

---

<b>C.V. MODÉLISATION DE LA DURÉE DE VIE.....</b>	<b>179</b>
C.V.1. Modélisation du comportement en fatigue .....	180
C.V.2. Critère étudié .....	184
C.V.3. Calcul des paramètres mécaniques locaux .....	185
C.V.3.1. Zone d'amorçage des fissures .....	185
C.V.3.2. Mesure du chargement local en traction.....	186
C.V.3.3. Mesure du chargement local en torsion.....	187
C.V.4. Diagrammes de Haigh.....	188
C.V.5. Critère en contrainte efficace .....	192
C.V.6. Critère généralisé.....	195
C.V.7. Influence des charges de silice sur la durée de vie .....	196
C.V.8. Conclusion.....	198

---

### C.V.1. Modélisation du comportement en fatigue

Pour caractériser le comportement en fatigue des élastomères, deux difficultés sont rencontrées :

- A cause de l'effet Mullins, le choix d'une courbe de comportement stabilisé traduisant le comportement de fatigue est à effectuer.

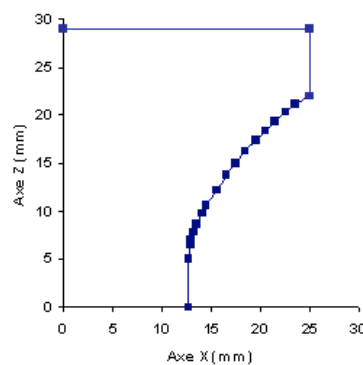
Pour traiter ce premier point, une modélisation idéale du comportement doit prendre en compte les différents phénomènes mécaniques (hyperélasticité, viscohyperélasticité, endommagement). Dans ce cas, il faut modéliser le comportement depuis le premier cycle de chargement [Robisson2000].

Notre démarche, ici, est différente. Pour traduire le comportement des pièces en service, l'objectif de la modélisation est d'aboutir au calcul des contraintes et des déformations locales qui régissent le matériau en fatigue. Le dépouillement des essais de fatigue nous mène à choisir le comportement du millièm cycle comme étant le cycle stabilisé en termes d'efforts et de déformations. Notre choix s'est porté ainsi sur la modélisation du millièm cycle en traction, traction-compression et en torsion. Etant donné que la plage de déformation explorée en fatigue est réduite, la modélisation du comportement par une loi simplement hyperélastique est satisfaisante pour obtenir de manière précise le chargement local dans les matériaux.

- A cause de leurs propriétés, les élastomères chargés sont sensibles au mode de sollicitation.

Pour répondre à cette deuxième difficulté, la loi de comportement doit pouvoir traduire les deux modes de sollicitation (traction et torsion). Dans un premier temps, les coefficients du potentiel de Rivlin sont optimisés pour le chargement de traction et ensuite utilisés pour simuler l'essai de torsion. Les résultats de cette première optimisation permettent enfin de mettre en place une procédure d'optimisation des coefficients décrivant les deux modes de sollicitation.

L'éprouvette Diabolo est maillée dans le code de calcul Zébulon. Sa géométrie est extraite grâce au projecteur de profil disponible au Centre des matériaux. La **Figure C.70** illustre les points relevés sur le quart du diabolo.

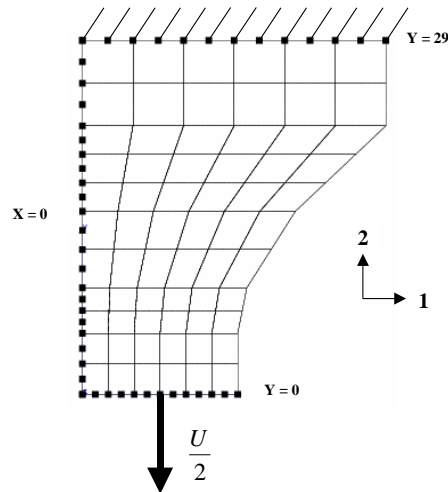


**Figure C.70** – Géométrie du diabolo extrait par un projecteur de profil

### C.V.1.1.a Simulation des essais de traction - compression

Seule la moitié du diabololo est maillée. Le calcul utilise sa symétrie par rapport au plan médian et sa symétrie axiale. Les éléments sont quadrilatères axisymétriques de type quadratique à 8 nœuds avec intégration réduite (4 points de gauss au lieu de 9 dans chaque élément).

Dans un premier temps, le maillage est grossier et comparé à un maillage beaucoup plus fin. Le maillage n'influe pas sur les résultats en traction. La **Figure C.71** illustre le maillage retenu pour notre modélisation.



**Figure C.71** – Maillage adopté pour les essais de traction-compression

Les conditions limites sont appliquées conformément à l'essai de traction sur le diabololo, sur les n-set (ensemble de nœuds), elles consistent à :

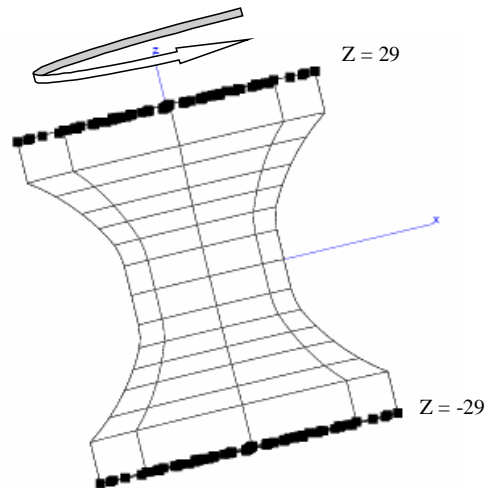
- encastrement l'arête ( $Y = 29$ ) ;
- condition de symétrie : bloquer en déplacement selon la direction 1 de l'ensemble des nœuds de l'arête ( $X = 0$ ) ;
- déplacement imposé : appliqué sur l'arête ( $Y = 0$ ) selon la direction -2.

Le déplacement imposé est mesuré expérimentalement et divisé par deux puisque le chargement est appliqué ici à la moitié de l'éprouvette.

Le fichier de mise en données se trouve en annexe (**cf. Annexe An-VIII**).

### C.V.1.1.b Simulation des essais de torsion sur l'éprouvette Diabololo

Le maillage est effectué d'après la géométrie décrite ci-dessus, le diabololo est maillé entièrement **Figure C.72**. Le maillage est étendu à trois dimensions, il est généré à partir du maillage deux dimensions par rotation autour l'axe des symétrie (**cf. Annexe An-VIII**). Le code génère automatiquement des éléments de type prismatiques (c3d15) ou des éléments cubiques (c3d20).



**Figure C.72** – Maillage adopté pour les essais de torsion

L'ensemble des nœuds ( $Z = 29$ ) définit la face supérieure sur laquelle la rotation est appliquée.

Les conditions limites sont :

- la face bas ( $Z = -29$ ) est bloquée selon les deux directions 1 et 2 et laissée libre selon la direction 3 ;
- la face haut ( $Z = 29$ ) subit une rotation autour de l'axe 3, cette rotation impose implicitement un déplacement nul selon la direction 3.

Pour pouvoir accéder au calcul du couple de torsion, le post-processeur de Zébulon est utilisé. Le fichier de mise en données pour le calcul du couple est présenté (*cf. Annexe An-VIII*).

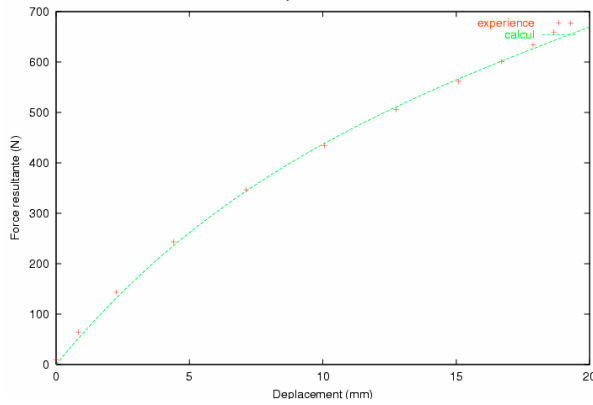
#### C.V.1.1.c Optimisation des coefficients pour une loi unique de fatigue

Dans un premier temps, la procédure d'optimisation (*cf. Annexe An-VIII*) est lancée sur l'essai de traction. Cette procédure compare la force résultante sur l'arête ( $Y = 0$ ) obtenue par simulation à la force résultante expérimentale, effectue une optimisation et relance le calcul jusqu'à obtenir les meilleurs coefficients de la loi de Rivlin (*éq.C.32*). La **Figure C.73** illustre la comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe numérique obtenue.

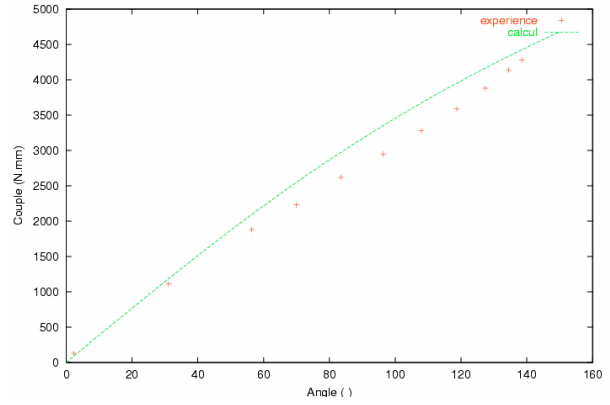
Nous rappelons que les coefficients retenus d'après l'étude sur la sensibilité des paramètres de la loi de Rivlin (*cf. C.IV.5*) sont  $C_{10}$ ,  $C_{01}$  et  $C_{20}$ .

$$\begin{aligned} C_{10} &= 1.0e-02 \\ C_{01} &= 6.876e-01 \\ C_{20} &= 2.829e-02 \end{aligned} \quad (\text{éq. C.32})$$

Ces coefficients (*éq. C.32*) sont ensuite testés sur l'essai de torsion **Figure C.74**. Cette approche s'avère peu satisfaisante. Les coefficients obtenus simulent bien le comportement en traction mais surestiment le couple de torsion montrant que les matériaux s'adoucissent plus pour un chargement de torsion.



**Figure C.73** – Résultat d’optimisation sur l’essai de traction utilisant le jeu de coefficients *éq. C.32*



**Figure C.74** – Comparaison du couple simulé avec le jeu de coefficients *éq. C.32* avec le couple expérimental

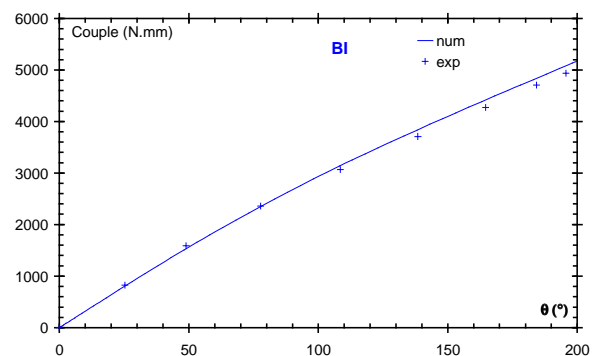
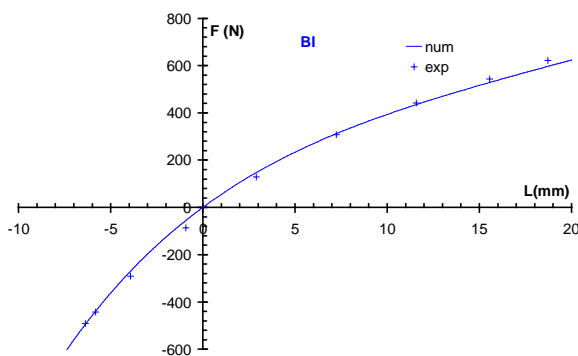
Pour décrire le comportement des matériaux soumis aux deux modes de chargement, nous avons adopté une procédure d’optimisation capable d’identifier simultanément les paramètres de la loi de Rivlin sur les deux modes de sollicitation (*cf. Annexe An-VIII*). En effet, l’optimisation est effectuée sur la traction, ensuite les coefficients obtenus sont optimisés pour la torsion et ensuite réutilisés pour une seconde optimisation sur la traction et ainsi de suite jusqu’à obtenir un jeu de coefficients convenable pour les deux modes de chargement.

Grâce à cette dernière optimisation sur les millièmes cycles en traction et en torsion, nous parvenons aux jeux de coefficients (*Tab C.6*) donnés en (MPa) pour le matériau **BI** et pour le matériau **BII**.

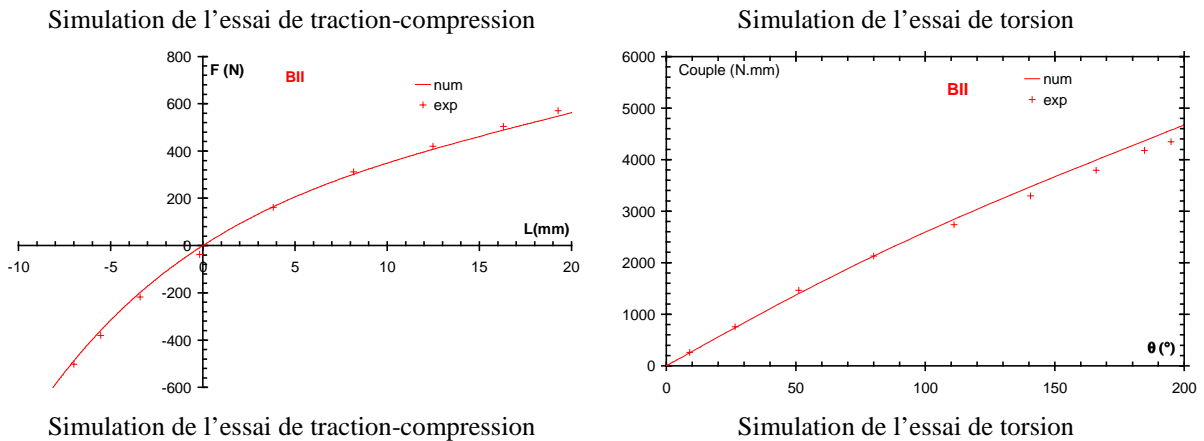
Matériau <b>BI</b>	Matériau <b>BII</b>
$C_{10} = 1,00e-02$	$C_{10} = 3,54e-02$
$C_{01} = 6,18e-01$	$C_{01} = 5,14e-01$
$C_{20} = 4,21e-02$	$C_{20} = 4,02e-02$

**Tab C.6** – Coefficients de la loi de Rivlin (en MPa) obtenus par optimisation simultanée des essais de traction et des essais de torsion pour les deux matériaux **BI** et **BII**

Les courbes de comportement simulées correspondant à ces deux jeux de coefficients sont présentées *Figure C.75*, nous les comparons aux courbes de comportement expérimentales pour les matériaux **BI** et **BII**.





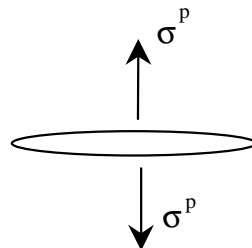


**Figure C.75** – Comparaison entre les résultats expérimentaux et le calcul par éléments finis dans le cas des essais de traction-compression et des essais de torsion pour les matériaux **BI** et **BII**

Les coefficients identifiés **Tab C.6** par la procédure d'optimisation serviront par la suite pour la détermination des contraintes locales dans les matériaux sous les différents modes de sollicitation.

## C.V.2. Critère étudié

Nous avons vu dans le chapitre **C.III** que le mode prépondérant pour l'ouverture des fissures pour les matériaux **BI** et **BII** était le mode **I**. Les contraintes responsables de la création et de la croissance des fissures sont donc les contraintes normales à la fissure.



**Figure C.76** – Ouverture de fissure en mode **I**,  $\sigma^p$  est la contrainte principale normale au plan de fissure

La grandeur étudiée sera donc la contrainte principale maximale. Pour les deux types d'essais (traction et torsion), les contraintes principales maximales seront calculées.

Notons que les contraintes calculées sont les contraintes de Cauchy :  $\underline{\underline{\sigma}} = \frac{1}{J} \underline{\underline{F}}^T \cdot \underline{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{F}}$

Les investigations effectuées dans le chapitre **C.II** sur l'influence des variables mécaniques globales ont permis de mettre en évidence la nécessité de prendre en compte deux variables du cycle de chargement (contrainte moyenne et l'amplitude de contraintes). Nous avons dès lors fait le choix de tracer des diagrammes de Haigh pour déterminer des lignes d'iso-durée de vie.

Les paramètres locaux de chargement à calculer sont ainsi :

$$\sigma_{\text{moy}}^p = \frac{\sigma_{\text{max}}^p + \sigma_{\text{min}}^p}{2} \quad , \quad \Delta\sigma^p = \sigma_{\text{max}}^p - \sigma_{\text{min}}^p \quad , \quad R_\sigma = \frac{\sigma_{\text{min}}^p}{\sigma_{\text{max}}^p}$$

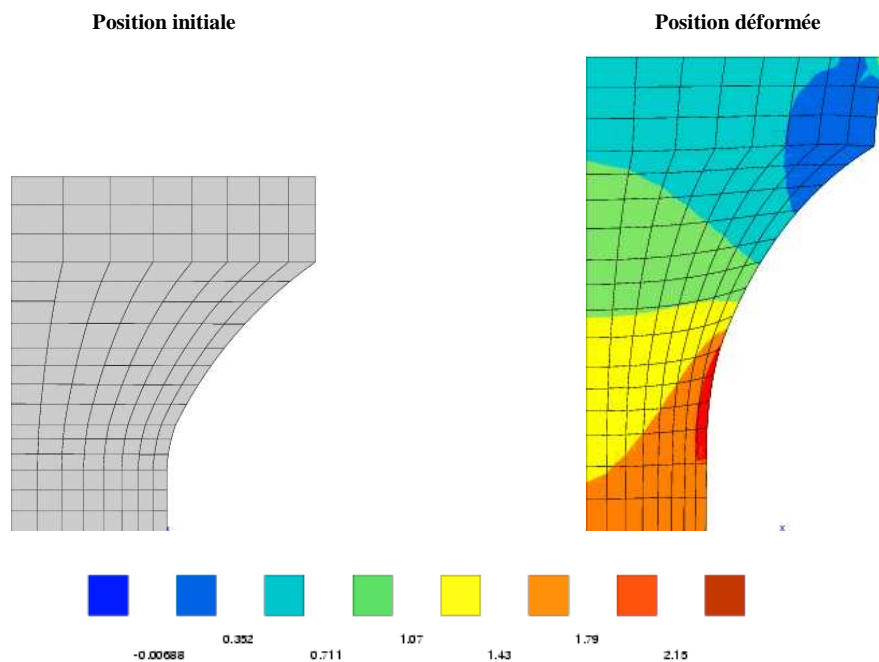
Le calcul des contraintes principales maximales  $\sigma_{\min}^p$  et  $\sigma_{\max}^p$  aux deux positions extrêmes du cycle est délicat. Par exemple, pour les essais de torsion et à cause des rotations du repère de contraintes en grandes déformations, un traitement spécifique est employé pour ce calcul (cf. C.V.3.3).

Ainsi, dans un premier temps, nous allons établir des diagrammes de type Haigh traduisant le chargement local en fonction de la durée de vie. Ensuite, à cause des limitations que présentent ce type de diagrammes, une autre représentation sera proposée. L'influence des charges de silice sur la durée de vie pourra enfin être établie grâce à un critère fiable basé sur le chargement local subi par les matériaux.

### C.V.3. Calcul des paramètres mécaniques locaux

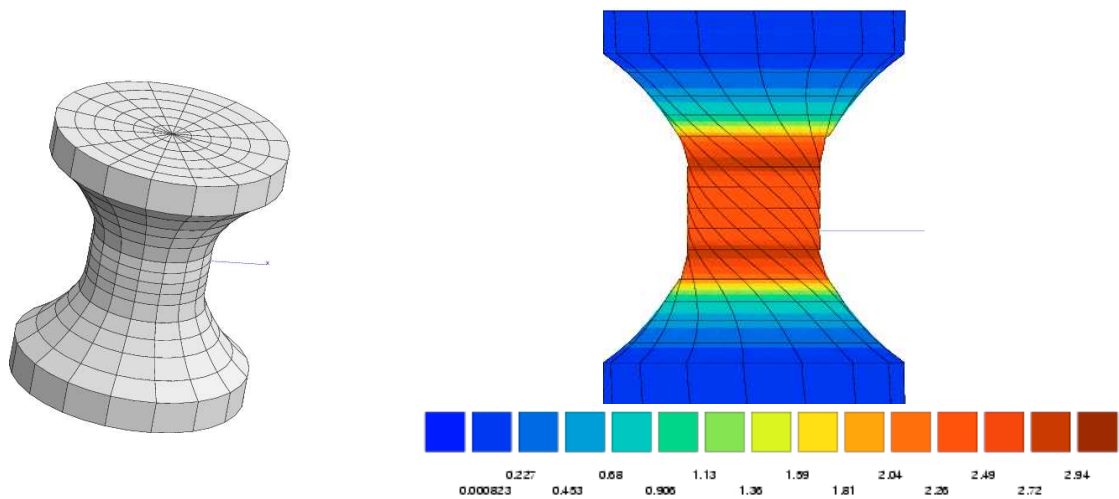
#### C.V.3.1. Zone d'amorçage des fissures

La *Figure C.77* montre la cartographie de la plus grande contrainte principale pour une sollicitation de traction. Elle est maximale au pied du congé de raccordement. Ceci confirme les observations sur les fissures (cf. C.III.2.1, *Figure C.42*) réalisées à l'issue des essais. En effet, il a été observé que la majorité des fissures se trouvaient dans cette zone, aux extrémités de la zone utile.



*Figure C.77* – Champ de la plus grande contrainte principale en traction (en MPa)

En torsion, la zone la plus contrainte sous un chargement de torsion est une couronne circulaire se trouvant au pied du congé de raccordement entre la zone utile et les têtes *Figure C.78*. Les observations visuelles effectuées (cf. C.III.2.1, *Figure C.42*) sur les fissures se produisant pour les essais de fatigue de torsion ont montré également que la majorité des fissures se trouvaient dans cette zone.



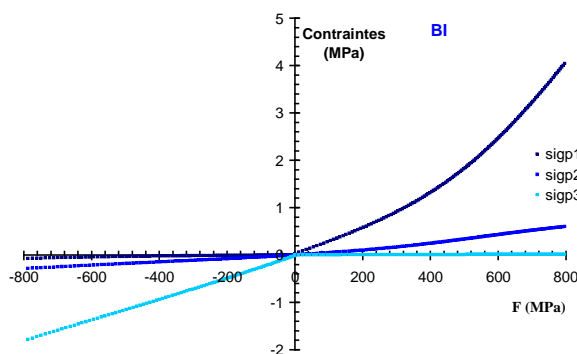
**Figure C.78** – Champ de la contrainte principale la plus élevée sur la peau du diabolo **BI** pour un angle maximal  $\theta = 200^\circ$

Le dépouillement local des contraintes est ainsi effectué dans un nœud au pied du congé.

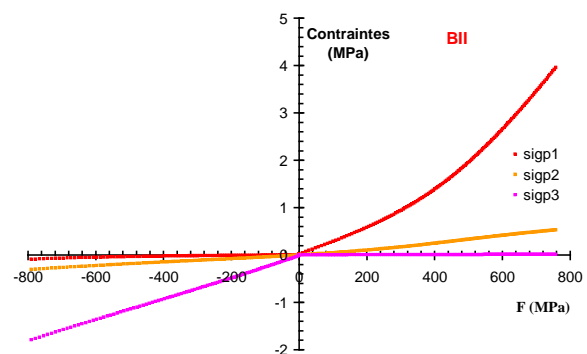
### C.V.3.2. Mesure du chargement local en traction

Les courbes **Figure C.79** et **Figure C.80** tracent l'évolution des contraintes principales pour un chargement de traction-compression en fonction de l'effort global au millième cycle mesuré pour les matériaux **BI** et **BII** (cf. **Tab.C.1** et **Tab.C.2**).

Le chargement local est défini en termes d'amplitude de contrainte et de contrainte moyenne. Ces paramètres sont difficiles à définir numériquement. En effet, en traction, la contrainte la plus élevée « qui sera endommageante » est la contrainte sigp1. En compression, la contrainte sigp1 reste la plus élevée mais elle est quasi-nulle et c'est la contrainte sigp3 qui traduit l'effort de compression. Ainsi, parmi les trois contraintes principales calculées ( $\text{sigp1} \geq \text{sigp2} \geq \text{sigp3}$ ), la contrainte choisie pour identifier le chargement maximal à la position minimale  $\sigma_{\min}^p$  est la contrainte dont la valeur absolue est la plus grande (i.e. sigp3 en compression et sigp1 en traction).



**Figure C.79** – Tracé des trois contraintes principales en fonction de l'effort global appliqué, matériau **BI**



**Figure C.80** – Tracé des contraintes principales en fonction de l'effort global appliqué, matériau **BII**

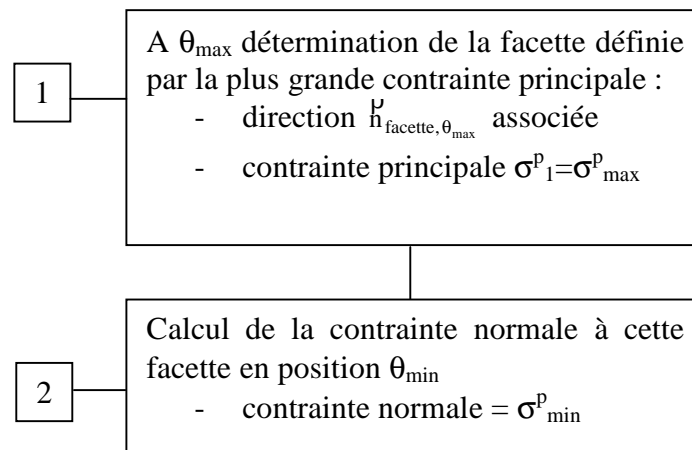
### C.V.3.3. Mesure du chargement local en torsion

Pour déterminer le chargement local lors de l'essai de torsion, il faut connaître l'amplitude de contraintes  $\Delta\sigma^p$  et la contrainte moyenne  $\sigma^p_{\text{moy}}$  (ou  $\sigma^p_{\text{min}}$  et  $\sigma^p_{\text{max}}$ ). Le calcul de la contrainte  $\sigma^p_{\text{min}}$  serait incorrect si le chargement maximal subi n'est pas pris en compte. En effet, à cause des grandes déformations, il existe une rotation du repère des contraintes principales. Ces rotations peuvent être conséquentes pour les essais de torsion.

La direction de la fissure est définie par une facette matérielle. La facette la plus endommagée (où s'amorcera la fissure) est celle qui, en position de chargement maximal (à  $\theta_{\text{max}}$ ), est normale au vecteur propre associé à la plus grande contrainte principale [Saintier2001]. Pour la position  $\theta_{\text{min}}$ , il est nécessaire de suivre, lors de la décharge, la facette la plus endommagée au chargement maximal et mesurer la contrainte principale correspondante à la position  $\theta_{\text{min}}$ .

Ainsi, en torsion, les grandeurs  $\sigma^p_{\text{min}}$  et  $\sigma^p_{\text{max}}$  caractérisent le chargement en contrainte principale vu par la facette la plus sollicitée au cours du cycle.

Nous présentons **Figure C.81**, le principe de résolution appliqué pour le calcul des contraintes en chargement de torsion :



**Figure C.81** – Principe de résolution pour le calcul des contraintes minimale et maximale lors d'un essai de torsion

Pour illustrer la mise en œuvre de cette procédure, nous choisissons de présenter un exemple de calcul pour l'essai de torsion sollicité entre  $-50^\circ$  et  $200^\circ$ .

➤ Etape 1 : détermination de la facette la plus endommagée.

La plus grande valeur propre du tenseur des contraintes en position  $+200^\circ$  est 3,96. Il s'agit du  $\sigma^p_{\text{max}}$  de notre critère.

Le vecteur propre associé détermine la normale à la facette la plus sollicitée à  $200^\circ$  :

$$h_{\text{facette}, \theta_{\text{max}}}^p = \begin{pmatrix} 0.725 \\ -0.364 \\ 0.585 \end{pmatrix}.$$

*Remarque* : Le tenseur gradient de la transformation pour passer de la position  $0^\circ$  à la position  $+200^\circ$  est :

$$\underline{\underline{F}}_{\theta_{\max}} = \begin{bmatrix} 0.455 & -0.779 & 1.38 \\ 0.741 & 0.407 & 0.725 \\ 0.0237 & 0 & 1.35 \end{bmatrix}$$

Il sera utile pour la deuxième étape.

➤ Etape 2 : suivi de la facette au cours de la décharge

On calcule la contrainte normale à la facette lors de la décharge. Celle-ci vaut pour un angle donné  $\theta$  à :

$$\sigma = \underline{\underline{h}}_{\text{facette}, \theta}^p \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{h}}_{\text{facette}, \theta}^p$$

La normale à la facette en position  $\theta$  est reliée à la normale à la facette en position maximale par le tenseur gradient de la transformation par la formule suivante (*cf. Annexe An-VIII*) :

$$\underline{\underline{h}}_{\text{facette}, \theta}^p = \frac{\underline{\underline{F}}_{\theta}^{-T} \underline{\underline{F}}_{\theta_{\max}}^T \underline{\underline{h}}_{\text{facette}, \theta_{\max}}^p}{\left\| \underline{\underline{F}}_{\theta}^{-T} \underline{\underline{F}}_{\theta_{\max}}^T \underline{\underline{h}}_{\text{facette}, \theta_{\max}}^p \right\|}$$

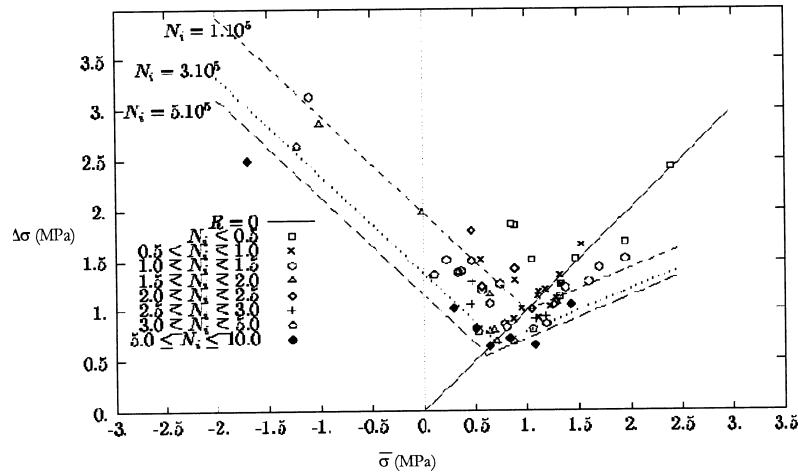
Pour  $-50^\circ$ , la contrainte normale vaut  $-0,42$  MPa.

Ainsi, le chargement local est obtenu :  $\Delta\sigma^p = 4,33$  MPa et  $\sigma_{\text{moy}}^p = 1,75$  MPa

#### C.V.4. Diagrammes de Haigh

Nous avons vu précédemment (*cf. C.II.3*) la nécessité d'utiliser deux paramètres pour la prévision de la durée de vie. [André1998], basé sur des conclusions identiques lors de son étude sur la fatigue du caoutchouc naturel renforcé de noirs de carbone, s'intéresse aux représentations en endurance à deux paramètres, également appelés diagrammes de Haigh.

[André1998] trace les digrammes de Haigh en utilisant l'amplitude de contrainte principale et la contrainte principale moyenne. L'objectif, est de tracer dans l'espace  $(\sigma_{\text{moy}}^p, \Delta\sigma^p)$  des lignes de iso-durée de vie sur lesquelles sera définie une contrainte équivalente.



**Figure C.82** – Diagramme de Haigh pour le caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone [André1998]

Le critère de fatigue peut s'exprimer au moyen d'une contrainte équivalente de la manière suivante :

$$\sigma_{\text{éq}} = \begin{cases} a_1 \Delta\sigma^p + b_1 \sigma_{\text{moy}}^p & \text{si } R_\sigma < 0 \\ a_2 \Delta\sigma^p + b_2 \sigma_{\text{moy}}^p & \text{si } R_\sigma > 0 \end{cases}$$

( $a_1, b_1, a_2, b_2$  sont des paramètres à identifier graphiquement)

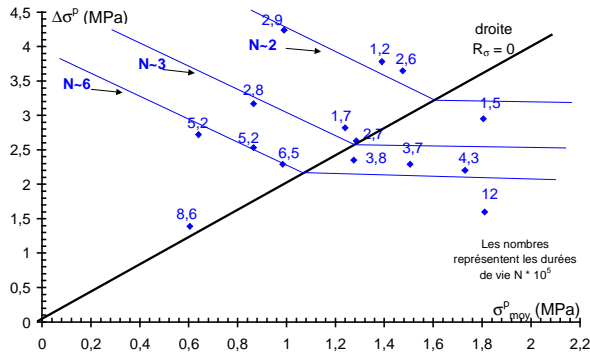
La durée de vie peut être ensuite reliée à la contrainte équivalente par une fonction puissance :

$$N = \left( \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\sigma_0} \right)^\alpha$$

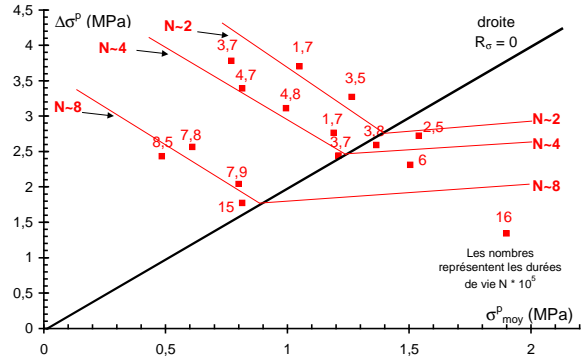
L'intérêt de prendre les deux variables ( $\sigma_{\text{moy}}^p, \Delta\sigma^p$ ) consiste en la possibilité de partager cet espace en deux régions ( $R_\sigma < 0$  et  $R_\sigma > 0$ ) par une droite à rapport de charge nul. Cette droite est de coefficient directeur égal à 2 ( $\Delta\sigma^p = 2 \cdot \sigma_{\text{moy}}^p$ ).

Dans cet espace, l'augmentation de l'amplitude de contrainte conduit toujours à la diminution de la durée de vie alors que la durée de vie dépend de la contrainte moyenne. Si  $R_\sigma < 0$ , son augmentation conduit à la diminution de la durée de vie et s'il est positif, l'augmentation de la contrainte moyenne a un effet renforçant. Les lignes d'iso-durée de vie relient ensuite les points de même durée de vie. Le changement de pente constaté au passage de la ligne de rapport de charge nul met en évidence la présence du renfort à rapport de charge  $R_\sigma$  positif.

Les **Figures C.83** et **C.84** correspondent respectivement aux diagrammes de Haigh des matériaux **BI** et **BII** sollicités en chargement uniaxial de traction, ou de traction-compression.

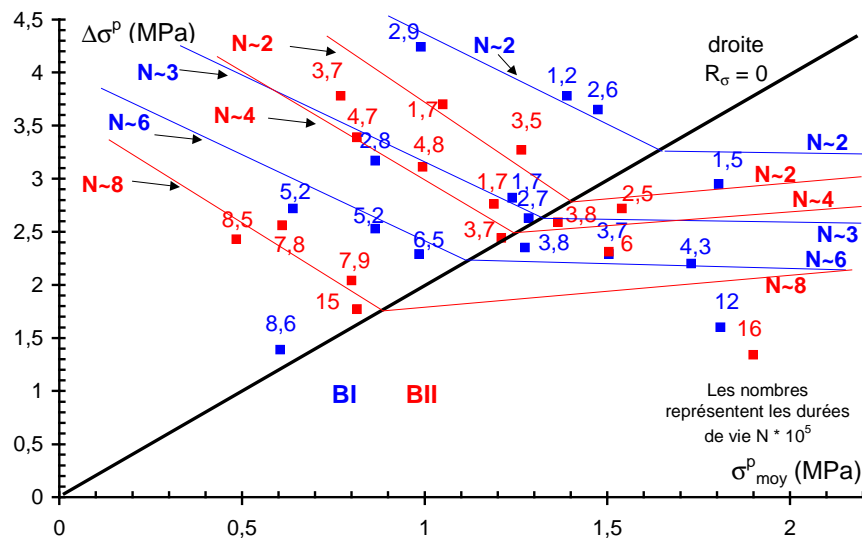


**Figure C.83** – Diagramme de Haigh sous chargements de traction et de traction-compression, matériau **BI**



**Figure C.84** – Diagramme de Haigh sous chargements de traction et de traction-compression, matériau **BII**

Pour étudier l'influence des charges de silice sur la durée de vie en fatigue sous chargement de traction, il s'agit ensuite de superposer dans la **Figure C.85** les deux diagrammes **Figure C.83** et **Figure C.84**. Toutefois, cette comparaison ne peut être que qualitative puisque le tracé des lignes d'iso-durée de vie est effectué manuellement. Ainsi, cette comparaison est à prendre avec précaution.



**Figure C.85** – Diagrammes de Haigh pour **BI** et **BII** sous chargement de traction

A rapport de charge négatif ou positif, les tracés d'iso-durée de vie ne permettent pas de départager les deux matériaux. Les durées de vie semblent être similaires pour des niveaux de contraintes identiques. Toutefois, à rapport de charge positif, la pente des lignes d'iso-durées de vie pour le matériau **BII** étant plus raide, il semble indiquer que ce dernier présente un meilleur renforcement à rapport de charge positif.

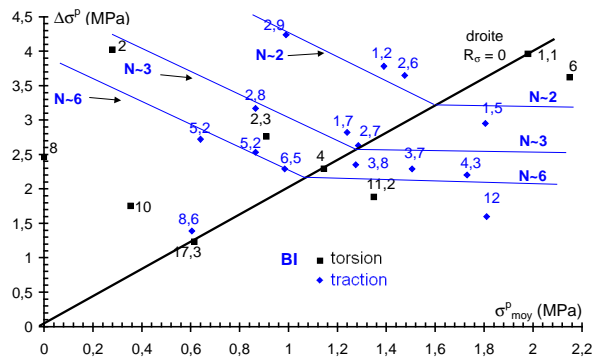
L'augmentation de la durée de vie par la réduction de l'avancée de la propagation des fissures en fonction de l'augmentation de la contrainte minimale subie est expliquée par [Gent1994] est attribuée à la cristallisation sous déformation du caoutchouc naturel. Le renfort présent à rapport de charge positif dans le caoutchouc naturel renforcé de noirs de carbone est relié par [Saintier2001] au cumul de cristallisation présent si le chargement minimal reste positif lors

du cycle de fatigue. Toutefois, [Abraham2004] montre que le renfort est présent également pour des matériaux non cristallisables tels que le SBR ou l'EPDM. L'auteur étudie l'influence de la contrainte minimale sur la fatigue pour les matériaux chargés et non chargés de noirs de carbone. Le renfort est surtout constaté en présence des charges. L'auteur met l'accent sur la dissipation d'énergie pour être responsable de l'augmentation de la durée de vie.

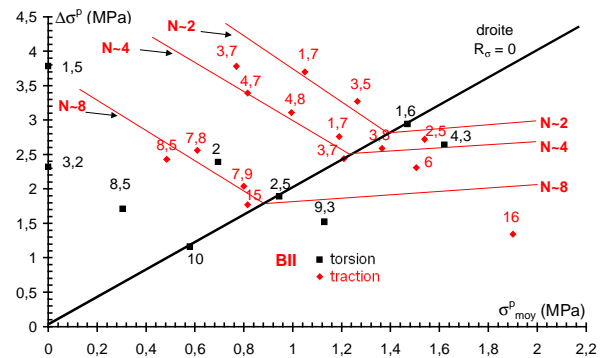
Cet élément est important pour comparer les deux matériaux, le matériau **BII** présente plus de dissipation. Il paraît que ce dernier s'accommode plus à la déformation puisque il dissipe de l'énergie alors que le matériau **BI** nécessite vraisemblablement de « rompre » pour la libérer.

Toutefois, l'exploitation de ce critère de durée de vie dans l'espace  $(\sigma^p_{\text{moy}}, \Delta\sigma^p)$  via les diagramme de Haigh est délicate. La détermination des iso-durée de vie à partir des diagrammes s'avère subjective et peut être imprécise car les tracés sont réalisés graphiquement. la dispersion inhérente aux essais de fatigue rend le tracé encore plus imprécis. De plus, la pertinence de ces tracés reste limitée dans le cas de notre étude étant donnée que le nombre d'essais de fatigue réalisé est insuffisant pour tracer des tendances de durée de vie fiable.

Comme cela a déjà été énoncé, nous recherchons un critère de durée de vie capable de traduire les deux modes de sollicitation (traction et torsion). Les essais de torsion doivent être traduits dans le diagrammes de Haigh pour valider la représentation de Haigh. La superposition des essais de torsion, en utilisant le calcul du chargement local effectué pour les essais de torsion (*cf. C.V.3.3*) n'est pas probante. Les graphes *Figures C.86*, et *Figure C.87* montrent les diagrammes de Haigh de l'ensemble des essais de fatigue sous les deux modes de sollicitation pour les matériaux **BI** et **BII**.



*Figure C.86* – Diagramme de Haigh pour les deux modes de sollicitation (traction et torsion), matériau **BI**



*Figure C.87* – Diagramme de Haigh pour les deux modes de sollicitation (traction et torsion), matériau **BII**

Si le diagramme de Haigh pour **BI** (*Figure C.86*) donne plus au moins un résultat satisfaisant, les tendances obtenues pour les essais de traction ne semblent pas pouvoir intégrer les essais de torsion dans le cas du matériau **BII** (*Figure C.87*). Si l'on suppose la tendance bonne pour les essais de traction, les durées de vie pour les essais de torsion devraient être plus élevées. Le matériau **BII** dissipe moins en torsion qu'en traction relativement au matériau **BI**. Nous avons associé cette dissipation au frottement des chaînes entre elles et des chaînes avec les charges et donc à la liberté que les chaînes avaient de glisser et de s'adapter à la contrainte. **BII** semble donc moins s'accommoder en torsion qu'en traction, ce qui explique la non superposition dans le diagramme de Haigh des résultats de traction et de torsion.



Ces résultats ne remettent pas en doute l'utilisation de la contrainte principale maximale pour décrire la durée de vie des matériaux. Au contraire, ils posent l'impératif de rechercher une autre représentation du critère toujours basé sur la contrainte principale maximale et qui serait applicable aux deux matériaux pour permettre la comparaison de leur durée de vie.

### C.V.5. Critère en contrainte efficace

Si les diagrammes de type Haigh permettent de visualiser le renfort à rapport de charge positif par le changement de signe de la pente de durée de vie, il présentent néanmoins des points négatifs qui sont rappelés ici :

- les tracés des lignes d'iso-durée de vie sont manuels et deviennent peu précis à cause du nombre limité des essais de fatigue réalisés;
- les essais de torsion ne peuvent être intégrés aux tendances de durée de vie des essais de traction ou de traction-compression.

En partant de l'idée que seule l'amplitude positive altère le matériau en fatigue puisque au cours de la phase de compression, le matériau n'est pas endommagé, nous sommes tentés de réutiliser la variable amplitude efficace de contrainte (ou contrainte efficace) déjà exploitée (*cf. C.II.3.3*) et dont la définition est rappelée (*éq. C.33*):

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{max}}^p - \text{Sup}(0, \sigma_{\text{min}}^p) \quad (\text{éq. C.33})$$

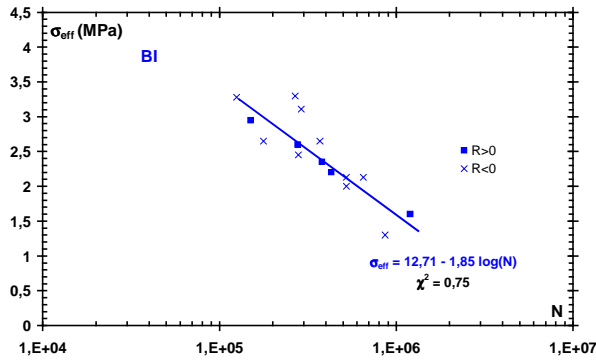
Notre démarche est la suivante : dans un premier temps, nous recherchons l'influence de la contrainte efficace sur les essais de traction. En torsion, le critère est modifié en relation avec les observations des orientations des fissures.

L'intérêt d'une représentation de diagramme d'endurance (contrainte efficace - durée de vie) est de tracer, cette fois, mathématiquement une courbe moyenne de régression. Le choix est effectué de prendre une représentation de type Wöhler [Wöhler1870] habituellement utilisée pour les études de fatigue. Dans un diagramme semi-log, l'équation reliant la durée de vie à la contrainte efficace est la suivante :

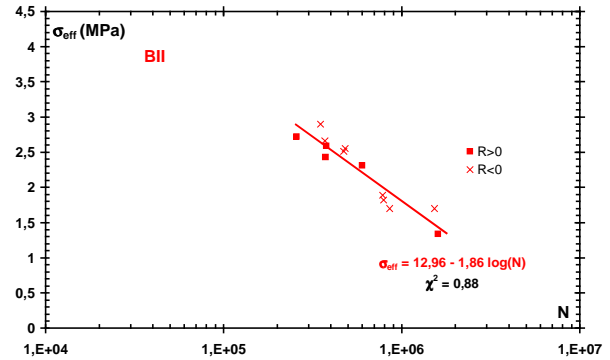
$$\text{Log}(N) = a - b \sigma_{\text{eff}}$$

Les constantes a et b sont obtenus par régression aux moindres carrés.

Les courbes *Figure C.88* et *Figure C.89* montrent respectivement pour les matériaux **BI** et **BII** des corrélations satisfaisantes pour l'ensemble des essais de traction ( $R_{\sigma} > 0$  et  $R_{\sigma} < 0$ ) en utilisant la contrainte efficace.

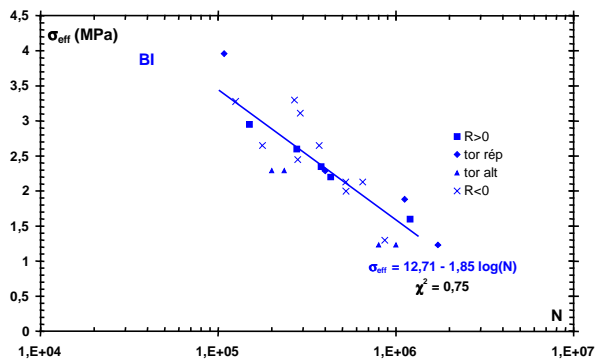


**Figure C.88** – Diagramme d'endurance en contrainte efficace sous chargement de traction, matériau **BI**

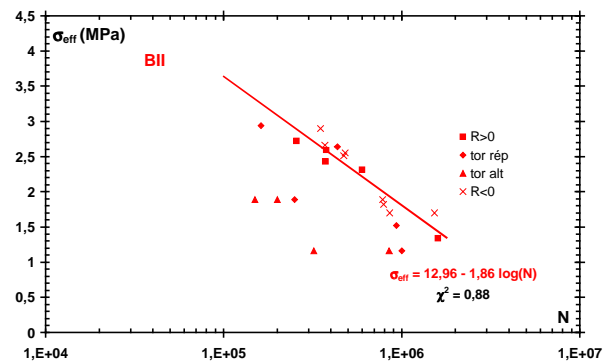


**Figure C.89** – Diagramme d'endurance en contrainte efficace sous chargement de traction, matériau **BII**

Dans les courbes **Figure C.90**, **Figure C.91**, nous incorporons les résultats des essais de torsion, en utilisant une contrainte efficace dont la définition est semblable à celle de la traction. En effet, la contrainte efficace utilisée ici pour les points de torsion considère pour les points de torsion alternée seulement la partie correspondante au chargement ( $0^\circ$  ;  $+\theta_{\max}$ ).



**Figure C.90** – Diagramme d'endurance en contrainte efficace sous chargement de traction et de torsion, matériau **BI**



**Figure C.91** – Diagramme d'endurance en contrainte efficace sous chargements de traction et de torsion, matériau **BII**

Les résultats de durée de vie du matériau **BII** ne s'accroissent pas au critère en contrainte efficace telle qu'elle est définie pour les essais de torsion. Ceci montre qu'une modification de sa définition est nécessaire pour prendre en compte les points de torsion alternée.

#### Remarque :

Les observations microscopiques des fissures survenues lors des essais de torsion alternée ont permis de montrer qu'il existait deux départs de fissures (*cf.C.III.4*). Dans ce sens, le chargement  $(-\theta_{\min} ; +\theta_{\max})$  devra être dissocié en deux chargements  $(-\theta_{\min} ; 0^\circ)$  et  $(0^\circ ; +\theta_{\max})$ . L'avancée de la fissure est gouvernée par le cumul des deux chargements  $(-\theta_{\min} ; 0^\circ)$  et  $(0^\circ ; +\theta_{\max})$  et le diabolos reste toujours sous un chargement positif de contrainte.

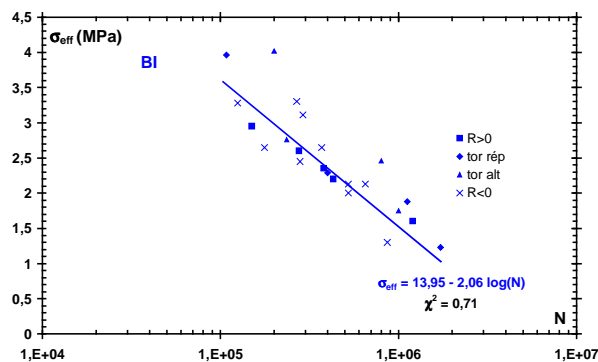
Compte tenu de cette remarque, pour un  $(-\theta_{\min}; +\theta_{\max})$ , la contrainte efficace choisie pour être réellement opérante lors du cycle de fatigue en torsion alternée est la suivante :

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{max}}^p - \sigma_{\text{min}}^p$$

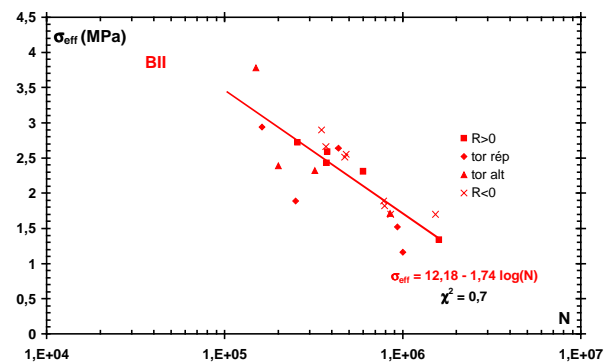
Nous rappelons que  $\sigma_{\text{max}}^p$  est la contrainte maximale principale mesurée à la position  $\theta_{\text{max}}$ . Le suivi de la facette la plus contrainte à cette position lors du déchargement permet de mesurer la contrainte principale maximale correspondante à cette facette à la position  $\theta_{\text{min}}$ , qui vaut  $\sigma_{\text{min}}^p$  (cf. C.V.33). La contrainte  $\sigma_{\text{min}}^p$  étant négative, cette définition de la contrainte efficace permet donc d'additionner les deux états de contraintes des deux positions extrêmes du cycle de chargement.

Pour les essais de torsion répétée, la même notion de contrainte efficace que pour la traction reste valable, elle permet en effet de prendre en compte l'effet du renfort.

Les courbes *Figure C.92* et *Figure C.93* montrent respectivement pour les matériaux **BI** et **BII** que ce changement dans la définition de la contrainte efficace permet la prise en compte de la totalité des essais dans une courbe unique d'endurance.



*Figure C.92* – Diagramme d'endurance en contrainte efficace modifiée sous chargement de traction et de torsion, matériau **BI**

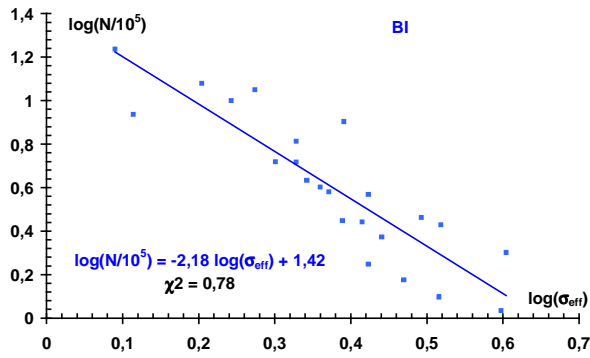


*Figure C.93* – Diagramme d'endurance en contrainte efficace modifiée sous chargements de traction et de torsion, matériau **BII**

Les courbes de régression obtenus sur l'ensemble des essais pour les deux matériaux **BI** et **BII** permettent d'établir une écriture de la durée de vie comme étant une fonction puissance de la contrainte efficace :

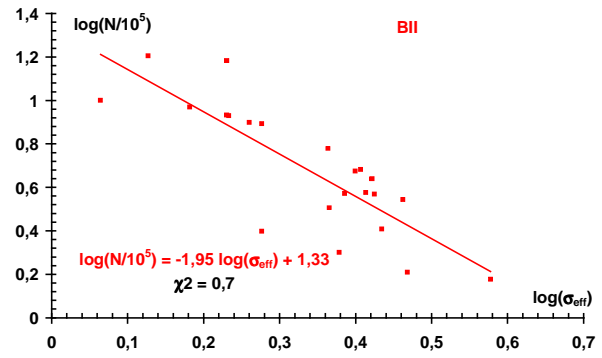
$$N = \left( \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_0} \right)^\alpha * 10^5 \text{ Cycles}$$

L'ensemble des essais est traduit *Figure C.94* et *Figure C.95* respectivement pour les matériaux **BI** et **BII** dans des représentations (log-log) pour simplifier le calcul des paramètres  $\sigma_0$  et  $\alpha$ .



**Figure C.94** – Diagramme d'endurance log-log pour l'ensemble des essais de fatigue du matériau

**BI**



**Figure C.95** – Diagramme d'endurance log-log pour l'ensemble des essais de fatigue du matériau

**BII**

Les paramètres associées pour les deux matériaux sont enfin donnés dans le tableau **Tab C.7**.

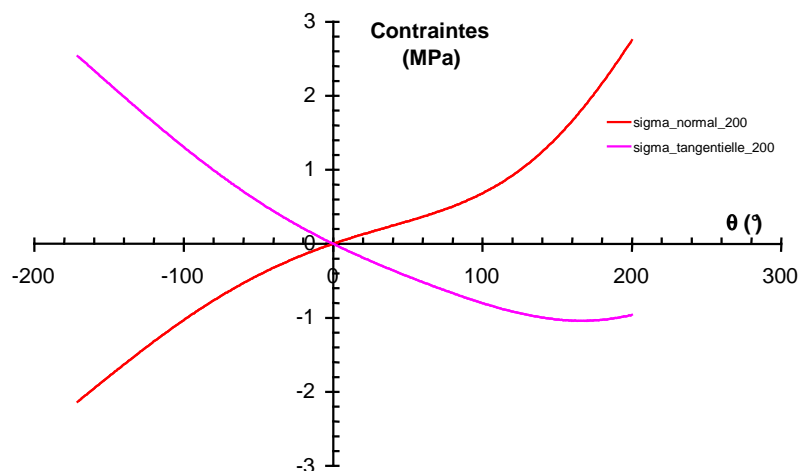
Matériau <b>BI</b>	Matériau <b>BII</b>
$\sigma_0 = 4,48$ (MPa)	$\sigma_0 = 4,85$ (MPa)
$\alpha = -2,18$	$\alpha = -1,94$

**Tab C.7** – Paramètres de durée de vie des matériaux **BI** et **BII**

### C.V.6. Critère généralisé

Le critère de durée de vie tel qu'il est décrit ne peut pas être utilisé pour une application industrielle. Pour être prédictif, le critère obtenu pour les essais de traction et torsion est généralisé pour n'importe quel chargement cyclique. En effet, il s'agit de trouver une écriture susceptible d'être introduite dans un post-processeur utilisant le calcul des contraintes principales locales.

Traçons **Figure C.96** l'évolution de la contrainte normale (contrainte principale maximale) vue par la facette la plus endommagée et celle de la contrainte tangentielle correspondante au cours d'un chargement de torsion dont l'angle maximal atteint est de  $200^\circ$ .



**Figure C.96** – Evolution des contraintes normale et tangentielle à la facette la plus contrainte à la position  $200^\circ$  au cours du déchargement pour le matériau **BII**

Il apparaît que dans le cas de la torsion alternée, la contrainte tangentielle est maximale pour la position correspondante à l'angle  $\theta_{\min}$ . Par ailleurs, lors des essais de traction ou de traction-compression, la contrainte tangentielle est nulle. Pour l'essai de torsion répétée, la contrainte tangentielle maximale au cours du cycle reste négative. Ces résultats impliquant la contrainte tangentielle permettent d'établir une écriture généralisé du critère en contrainte efficace. Nous pouvons donc proposer l'écriture suivante :

$$\text{Si } (\sigma_{\text{tangentielle}})_{\text{max cycle}} > 0, \quad \text{alors,} \quad \sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{max}}^p - \sigma_{\text{min}}^p$$

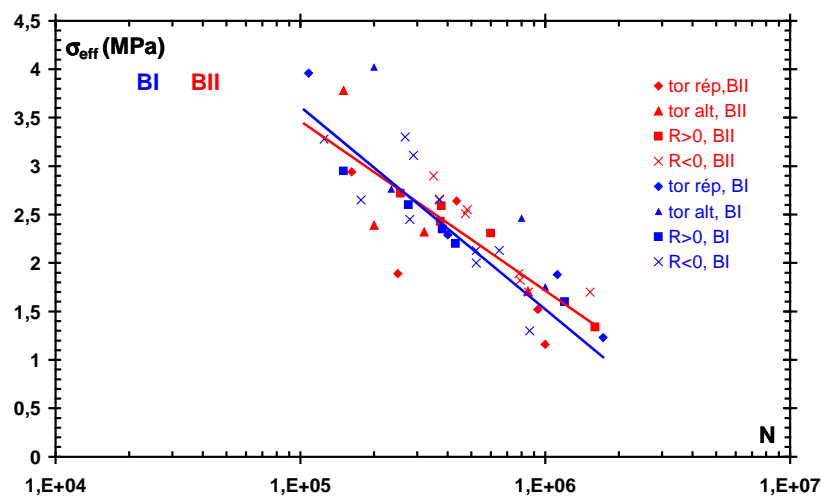
$$\text{sinon,} \quad \sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{max}}^p - \text{Sup}(0, \sigma_{\text{min}}^p)$$

Cette écriture paraît valable pour décrire la durée de vie quel que soit le mode de sollicitation appliqué. Le seul cas où la fissure avance par le concours de la contrainte principale maximale aux deux positions extrêmes du cycle est celui de la torsion alternée. Dans ce cas, la contrainte tangentielle maximale au cours du cycle est positive.

Toutefois, ce type de représentations présente l'inconvénient suivant de ne pas pouvoir traduire l'endommagement survenu sur des essais en compression seule. Mais celui demeure très faible ou inexistant. L'effet du renfort à  $R_\sigma > 0$  semble être pris en compte puisque dans le cas des essais à rapport de charge positif, l'amplitude de contrainte efficace rend compte du chargement minimal restant positif au cours du cycle de fatigue.

### C.V.7. Influence des charges de silice sur la durée de vie

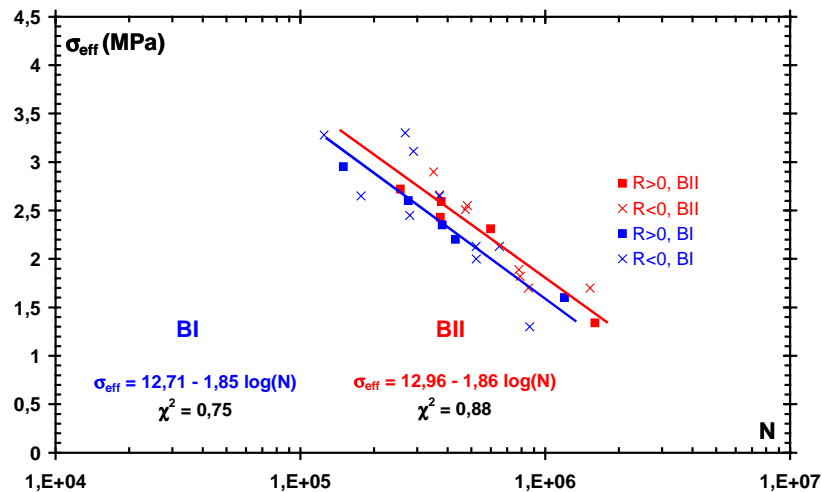
La comparaison entre les durées de vie des matériaux **BI** et **BII** peut maintenant être effectuée grâce au critère en contrainte principale efficace. La *Figure C.97* présente l'ensemble des résultats des essais de fatigue en traction et en torsion, elle consiste en une superposition des deux courbes *Figure C.92* et *Figure C.93*. Les lignes correspondent aux régressions linéaires effectuées sur l'ensemble des points chaque matériau. Il apparaît peu de différence entre les deux matériaux.



*Figure C.97* – Ensemble des résultats de durée de vie pour les matériaux **BI** et **BII** traduits selon le critère de contrainte principale efficace

Cependant, cette conclusion ne peut être définitive puisque les microstructures des matériaux présentent des états de dispersion des charges de silice et des états d'adhésion charge / matrice différentes. La propagation des fissures doit être tributaire de ces deux propriétés.

Pour cette raison, nous présentons l'influence des charges de silice sur la durée de vie en séparant les modes de sollicitation. Premièrement, la *Figure C.98* trace selon le même critère la comparaison des durées de vie en traction et en traction-compression des deux matériaux.



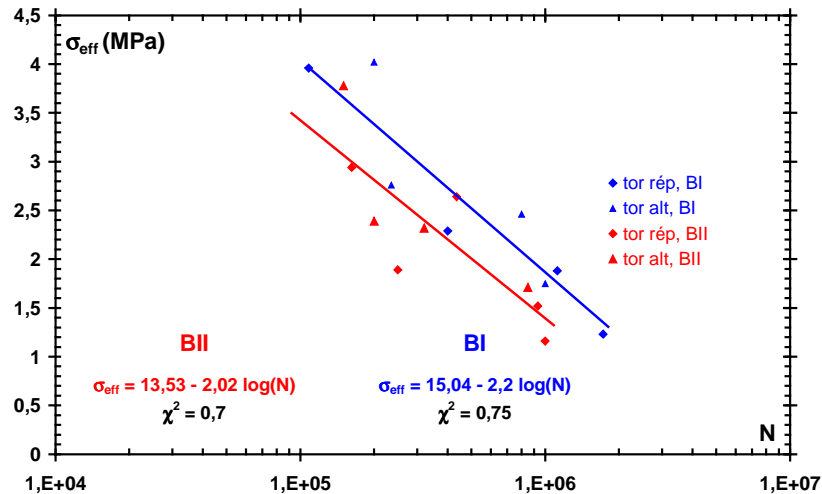
*Figure C.98* – Diagramme d'endurance en contrainte efficace sous chargements de traction pour les matériaux **BI** et **BII**

Le matériau **BII** semble présenter une meilleure durée de vie. Nous rappelons ici que le matériau **BII** dispose d'une moins bonne adhésion charge / matrice et d'une taille d'agglomérats plus élevée que le matériau **BI**. Il est ainsi surprenant de constater qu'il présente une meilleure durée de vie que le matériau **BI** alors que sous sollicitation monotone, le matériau **BI** est plus renforcé par la présence de charge et ses propriétés de cristallisation sont meilleures.

Sous sollicitation de fatigue, le matériau **BII** semble s'accommoder à la déformation en dissipant plus d'énergie, l'effort subi reste inférieur à celui subi par le matériau **BI** (*cf. Figure C.17*). La fissuration semble avancer moins vite que pour le matériau **BI** qui subit un état de contraintes plus élevé et qui nécessite de rompre pour libérer de l'énergie.

Cet effet s'inverse sous sollicitation de torsion, la *Figure C.99* trace l'ensemble des durées de vie des essais de torsion pour les matériaux **BI** et **BII**. Le matériau **BII**, cette fois, présente une plus faible durée de vie.

Il apparaît que le chargement en cisaillement endommage de manière plus prononcée le matériau **BII**. Il en résulte que la formulation du matériau **BI** paraît meilleure pour une pièce travaillant en torsion. Pourtant, le couple stabilisé au millième cycle pour le matériau **BI** est supérieur à celui du matériau **BII**, (*cf. Figure C.18*). Le chargement en cisaillement augmente la dissipation cyclique. Pour le matériau **BI**, cela lui permet de mieux résister à la fissuration.



**Figure C.99** – Diagramme d’endurance en contrainte efficace sous chargements de torsion pour les matériaux **BI** et **BII**

### C.V.8. Conclusion

*Ce dernier chapitre a été réalisé dans le but d’obtenir un critère de durée de vie qui soit intrinsèque au comportement mécanique des matériaux de l’étude. Les sollicitations mécaniques validées par ce critère concernent la compression, la traction et la torsion.*

*Pour ce faire, une modélisation du comportement hyperélastique est effectuée pour connaître, au moyen du calcul par éléments finis, l’état de contraintes localement subies par les matériaux. La loi de comportement hyperélastique incompressible semble satisfaisante pour décrire cet état. Une méthode d’optimisation spécifique est établie pour décrire les essais de torsion et de traction.*

*Par ailleurs, la mesure du chargement local correspondant au cycle de torsion s’avère délicate à cause des rotations matérielles survenues lors des grandes déformations. Un calcul spécifique est proposé pour établir un suivi de la facette matérielle la plus contrainte lors du cycle de chargement.*

*Le critère de durée de vie établi utilise les contraintes principales maximales calculés au lieu de l’amorçage des fissures. La durée de vie des matériaux a pu être décrite au moyen d’une contrainte efficace. Sa définition est adaptée en fonction des observations microscopiques des orientations des fissures pour les essais de torsion.*

*Ce critère permet enfin la comparaison des durées de vie des matériaux de cette étude **BI** et **BII**. Globalement, l’influence des charges de silices incorporées ainsi que celle des propriétés physico-chimiques liées à l’élaboration des matériaux sur la durée de vie n’est pas grande. Toutefois, la résistance à la fissuration semble être dépendante du mode de chargement appliqué. Si le matériau **BII** présente une meilleure endurance en traction, il semble s’endommager de manière plus importante en torsion.*

---

## **CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES**

---



La prévision de la durée de vie du caoutchouc naturel renforcé par les charges de silice constitue un enjeu industriel important. Pour répondre à cette problématique, ce travail a été entrepris en suivant les étapes suivantes :

- élaboration des matériaux ;
- modélisation du comportement mécanique des élastomères de l'étude ;
- établissement d'un critère de durée de vie.

L'intérêt est porté d'abord vers la compréhension des phénomènes physico-chimiques régissant la formulation du caoutchouc naturel chargé de silice. Cette étape est primordiale car elle permet d'optimiser le choix de deux matériaux pour l'étude du comportement et de la durée de vie. La modélisation du comportement des matériaux est basée ensuite sur une étude expérimentale approfondie des phénomènes mécaniques présents. Pour établir un critère de durée de vie, il s'agit enfin de trouver une corrélation entre le chargement mécanique appliqué au matériau et sa durée de vie en service.

### **Elaboration et caractérisation des mélanges**

La première partie de ce travail « élaboration et caractérisation des matériaux » a été réalisée pour comprendre les différentes interactions possibles entre les charges de silice et le caoutchouc naturel. La silice précipitée présente une morphologie complexe avec différentes sous-échelles allant de la particule élémentaire jusqu'à la poudre en passant par l'agrégat et l'agglomérat. Pour qu'elle soit « nano-renforçante » dans une matrice caoutchoutique, la silice doit pouvoir être dispersée à l'échelle de l'agrégat. Les charges de silice interfèrent dans le processus d'élaboration et leur état de dispersion dans les mélanges s'en trouve modifié. Les silices étudiées diffèrent principalement par l'étendue de leur surface spécifique  $S_{spé}$ . Nous les avons nommées silice **I** pour la silice disposant d'une surface  $S_{spé} = 113 \text{ m}^2/\text{g}$  et silice **II** pour la silice ayant une surface  $S_{spé} = 189 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Cette première partie portant sur l'élaboration avait pour objectif l'obtention de deux matériaux chargés respectivement des deux silices et dont la matrice en caoutchouc naturel présente des propriétés de réticulation similaires. Grâce au protocole de mise en œuvre choisi et aux propriétés de haute dispersibilité des silices « HDS » fabriquées par Rhodia, nous sommes parvenus à obtenir des dispersions de silice optimales. En revanche, les quantités des ingrédients de vulcanisation incorporés ont un rôle sur la dispersion des silices.

Au cours de ce travail de formulation et de caractérisation, nous avons pu éclaircir les points suivants :

- Les observations microscopiques des charges de silice avant leur incorporation dans les mélanges accompagnées de microanalyse élémentaire ont permis d'abord de déterminer les compositions chimiques des silices et de confirmer leur homogénéité. Elles ont permis ensuite d'établir une description précise de leur morphologie et de leur taille. La silice **I** présente une grande dispersion de taille de poudre (de quelques microns à environ 560  $\mu\text{m}$ ) alors que la taille de poudre de silice **II** est plus régulière (200 à 300  $\mu\text{m}$ ). La

compaction des agrégats des deux silices et leurs tailles de particules élémentaires respectives (26 nm pour la silice **I** et 15 nm pour la silice **II**) sont vraisemblablement responsables des morphologies des poudres ;

- les mesures de désagglomération des poudres de silice sous ultrasons en milieu aqueux confèrent à la silice **I** une meilleure dispersibilité. Toutefois, la formulation et notamment l'agent de recouvrement et de couplage conditionne la dispersibilité de la silice ;
- la formulation du caoutchouc naturel renforcé de silice comporte plusieurs ingrédients. Le silane : agent de couplage et de recouvrement joue un rôle principal pour l'adhésion des charges de silice aux chaînes du caoutchouc naturel. Si les silices sont mal recouvertes par cet agent, elles peuvent par ailleurs interagir avec des éléments de vulcanisation tels que l'agent accélérateur CBS.

Ce point a été déterminant lors de la formulation des mélanges pour obtenir des matériaux présentant des matrices caoutchoutiques de réticulation similaire. Une telle formulation s'est avérée être une tâche délicate. Pour ce faire, nous avons élaboré deux matériaux de même formulation, chargés respectivement des deux silices **I** et **II**. Ensuite, nous avons élaboré un troisième matériau chargé de la silice **II** dont les quantités incorporées des agents CBS et de son activateur (l'acide stéarique) ont été ajustées. Ce recalage des taux incorporés a été effectué en fonction de la surface spécifique totale de la silice puisqu'il s'est avéré que la silice de grande surface spécifique, en adsorbant l'accélérateur de vulcanisation, mène à des hétérogénéités de réticulation.

La caractérisation rhéologique a mené par la suite à la validation de l'opération du recalage pour le choix des matériaux de l'étude selon le critère fixé. Les essais de gonflement dans le xylène ont permis enfin de confirmer les résultats des essais de rhéologie. Ces résultats montrent enfin que la surface spécifique de la silice agit de manière importante sur le processus de vulcanisation et sur l'état de réticulation de la matrice ;

- les analyses élémentaires effectuées par dispersion de longueur d'onde ont permis de valider le procédé d'élaboration et de confirmer l'homogénéité de la dispersion des éléments de vulcanisation tels que le soufre et l'oxyde de Zinc ;
- consciemment, le réajustement opéré en fonction de la surface spécifique de la silice ne prend pas en compte la quantité du silane incorporé. En effet, cet agent contient des tétrasulfanes susceptibles d'agir sur l'état de réticulation des matrices. Cette contrainte d'élaboration a mené à l'élaboration de matériaux présentant des états de dispersion de silice différents ;
- les matériaux choisis pour l'étude du comportement et de la durée de vie nommées **BI** et **BII** ont subi une caractérisation détaillée de leur microstructure. Grâce aux techniques d'observation par microscopie électronique à balayage et d'analyse de composition par dispersion de longueur d'onde ou d'énergie, nous avons pu exposer les points suivants :
  - l'état de dispersion des agrégats dans les mélanges réticulés a été étudié. La caractérisation granulométrique a permis d'établir que la silice **I** disposait d'une meilleure dispersion. En effet, la taille moyenne des agrégats de silice **I** est plus grande que celle de la silice **II**. De plus, la fraction surfacique occupée par les agrégats de silice **I** est plus grande que celle de la silice **II**. Ceci permet de montrer que la surface de greffage agrégat / gomme est plus grande dans le mélange **BI** ;

- l'état de dispersion à l'échelle des agglomérats a été également caractérisé. La taille moyenne des agglomérats de silice **II** est plus grande que celle de la silice **I**. Le déficit en agent de couplage et de recouvrement en fonction de la surface spécifique élevée mène dans le cas de la silice **II**, à la réduction de la dispersion des agglomérats pour atteindre l'échelle de l'agrégat ;
- A cause de ce déficit, il peut y avoir réagglomération des charges de silice. Nous pensons que cela se produit à travers une couche de polymère vitreuse à l'interface des agglomérats [Kluppel2004]. L'observation microscopique de l'endommagement lors de la traction in-situ montre une décohésion autour de ces entités (agglomérats reliés par du polymère lié) ;
- la présence d'inclusions rigides composées d'éléments chimiques inattendus dans les mélanges tels que (K, Mg, Cl, P, Ca...) a été décelée. Grâce à des investigations de composition chimique de l'ensemble des ingrédients de la formulation, il a été démontré que ces inclusions provenaient du caoutchouc naturel. Leur morphologie n'est pas régulière et présente des pointes acérées, leur diamètre équivalent allant de 20 à 200  $\mu\text{m}$ . Le taux de ces inclusions reste toutefois limité, de l'ordre de 0,08 %.

### Comportement mécanique

L'étude expérimentale du comportement sous différentes conditions de sollicitation a mis en évidence la concomitance de plusieurs phénomènes : « renforcement, adoucissement cristallisation, viscoélasticité, endommagement ». L'influence des charges de silice est importante. Selon les conditions de sollicitation, les charges de silice agissent à la fois dans le renforcement et dans l'adoucissement des propriétés mécaniques des matériaux. Pour comprendre les phénomènes qui sont impliqués, des essais de diffraction aux rayons X permettent de caractériser la cristallisation. Ensuite, des observations microscopiques des éprouvettes étirées permettent de suivre l'endommagement au cours de la déformation.

La caractérisation microstructurale, accomplie dans la **partie A**, permet de comprendre la participation des charges de silice dans le changement des propriétés mécaniques. Les mécanismes impliqués sont l'hyperélasticité, la viscoélasticité, et l'endommagement. Grâce à la différence existante entre les deux matériaux, des conclusions peuvent être avancées pour comprendre les résultats de la campagne expérimentale :

- la comparaison des comportements mécaniques des matériaux **BI** et **BII**, soumis à des sollicitations monotones, a mis en évidence l'influence de la dispersion des charges de silice sur le renforcement. Aux faibles elongations, la raideur est plus importante en fonction de la taille des agglomérats. Aux grandes déformations, le renforcement est tributaire de la dispersion à l'échelle de l'agrégat. Ce renforcement est accentué d'autant plus que les agrégats de silice peuvent agir comme des nœuds de réticulation et intensifier la cristallisation des matériaux ;

- l'influence de la vitesse sur le comportement mécanique ainsi que les essais de relaxation informent sur la viscoélasticité des matériaux. La viscoélasticité ne devient importante qu'à partir d'un certain seuil de déformation qui semble correspondre au seuil de cristallisation ;
- les essais de diffraction aux rayons X ont permis de déterminer le seuil de déformation pour lequel apparaît la cristallisation ainsi que la nature de la maille cristalline induite par la déformation. Ensuite, la cinétique de cristallisation en fonction de la déformation a été présentée. Le matériau **BI** cristallise pour un seuil de déformation plus faible et ce, en plus grande proportion par rapport au matériau **BII** ;
- le taux de cristallisation augmente avec le maintien sous déformation montrant ainsi qu'il existe un cumul de cristallisation pendant le temps de chargement. Cette propriété confère au matériau un renfort lors d'une sollicitation de fatigue, un mécanisme est proposé pour expliquer l'augmentation du taux de cristallisation au cours du temps ;
- les essais de traction cyclique ont montré une augmentation de la dissipation en fonction de la déformation maximale imposée. L'état d'adhésion des charges ainsi que la dispersion ont une influence sur l'amplification de la dissipation puisque le matériau **BII** présente une plus grande dissipation ;
- les adoucissements (cyclique et en relaxation) semblent être intimement liés à la modification du réseau renforçant ou à son endommagement. Mais pas seulement, l'adoucissement des contraintes dans les matériaux est nettement amplifié après apparition de la cristallisation ;
- les mécanismes d'endommagement ont été observés. Grâce à un suivi de l'évolution de la microstructure sous sollicitation monotone, l'incompressibilité des matériaux peut être mise en doute. En effet, un mode de cavitation semble être prépondérant, c'est celui de la cavitation par décohésion. Elle se produit autour des inclusions provenant du caoutchouc naturel, autour des agglomérats Si-Pi-Si et autour des agglomérats Si-Si de taille supérieure à 1,3  $\mu\text{m}$ . Grâce au greffage des agrégats par l'agent de couplage et de recouvrement, les agrégats présentent quant à eux une bonne adhésion à la gomme et continuent à renforcer le matériau aux grandes déformations. Grâce à ces observations, on peut ainsi comprendre l'effet de la dispersion des charges, de leur surface spécifique, sur le comportement mécanique du caoutchouc naturel chargé.

## Fatigue

L'objectif final de cette étude consiste à mettre en place un critère capable de prévoir la durée de vie des matériaux en fonction du chargement mécanique appliqué. Les modes de sollicitation concernent la traction-compression et la torsion.

La campagne d'essais de fatigue est réalisée sur des éprouvettes de type diabolo pour leur aptitude à pouvoir subir les deux modes de sollicitation (traction et torsion). Le nombre de cycles de fatigue menant à un amorçage d'une fissure d'une taille d'un millimètre est identifié à la durée de vie des matériaux. Il s'agit par la suite, de déterminer les variables mécaniques locales capables de prédire la durée de vie. Enfin, les observations microscopiques des faciès

de rupture donnent des informations importantes pour établir ce critère. Lors de cette partie, nous avons ainsi développé les points suivants :

- le comportement mécanique en endurance des matériaux a été caractérisé, le suivi des variables macroscopiques (force, déplacement, couple, angle, dissipation d'énergie) durant plusieurs milliers de cycles, et ce, grâce à une procédure spécifique d'acquisition de données, a permis de montrer l'existence de relaxation et de fluage cycliques. Le comportement des matériaux en endurance présente un premier adoucissement jusqu'au sixième cycle, ce qui correspond à l'effet Mullins. Ensuite, le matériau continue à s'adoucir jusqu'au millième cycle et de manière moins importante que l'adoucissement des six premiers cycles. Enfin, le comportement des matériaux peut être considéré stabilisé. Ceci permet de considérer le millième cycle comme étant le cycle stabilisé décrivant le comportement des matériaux en endurance ;
- les tendances de durée de vie sont tracées en fonction des variables mécaniques globales, il en résulte la nécessité de prendre en compte deux variables mécaniques du cycle de chargement (amplitude de chargement et chargement moyen). Ceci nous a mené au tracé de diagramme de Haigh pour établir des lignes d'iso-durée de vie en fonction de ces deux variables. Seulement, le calcul des variables mécaniques locales s'est avéré nécessaire ;
- pour ce faire, la modélisation du comportement est hyperélastique incompressible de type Rivlin au second ordre. A l'aide de trois coefficients et grâce à une procédure établie pour l'optimisation des coefficients, les résultats numériques reproduisent le comportement des matériaux à la fois en traction et torsion. Il est vrai que cette modélisation ne peut pas décrire la dissipation cyclique qui peut provenir de plusieurs phénomènes (variation de volume, viscoélasticité, frottements internes, cristallisation, endommagement). Toutefois, le choix est effectué pour décrire seulement la montée en charge, partie la plus endommageante du cycle de chargement ;
- L'étude des mécanismes d'endommagement est effectuée à travers les observations macroscopiques et microscopiques des faciès de rupture. Ce travail a présenté les points suivants :
  - l'amorçage des fissures est sub-surfacique. Il est dû à la décohésion des inclusions issues du caoutchouc naturel. L'amorçage se produit probablement dès les premiers cycles du chargement ;
  - l'origine du renfort en fatigue est présenté à travers les observations en coupe des fissures de fatigue. Les coupes mettent en évidence un phénomène de bifurcation des fissures propagées. Contrairement aux observations de [Saintier2001] sur le caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone pour lequel les bifurcations ne se produisent qu'à rapport de charge positif, dans le cas du caoutchouc naturel renforcé de silice, cet aspect est rencontré quel que soit le rapport de charge appliqué ;
  - le mécanisme de propagation correspondant aux bifurcations a été proposé, il est basé sur des observations microscopiques des modes d'endommagement. Deux modes principaux ont été décelés : le premier concerne la décohésion d'agglomérats de Si-PI-Si, le second est celui de la rupture de l'agglomérat de silice. La décohésion favorise la naissance de cavités au sein des matériaux et joue

un rôle privilégié dans le processus de propagation. Autour de ces cavités, apparaissent des structures fibrillaires, l'anisotropie du comportement vis à vis de l'endommagement dans cette zone semble vraisemblablement être responsable du phénomène de bifurcations menant ainsi au renfort des matériaux en fatigue.

- Quel que soit le mode de sollicitation, l'observation de l'orientation des fissures indique que les fissures se propagent en mode d'ouverture, mode I. La fissure est orientée dans la direction de la plus grande contrainte principale atteinte au cours du cycle. Concernant les essais de torsion, les orientations des fissures semblent dépendre de l'angle maximale de torsion imposé. Il apparaît pour les essais de torsion alternée une interaction entre deux fissures correspondant respectivement aux angles minimal et maximal. Ces deux fissures coopèrent localement pour faire avancer une fissure principale en dents de scie dans le plan perpendiculaire à l'axe du diabol ;
- Le critère de durée de vie est développé grâce d'une part, à la campagne d'essais de fatigue sous chargement de traction, traction compression et torsion ensuite, à l'aide des observations microscopiques des fissures de fatigue;
- Il est basé sur la calcul de la contrainte principale maximale au cours du cycle. En traction-compression, cette contrainte est toujours perpendiculaire au plan de fissure. En torsion, les rotations du repère de contraintes nous a amenés à établir un suivi de la facette la plus endommagée correspondant à l'angle maximal pour définir la contrainte principale maximale atteinte au cours du cycle de chargement ;
- Les diagrammes d'endurance de type Whöler sont préférés aux diagrammes de type Haigh pour la description de la durée de vie. En effet, une contrainte efficace incluant dans sa définition deux variables de chargement est capable de décrire à la fois les essais de traction, et de traction-compression et torsion. Dans le cas des essais de torsion alternée, la définition de cette contrainte efficace est modifiée en relation avec les observations des orientations des fissures, et ce, pour permettre de prendre en compte leur durée de vie par le critère.
- Enfin, grâce à ce critère de durée de vie, il a été établi que les matériaux **BI** et **BII** présentaient globalement la même durée de vie. Toutefois, le mode de sollicitation agit sur les propriétés de résistance à la fissuration, si le matériau **BII** présente une meilleure endurance en traction, il est moins résistant en torsion que le matériau **BI**.

## Perspectives

On retiendra dans ce travail que le choix des matériaux pour étudier l'influence des charges de silice sur la durée de vie est une étape complexe. Si la surface spécifique représente la surface disponible pour être mise en contact avec la gomme, l'étude du renforcement par les charges de silice doit également fixer les propriétés de l'interface silice / gomme. Il serait donc intéressant d'élaborer un matériau sans agent de couplage et de recouvrement pour favoriser l'agglomération des charges. Ceci permettra d'élaborer un matériau très endommageable. Les résultats de durée de vie d'un tel matériau pourront par la suite être comparés à ceux établis pour les matériaux étudiés.

L'étude des mécanismes présents lors de la déformation des matériaux a révélé la présence de la viscoélasticité et de l'endommagement. Le modèle choisi pour décrire l'état de contraintes local reste simplifié car il traduit uniquement l'hyperélasticité du caoutchouc naturel chargé de silice. Il serait donc nécessaire de mettre en place une modélisation du comportement qui prend en compte les phénomènes réellement présents (micro-macro).

De plus, une telle démarche permettrait de prendre en compte l'état de dissipation locale d'énergie. En effet, cette dissipation semble avoir une influence sur la durée de vie. A travers la simulation de l'état de dissipation local en fond de fissure, ce point pourra être éclairci.

L'utilisation de la diffraction aux rayons X s'est révélée probante pour déterminer un indice sur le taux de cristallisation généré par la déformation. Le cumul de cristallisation pendant le temps de déformation a été montré. Il reste maintenant à quantifier la cristallisation sous chargement cyclique, l'effet du cumul de la cristallisation en fatigue pourra ainsi être confirmé et quantifié afin d'être intégré dans le critère de durée de vie.

Enfin, la robustesse du critère de durée de vie établi doit être vérifiée à travers des essais de chargement complexe sur des pièces industrielles.

---

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---



- [Abraham2004] Abraham F., Alshuth T., Jerrams S., The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers, *Materials and Design*, (2004)
- [Agarwal2005] Agarwal K., Setua D.K. , Sekhar K., Scanning electron microscopy study on the influence of temperature on tear strength and failure mechanism of natural rubber vulcanizates, *Polymer Testing* 24 (2005) 781–789
- [Alexander1955] Alexander L.E., Ohlberg S., Taylor G.R., X-ray diffraction studies of crystallization in elastomers, *Journal of Applied Physics*, 1955, 26, p. 1068-1074.
- [André1998] André N, Critère local d’amorçage de fissure en fatigue dans un élastomère de type NR, *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998
- [Andrews1962] Andrews E.H., Spherulite morphology in thin films of natural rubber, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1962, A270, p. 232-241.
- [Andrews1972] Andrews E.H., Owens P.J., Singh A., Microkinetics of lamellar crystallization in a long chain polymer, *Rubber Chemistry and Technology*, 1972, 45, p. 1315-1333.
- [Ansarifar2002] Ansarifar M.A, Jain A., Nanapoolsin T., Silane-silica reinforcement of some natural rubber vulcanisates, *Journal of rubber research*, 2000, 3, p 169-184.
- [Ansarifar2003] Ansarifar A, R., Nijhawan T., Nanapoulsin, M., et al., Reinforcing effect of silica and silane fillers on the properties of some natural rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 2003, 76, p. 1291-1310.
- [Ansarifar2004] Ansarifar A., Azhar A., Ibrahim N, Shiah S.F, Lawton J.M.D., The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber, *International journal of adhesion and adhesives*, 2005, 25, p. 77-86.
- [Arruda1993] Arruda E.M., Boyce M.C., A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, 41, p. 389-412.
- [Avrami1939] Avrami M., Kinetics of phase change, I. General theory, *Journal of Chemical Physics*, 1939, 7, p. 1103-1112.
- [Bassett1968] Bassett D.R., Boucher E.A., Zettlemoyer A.C., Adsorption studies on hydrated and dehydrated silicas, *Journal of colloid and interface science*, 1968, 27, p. 649-658.
- [Besson1997] Besson, J, Foerch R., Large scale object-oriented finite element code design, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1997, 142, p. 165-187.
- [Bhowmick1984] Bhowmick, Modelling of fracture surfaces of elastomer, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1984, 37, n° 3, p. 191
- [Bokobza2003] Bokobza L, Rapoport O, Silica and carbon black reinforcement of natural rubber, *Macromolecular symposia*, 2003, 194, p. 125-133

- [Bomal1993] Bomal Y., Cochet P., Dejean B., Influence of specific surface area and quantity of precipitated silica on the properties of a precipitated silica filled natural rubber, Meeting of the rubber division, American chemical society, Denver, USA, 1993, May 18-21, paper 39
- [Bomal1996] Bomal Y., Cochet P., Dejean B., Fourré P., Labarre D., Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques, L'actualité chimique, 1996, 1, p. 42-48
- [Bomal1998] Bomal Y., Cochet P., Les silices, Tome I, Ecole supérieure des industries du caoutchouc, janvier 1998.
- [Bomal2005] Bomal Y., Guy L., Ladouce-Stelandre L., Cochet Ph., Elastomers Reinforcement by Precipitated Silicas, : KGK, Kautschuk Gummi Kunststoffe , 01-02/2005
- [Bragg1949] Bragg. L., The cristalline state, vol 1, Bell. And Sons, London, 1949
- [Brandrup1989] Brandrup J, Immergut E.H., Polymer handbook, 3<sup>rd</sup> edition , John Wiley, 1989
- [Brown1996] Brown R.P., Physical testing of rubber, Rapra, Chapman & Hall, 1996
- [Brunauer1938] Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American chemical society, 1938, 60, p. 309-319
- [Bueche1960] Bueche F., Molecular basis for the Mullins effect, Journal of applied polymer science, 1960, 4, p. 107-114
- [Bunn1942] Bunn C.W., Proceedings of the Royal Society of London A, 1942, 180, 40
- [Cantournet2002] Cantournet S., Endommagement et fatigue des élastomères, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2002
- [Castaing1996] Castaing J.C, Allain C., Auroy P., Auvray L., Pouchelon A., Nanosize hairy grains : a model system to understand the reinforcement, Europhysics letters, 1996, 36, 2, p 153-158
- [Chen1981] Chen C.H., Koenig J.L., Shelton J.R., Collins E.A., Characterization of the reversion process in accelerated sulfur curing of natural rubber, Rubber chemistry and technology, 1981, 54, p. 734-749
- [Clamroth1986] Clamroth R., Kempermann Th., Comparison of methods for the determination of tear strength, Polymer Testing, 1986, 6, p. 3-35.
- [Dannenbergl975] Dannenberg E.M., Effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubbers, Rubber chemistry and technology, 1975, 48, p. 410-444
- [Davies1979] Davies C.K.L., Long O.E., Morphology of trans-1.4-polyisoprene crystallised in thin films, Journal of Materials Science, 1977, 12, p. 2165-2183, Kinetics of crystallisation of trans-1.4 polyisoprene crystallised in thin films, Journal of Materials Science, 1979, 14, p. 2529-2536

- [Diani1999] Diani J., Contribution à l'étude du comportement élastique et de l'endommagement des matériaux élastomères, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 1999
- [Dieval1998] Dieval F., Contribution à la détermination de la structure des fibres et microfibrilles de PET, Thèse de doctorat, Mulhouse, 1998
- [Eng1994] Eng A.H., Ejiri S., Kawahara S., Tanaka Y., Structural characteristics of natural rubber--role of ester groups, Journal of Applied Polymer, symp., 1994, 53, p. 5-14
- [Felsen1981] Felsen M.F, Tortel J, Fluage sous contrainte variable. Fluage sous contrainte croissante. Fluage sous relaxation., Annales de chimie française, 1981, 6, p. 140-149
- [Flory1943] Flory P.J., Rhener J., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks, Journal of chemical physics, 1943, 11, p.512-520
- [Flory1947] Flory P.J., Thermodynamics of crystallization in high polymers, I. crystallization induced by stretching, Journal of Chemical Physics, 1947, 15, p. 397-408
- [Flory1953] Flory P. J., Rubber elasticity, in : Principles of polymer chemistry, Cornell university press, 1953, p. 432-493.
- [Fraser1976] Fraser RDB, Macrae TP, Miller A, Rowlands RJ, Digital processing of fibre diffraction patterns, Journal of Applied Crystallography, 1976, 9, p. 81-94
- [Gent1954] Gent A.N., Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates, Transactions of the Faraday Society, 1954, 50, p. 521-533
- [Gent1998] Gent A.N., Kawahara S., Zhao J., Crystallization and strength of natural rubber and synthetic cis-1.4-polyisoprene, Rubber Chemistry and technology, 1998, 71, p. 668-678
- [Greenwood1965] Greenwood G.W., Johnson R.H, The deformation of metals under small stresses during phase transformation, Proc. Roy. Soc, 1965, A-283, p. 403-422
- [Griffith1920] Griffith A.A., The phenomena of rupture and flow in solids, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 1920, 221, p. 163-198
- [Haidar1999] Haidar B., Villaume K., Vidal A., Effects of filler content on the adsorption of rubber chains, in : Eurofillers symposium, Lyon, France, Septembre 1999
- [Hair1970] Hair M.L., Hertl W., Acidity of surface hydroxyl groups, Journal of physical chemistry, 1970, 74, p. 91-94
- [Hamed1991] Hamed G.R, Energy dissipation and the fracture of rubber vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64, p. 493-500
- [Hanafi2001] Hanafi I., Ahmad Z. Mohd Ishak Z.A, Comparaison of cethylmethylammonium maleate and sulphenamide as an accelerator in carbon black filled natural rubber compounds, Polymer testing, 2001, 20, p. 607-614

[Hardwood1966] Hardwood J.A.C., Payne A.R., Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part IV. Unfilled vulcanizates, Journal of applied polymer science, 1966, 10, p. 1203-1211

[Harmon1966] Harmon D.J., Jacobs H.L., Degradation of natural rubber during mill mastication, Journal of applied polymer science, 1966, 10, p. 253-256.

[Heuvel1978] Heuvel H.M, Huisman. R, Effect of winding speed on the physical structure of as-spun PET fibres, including orientation-induced crystallization, Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22, p. 2229-2243

[Heuvel1981] Heuvel H.M, Huisman. R, Five line Model for the description of radial X-Ray, diffractometer scans of Nylon 6 Yarns, Journal of Applied Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1981, 19, p. 121-134

[Hoffman1976] Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I., Jr., The rate of crystallization of linear polymers with chain folding, in : Treatise on Solid State Chemistry, ed. Hannay N.B., Plenum Press, New York, 1976, 3, Chapter 7, p. 497-614

[Huisman1985] Huisman. R, Heuvel H.M ENKA Research Laboratories, Fiber Research Department, High Speed Fiber Spinning, Ziabicki. A, Kawai. H, Chap 11, Interscience, New-York, 1985.

[IFOCA] site web IFOCA, [www.ifoca.com](http://www.ifoca.com)

[James1943] James H.M., Guth E., Theory of the elastic properties of rubber, Journal of Chemical Physics, 1943, 11, p. 455-481

[Johnson1994] Johnson A.R., Quigley C.J., Mead J.L., Large strain viscoelastic constitutive models for rubber, part1 : Formulations, Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67, p. 904-917

[Kawahara2000] Kawahara S., Takubo T., Nishiyama N. et al., Crystallization behavior and strength of natural rubber: Skim rubber, deproteinized natural rubber, and pale crepe, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78, p. 1510-1516

[Kilian1994] Kilian H.G., Strauss M., Hamm W., Universal properties in filler-loaded rubbers, Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67, p. 1-16

[Kleemann1998] W. Kleemann and K. Weber, Elastomer processing, formulas and tables, Hanser Verlag, 1998

[Kluppel1995] Kluppel M., Heinrich G., Fractal structures in carbon black reinforced rubbers, Rubber chemistry technology, 1995, 68, p. 623-651

[Koyama2001] Koyama T. and Steinbuchel A., Natural rubber : From Cradle to grave, in : Biopolymers : polyisoprenoids, vol. 2 in the series Biopolymers, 2001, Wiley, p 436.

[LaCondamine1751] Journal du voyage fait par ordre du roi à l'Equateur servant d'introduction historique à la mesure des trois premiers degrés du méridien..., C M de La Condamine, 1751, Bibliothèque de l'institut de France

[Lake1964] Lake G.J, Ozone cracking, flex cracking and fatigue of rubber, Rubber Journal, 1964, 146, p. 30-39

[Lake1965] Lake G.J, Lindley P.B, The mechanical fatigue limit for rubber, Journal of Applied Polymer Science, 1965, 9, p. 1233-1251

[Lake1995] Lake G.J, Fatigue and fracture of elastomers, Rubber chemistry and technology, 1995, 68, p. 435-458.

[Laraba-Abbes1998] Laraba-Abbes F, Etude des comportements hyperélastique et viscohyperélastique de deux élastomères de type NR et PDMS par extensométrie optique bidimensionnelle, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Paris, 1998

[Layouni2004] Layouni K, Comportement et fatigue multiaxiale d'un élastomère chargé (NR-CB), Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004

[Leblanc2001] Leblanc J.L, Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, Progress in polymer science, 2002, 27, p. 627-687

[Leblond1989\_1] Leblond J.B., Devaux J., Devaux J.C., Mathematical modelling of transformation plasticity in steels I : case of ideal plastic phases, International Journal of Plasticity, 1989, 5, p. 551-572

[Leblond1989\_2] Leblond J.B., Mathematical modelling of transformation plasticity in steels II : coupling with strain-hardening phenomena, International Journal of Plasticity, 1989, 5, p. 573-591

[Lee1987] Lee D.J., Donovan J.A., Microstructural changes in the crack tip region of carbon black filled natural rubber, Rubber Chemistry and Technology, 1987, 60, p. 910-923

[Lee1993] Lee M.P, Hiltner A., Baer E., et al., Herringbone fracture of a polycarbonate/ABS blend, Journal of Materials Science, 1993, 28, p. 1491-1502

[Lindley1973] Lindley P.B., Relation between hysteresis and the dynamic crack growth resistance of natural rubber, International Journal of Fracture, 1973, 9, p. 449-462

[Lu1991] Lu C, Etude du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des élastomères en fatigue et en fissuration par fatigue. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 1991

[Magill1995] Magill J.H., Crystallization and morphology of rubber, Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68, p. 507-539

[Mandelkern1964] Mandelkern L., Crystallization of polymers, Mc Graw Hill, 1964, chap. 9, p. 306

[Mandelkern1967] Mandelkern L., Thermodynamic and morphological properties of bulk crystallized polymers, Polymer Engineering and Science, 1967, 7, p. 232-252

[Mark1978] Mark H.F, Othmer D.F, Overberger C.G, Seaborg G.T, Encyclopedia of chemical technology, 1989, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley-interscience

[Mark1994] Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., Science and technology of rubber, 1994, ed. Academic press, 2<sup>ème</sup> ed., p. 291

[Martin-Borret1998] Martin-Borret G., Sur la propagation de fissures dans les caoutchoucs synthétiques, Thèse LMS, LMS, Polytechnique, 1998

[Medalia 1994] Medalia A.I., Kraus G., Reinforcement of elastomers by particulate fillers, in : Science and technology of rubber, ed. J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich, Academic press, 2<sup>ème</sup> ed., 1994, p. 387-418. Chapter 8

[Mercier2001] Mercier J.P., Maréchal E., Chimie des polymères : synthèse, réactions, dégradation, Traité des matériaux, 2001, vol 13, Presses polytechniques et universitaires romandes, p.162-167

[Michelin] site web Michelin, [www.michelin.fr](http://www.michelin.fr)

[Miehe2000] Miehe C., Keck J., Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation, Journal of Mechanics and Physics of Solids, 2000, 48, p. 323-365.

[Mitchell1968] Mitchell C.C., Meier D.J., Rapid stress-induced crystallization in natural rubber, Journal of Polymer Science A-2, 1968, 6, p. 1689-1703

[Mitchell1984] Mitchell G.R., A wide-angle X-ray study of the development of molecular orientation in crosslinked natural rubber, Polymer, 1984, 25, p. 1562-1572

[Miyamoto2003] Miyamoto Y., Yamao H. Sekimoto K., Crystallization and melting of polyisoprene rubber under uniaxial deformation, Macromolecules, 2003, 36, p. 6462-6471

[Mooney1940] Mooney M., A theory of large elastic deformation, Journal of Applied Physics, 1940, 11, p. 582-592.

[MRPRA1984] The Natural rubber formulary and property index, Malaysian Rubber Producers Research Association, 1984

[Mukai2000] Mukai U., Morii T., Flexible composites : tire and belt, in : Comprehensive composite materials, ed. A. Kelly, C. Zweben, vol. 6, Elsevier, 2000, p. 625-644

[Mullins1969] Mullins L., Softening of rubber by deformation, Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42, p. 339-362

[Murakami2002] Murakami S., Senoo K., Toki S., Kohjiya S., Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation, Polymer, 2002, 43, p. 2117-2120

- [Nakauchi1993] Nakauchi H., Inoue S., Naito K., Investigation of crosslink density and basic physical properties of rubber, International Polymer Science and Technology, 20, n°12, 1993, p. T/11-7
- [Natuur2004] Natuur rubber 35, Newsletter of the Rubber Foundation Information Center of Natural Rubber, Amsterdam, 3<sup>rd</sup> quarter 2004
- [Ogden, 1972] Ogden R.W, Large deformation isotropic elasticity : on the correlation of theory and experiment for compressible rubberlike solids, Proceedings of the Royal Society of London A, 1972, A328, p. 567-583
- [Oth1958] Oth J.F.M., Flory P.J., Thermodynamics of shrinkage of fibrous (racked) rubber, Journal of the American Chemical Society, 1958, 80, p. 1297-1304
- [Ou Yu1994] Ou Yu Chun, Etude des interactions à l'interface silice-caoutchouc, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 1994
- [Payne1971] Payne A.R., Whittaker R.E., Low strain dynamic properties of filled rubber, Rubber chemistry and technology, 1971, 44, p. 440-478
- [Peri1968] Peri J.B., Hensley A.L., Surface structure of silica gel, Journal of physical chemistry, 1968, 72, 8, p. 2926-2933
- [Phillips and Vatansever, 1987] Phillips P.J., Vatansever N., Regime transitions in fractions of cis-polyisoprene, Macromolecules, 1987, 20, p. 2138-2146
- [Plomanteer1975] Plomanteer K.E., Lentz C.W., Reinforcement studies-effects of silica structure on properties and crosslink density, Rubber chemistry and technology, 1975, 48, p. 795-809
- [Rajeev2002] Rajeev R.S., De S.K., Crosslinking of rubbers by fillers, Rubber chemistry and technology, 2002, 75, p. 475-509
- [Rivlin1953] Rivlin R.S, Thomas A.G, Rupture of rubber, part I : Characteristic energy for tearing, Journal Polymer Science, 1953, 10, p. 291-318
- [Robisson2000] Robisson A., Comportement visco-hyperélastique endommageable d'élastomères SBR et PU : prévision de la durée de vie en fatigue, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2000
- [Saintier2001] Saintier N., Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001
- [Schoenberg1979] Schoenberg E., Marsh H.A., Walters S.I., Saltman W.M, Polyisoprene, Rubber Chemistry and Technology, 1979, 52, p. 526-604
- [Shimizu2000] Shimizu T., Tosaka M., Tsuji M., Kohjiya S., Tem observation of natural rubber thin films crystallized under molecular orientation, Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73, p. 926-936

- [Sidoroff1982] Sidoroff F., Les grandes déformations, Rapport Gréco n° 51, 1982
- [Smith1938] Smith W.H., Saylor C.P., Optical and dimensional changes which accompany the freezing and melting of Hevea rubber, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1938, 21, p. 257-268
- [Staudinger1932] Staudinger H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschak und Cellulose (The high-molecular organic compounds, rubber and cellulose), Springer, Berlin, 1932
- [Stevenson, 1988] Stevenson A., Low temperature crystallization of natural rubber, in : Natural Rubber Science and Technology, ed. A.D. Roberts, Oxford univ. press, 1988, p. 853-891
- [Sung-Seen Choi2003] Sung-Seen Choi, Changwoon Nah, Seung Goo Lee, Byung-Wook Jo, Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbon black : influence of cure accelerator content and filler dispersion, Polymer international, 2003, 52, 8, p.1382-1389
- [Tan1993] Tan E.H., Wolff S., Haddeman M., Grewatta H.P., Wang M.J., Filler elastomer interactions : Part IX Performance of silica in polar elastomers, Rubber chemistry and technology, 1993, 66, p. 594-603.
- [Thoraval2004] Thoraval K., Bennani A., Cantournet S., Durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice, Stage DEA, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004
- [Toki2000] Toki S., Fujimaki T., Okuyama M., Strain induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique, Polymer, 2000, 41, p. 5423-5429
- [Toki2002] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B.S Hsiao, S. Murakami, K. Senoo, S. Kohjiya, New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray Diffraction, Macromolecules, 2002, 35, p. 6578-6584
- [Trabelsi2002] Trabelsi S., Etude statique et dynamique de la cristallisation des élastomères sous tension, Thèse, Université Paris XI Orsay (2002)
- [Treloar1944] Treloar L.R.G, Stress-strain data for vulcanised rubber under various types of deformation, Transactions of the Faraday Society, 1944, 40, p. 59-70
- [Wagner1976] Wagner M.P., Reinforcing silicas and silicates, Rubber chemistry and technology, 1976, 49, p. 703-774
- [Wagner1997] Wagner M, Renforcement des élastomères par les charges, mobilité moléculaire et spécificité des interactions à l'interface silice/caoutchouc styrène-butadiène, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 1997
- [Wöhler1870] Wöhler A. Zeitschrift Bauwesen, 1870, 20 (Spalten), p. 73-106



---

[Wolff1982] Wolff S., Optimization of silane-silica OTR compounds. Part 1 : variation of mixing temperature and time during the modification of silica with silane, Rubber chemistry and technology, 1982, 55, p. 967-989

[Wolff1994] Wolff S., Gorl U., Wang M.J., Wolff W., Silane modified silicas-silica-based tread compounds, Rubber journal, 1994, 16, p. 16-19

[Wolff1996] Wolff S., Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers, Rubber chemistry and technology, 1996, 69, p. 325-346

[Wood 1946] Wood L.A., Bekkedahl N., Crystallization of unvulcanized rubber at different temperatures, Journal of Applied Physics, 1946, 17, p. 362-375

[Woodward1988] Woodward, A.E., Atlas of Polymer Morphology, Hanser Publishers, Munich, Vienna and New York, 1988, p. 47, 53, 57, 59, 133, 135, 495



Collège doctoral

*N°attribué par la bibliothèque*

\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|\_\_\_\_\_|

## **T H E S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Ecole des Mines de Paris**  
Spécialité "Sciences et génie des matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

**Amine BENNANI**

le 05 avril 2006

**ELABORATION, COMPORTEMENT ET DUREE DE VIE EN FATIGUE  
DU CAOUTCHOUC NATUREL RENFORCE DE SILICE**

**Annexes**

*Directeurs de thèse : Sabine Cantournet, Roland Piques, Lucien Laiarinandrasana*

### **Jury**

M. Jacques RAULT	Universite d'Orsay	Rapporteur
M. Gérard Vigier	INSA de Lyon	Rapporteur
M. Christian G'SELL	Ecole des Mines de Nancy	Examineur
M. Roland PIQUES	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M.elle Sabine CANTOURNET	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M. Lucien LAIARINANDRASANA	Ecole des Mines de Paris	Examineur
M. Yves BOMAL	Rhodia	Invité

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris, BP 87, 91003 EVRY Cedex

---

# ANNEXES

---

## Sommaire

---

<b>AN-I. PRÉPARATION DES ÉLASTOMÈRES, MÉLANGEAGE ET MISE EN FORME .....</b>	<b>219</b>
An-I.1. Mélangeage .....	219
An-I.1.1. Les mélangeurs internes .....	219
An-I.1.2. Le mélangeur externe .....	220
An-I.2. Mise en forme .....	222
An-I.2.1. Moulage par compression.....	222
An-I.2.2. Moulage par injection.....	223
<b>AN-II. COMPOSITION DES INGRÉDIENTS DE VULCANISATION :AGENT DE PROTECTION 6PPD, ACTIVATEUR DE VULCANISATION AS, ACCÉLÉRATEUR DE VULCANISATION CBS .....</b>	<b>224</b>
<b>AN-III. RÉSULTATS DES DÉCONVOLUTIONS DES DIFFRACTOGRAMMES <math>\theta/2\theta</math>.....</b>	<b>225</b>
<b>AN-IV. TRAITEMENT NUMÉRIQUE DE L'INFLUENCE DE LA CRISTALLISATION SUR LE RELAXATION DES CONTRAINTES.....</b>	<b>230</b>
An-IV.1. Les faits expérimentaux .....	230
An-IV.2. Les modèles numériques .....	231
An-IV.2.1. Maillage .....	231
An-IV.2.1.1. Cellule élémentaire.....	231
An-IV.2.1.2. Plaque carrée à dispersion de particules.....	232
An-IV.2.2. Lois de comportement .....	233
An-IV.2.2.1. Hyperélasticité .....	233
An-IV.2.2.2. Viscoélasticité.....	233
An-IV.3. Résultats des calculs numériques .....	233
An-IV.3.1. Élément de volume .....	233
An-IV.3.2. Calculs sur cellule élémentaire .....	234
An-IV.3.2.1. Effet de l'augmentation du taux de particule.....	234
An-IV.3.2.2. Effet de l'augmentation de la rigidité des particules .....	235
An-IV.3.3. Calculs sur carré DP .....	235
An-IV.3.3.1. Effet de l'augmentation du taux de particule.....	235
An-IV.3.3.2. Effet de l'augmentation de la rigidité des particules .....	236
An-IV.3.4. Effet de la non-linéarité de la mise en charge.....	237
An-IV.3.4.1. Modèle viscoélastique en petites déformations .....	237
An-IV.3.4.2. Modèle visco-hyperélastique.....	238
An-IV.4. Plasticité de transformation ? .....	238
An-IV.4.1. Éléments bibliographiques.....	238
An-IV.4.2. Evolution spatiale des contraintes et élongations dans la cellule élémentaire .....	240
An-IV.4.3. Evolution au cours du temps de la contrainte et de la déformation dans les deux phases ..	243
An-IV.4.3.1. Taux de cristallites évolutif .....	243
An-IV.4.3.2. Rigidité des particules évolutive .....	246
An-IV.5. Conclusion.....	248

<b>AN-V. PROCÉDURE D'ACQUISITION DES DONNÉES DE FATIGUE .....</b>	<b>249</b>
<b>AN-VI. MESURE DE L'ÉCHAUFFEMENT AU CŒUR DE L'ÉPROUVETTE DIABOLO .....</b>	<b>254</b>
An-VI.1. Mesure de la conductivité thermique .....	254
An-VI.2. Mesure de la température au cœur de l'éprouvette diabolo.....	255
<b>AN-VII. ETAT DE L'ART DES TRAVAUX DE MODÉLISATION DE LA DURÉE DE VIE EN FATIGUE.. .....</b>	<b>257</b>
An-VII.1. Approche énergétique .....	257
An-VII.2. Approche en endurance .....	259
An-VII.2.1. Cas du chargement uniaxial .....	260
An-VII.2.2. Chargement multi-axial .....	261
An-VII.2.2.1. Approche par plan critique.....	261
An-VII.2.2.2. Modèle en déformations.....	264
<b>AN-VIII. FICHIERS DE MISES EN DONNÉES POUR LE CALCUL DES GRANDEURS MÉCANIQUES LOCALES .....</b>	<b>266</b>
An-VIII.1. Essai de traction.....	266
An-VIII.2. Essai de torsion.....	268
An-VIII.3. Optimisation des paramètres de la Loi de Rivlin.....	273
An-VIII.3.1. Optimisation sur quart de diabolo en traction.....	273
An-VIII.3.2. Optimisation simultanée traction /torsion.....	273
An-VIII.4. Transformation d'un vecteur matériel unitaire par la transformation $\underline{\underline{F}}$ .....	274

---

## **An-I. Préparation des élastomères, mélangeage et mise en forme**

### **An-I.1. Mélangeage**

Les différents ingrédients nécessaires à la formulation (caoutchouc, agents de vulcanisation, charges de renfort, agents de protection, et autres additifs) sont préalablement pesés. L'incorporation de l'ensemble des ingrédients a lieu dans une opération appelée « mélangeage ». Cette étape a pour objectifs :

- de disperser les ingrédients de manière homogène dans le mélange,
- d'assurer la dispersion de charges,
- d'assurer le développement des interactions charge / matrice.

Le mélangeage nécessite un apport d'énergie important nécessaire à la mastication et au malaxage. Il s'effectue dans des mélangeurs internes, à rotors tangentiels ou égrenés et / ou sur des mélangeurs externes ouverts à cylindres contra-rotatifs. Le mélangeur interne permet l'apport d'une énergie de mastication très élevée accompagnée d'augmentation de température. Pour éviter toute vulcanisation précoce du mélange, l'ajout des agents de vulcanisation a lieu dans le mélangeur externe. Les précautions de mise en œuvre lors du mélangeage sont explicitées (*cf. B.II.3*)

#### **An-I.1.1. Les mélangeurs internes**

Les mélangeurs internes *Figure I.1* disposent d'une chambre dans laquelle les rotors tournent en sens inverse et peuvent ainsi assurer le malaxage. Les rotors tangentiels sont les plus prédominants dans le marché, les rotors égrenés sont moins utilisés. Les ingrédients sont introduits par l'entonnoir, le piston assure leur maintien dans la chambre tout en la gardant fermée. La puissance des rotors contrôle la vitesse de rotation.

Le mélangeur n'est jamais complètement rempli. Un coefficient de remplissage (~0.9) est appliqué pour assurer le déplacement des ingrédients.

L'incorporation des ingrédients peut se faire en plusieurs procédures, la plus « classique » consiste à malaxer le caoutchouc seul pendant un certain temps avant d'incorporer les autres ingrédients; l'ordre d'incorporation ainsi que le temps de malaxage après ajout de chaque ingrédient sont des paramètres importants. L'ordre « inverse » consiste à mettre les ingrédients dans le mélangeur avant d'incorporer le caoutchouc. La procédure conduit bien évidemment à des propriétés différentes, ceci à cause de l'état initial du caoutchouc quand il est mis en contact avec les autres ingrédients.

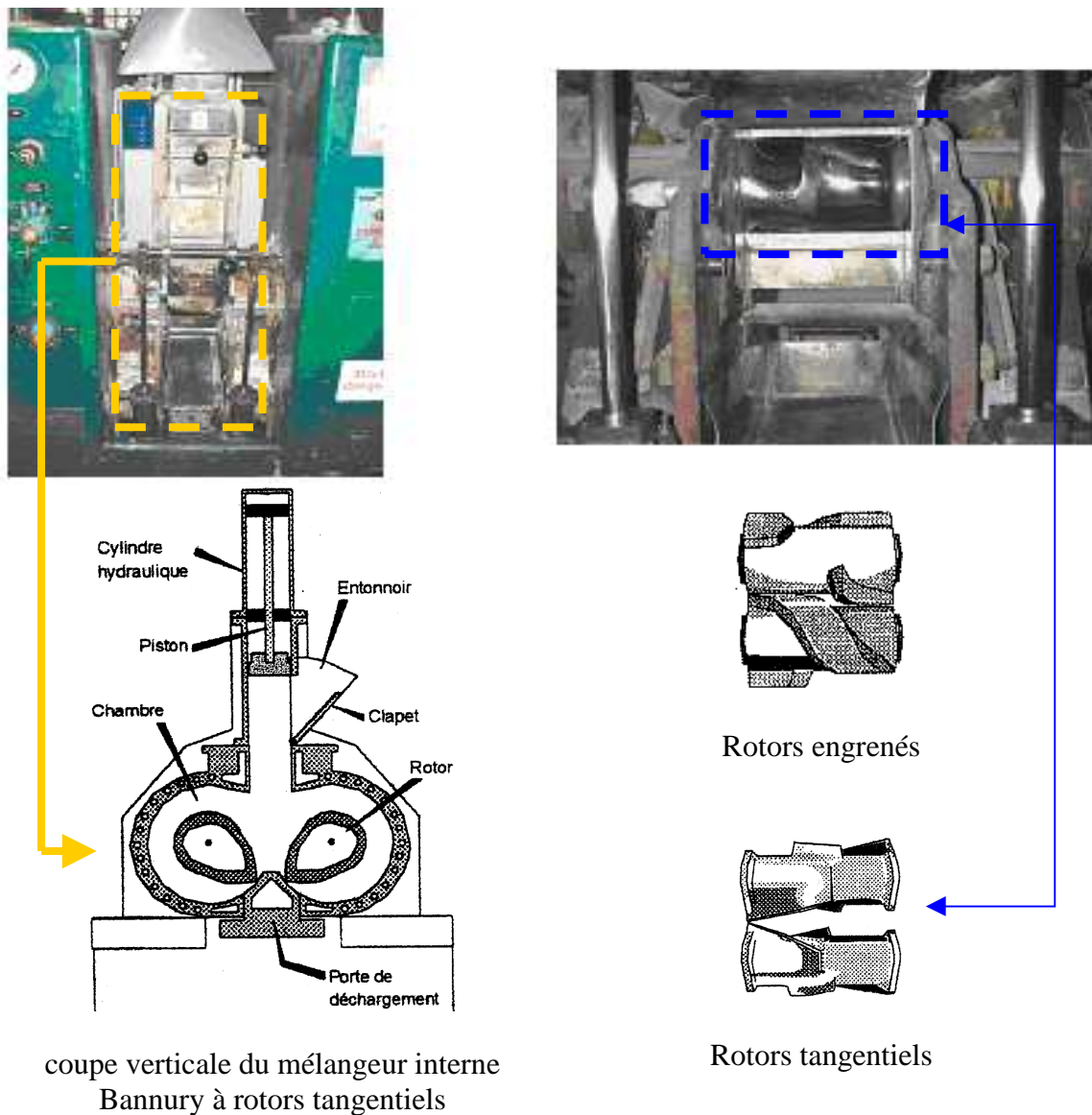
Dans la procédure normale, les rotors sont mis à une température ~70°C par la mastication d'une gomme « de mise en chauffe » pour éviter toute dégradation du caoutchouc dans le mélangeur.

Les paramètres mesurables dans le mélangeur interne sont la température à la tombée des mélanges, le temps de mélangeage et la vitesse de rotation des rotors. Ces paramètres permettent d'assurer un compromis entre la dispersion des ingrédients sans altération de leurs propriétés :

- La température doit être assez élevée (par exemple : dans le cas de l'ajout des silices, pour permettre la silanisation sans endommager les chaînes du caoutchouc).

- Le temps d'incorporation doit permettre une dispersion homogène des ingrédients mais ne doit pas être indéfini pour éviter d'altérer la structure des agrégats nécessaires au renforcement ou d'endommager les chaînes du caoutchouc.
- La vitesse de rotation des rotors traduit l'énergie de mélangeage fournie dans la chambre, elle doit être contrôlée.

Il est à noter que le mélangeage entraîne une chute de la viscosité de l'élastomère, par ailleurs, l'ajout des charges contribue à son augmentation.



*Figure 1.1* – Le mélangeur interne à rotors tangentiels

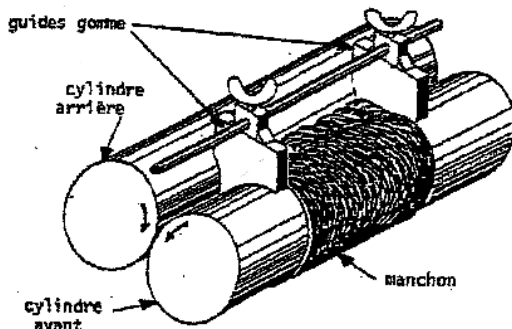
### An-I.1.2. Le mélangeur externe

A l'issue du premier mélangeage, le mélange est récupéré, il est mis sur cylindres (mélangeur externe) pour y incorporer les agents de vulcanisation.

Le mélangeur externe *Figure 1.2* est composé de deux cylindres tournant en sens inverse. Le mélange ou le manchon vient s'enrouler entre les cylindres. Ce mélangeur sert à

l'homogénéisation des mélanges, leur calandrage et l'incorporation des agents de vulcanisation. L'écartement entre les cylindres est asservi pour obtenir une homogénéisation du mélange ainsi que l'épaisseur de calandrage souhaitée. Un circuit hydraulique permet de refroidir le mélange pour éviter l'activation des agents de vulcanisation.

Lors de l'élaboration de nos matériaux, le mélangeur externe a servi à la fois pour l'incorporation des agents de vulcanisation ainsi que pour le calandrage du mélange en feuille d'une épaisseur égale à 6 mm pour obtenir des plaques après vulcanisation d'une épaisseur de 4 mm.

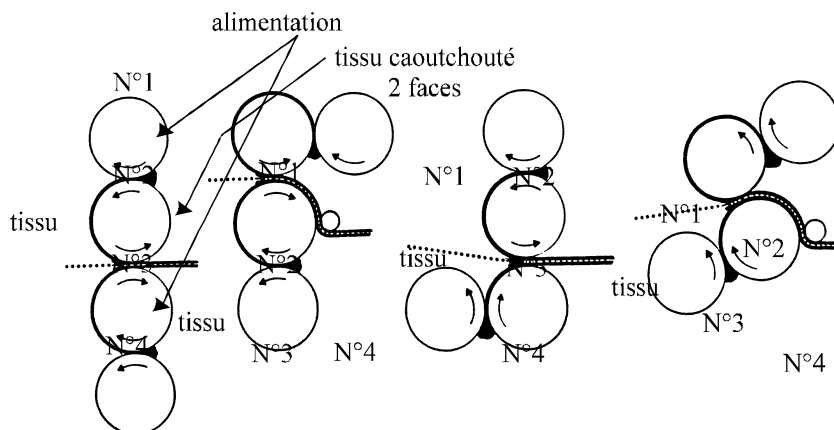


*Figure I.2* – Le mélangeur externe à cylindres tournants

Dans l'industrie, la transformation du mélange en feuille calandree se fait dans une étape appelée : calandrage. La calandre se compose de deux, trois ou quatre cylindres (souvent 4) entre lesquelles le mélange cru est poussé. La calandre sert selon l'application :

- à transformer le mélange cru en feuille uniforme d'épaisseur et de largeur définies,
- à appliquer dans certains cas un film de caoutchouc sur un tissu,
- à remplir de caoutchouc les interstices d'un tissu par friction.

Il existe plusieurs types de calandreuses *Figure I.3* qui se différencient par le nombre de cylindres les composant et par leur disposition (T, L, L inversé ou Z). Ceci offre plusieurs possibilités de tirage des feuilles.



*Figure I.3* – Différents types de calandreuses

## An-I.2. Mise en forme

L'opération de vulcanisation a lieu pendant la mise en forme. Le mélange cru vulcanise sous l'action de la température et de la pression. Le moulage est réalisé soit par compression pour obtenir des pièces plates ou bien par injection pour les pièces de structure tridimensionnelle.

### An-I.2.1. Moulage par compression

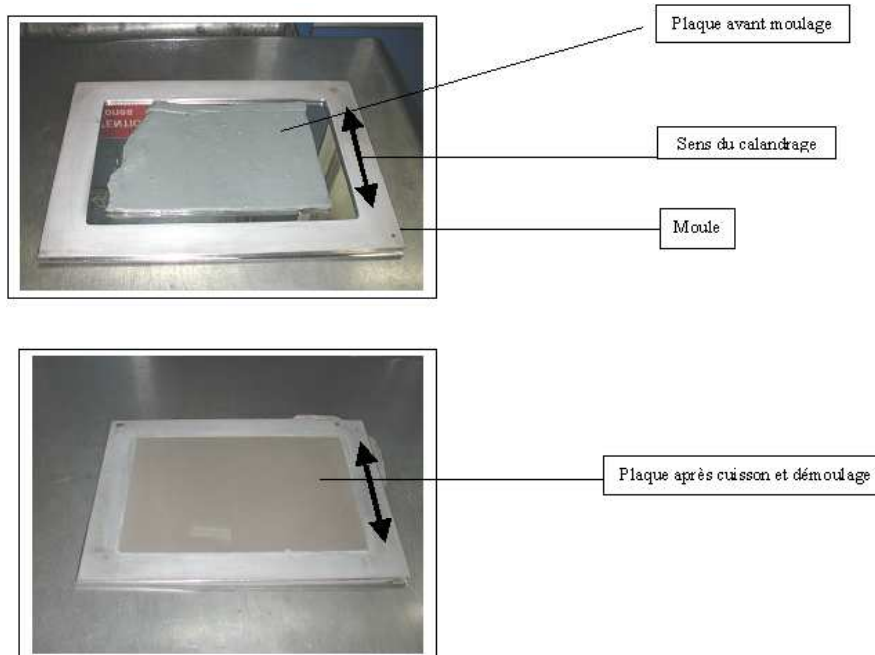
Le moulage des plaques est réalisé dans une presse de cuisson à commandes numériques disponible au CRA.

Le four est réglé à une température égale à 150°C pour permettre la vulcanisation du mélange. La pose du mélange cru dans le moule est effectuée en respectant le sens de calandrage du mélange. Le sens de calandrage peut avoir une influence sur l'orientation des chaînes du caoutchouc. Ainsi, les plaques élaborées sont mises en forme en gardant le sens de calandrage dans le sens de la petite largeur des plaques.

Le moule d'une épaisseur de 4 mm est maintenu à une pression de 120 Bars pendant toute la durée de la vulcanisation. Auparavant, il subit un dégazage qui comprend trois phases dans lesquelles les presses viennent comprimer successivement le moule en appliquant des pressions progressives :

	Temps (ms)	Pression (Bars)
Phase 1	50	50
Phase 2	70	70
Phase 3	100	100

**Tab I.1** – Phases de dégazages successives pour l'évacuation du vide dans les mélanges

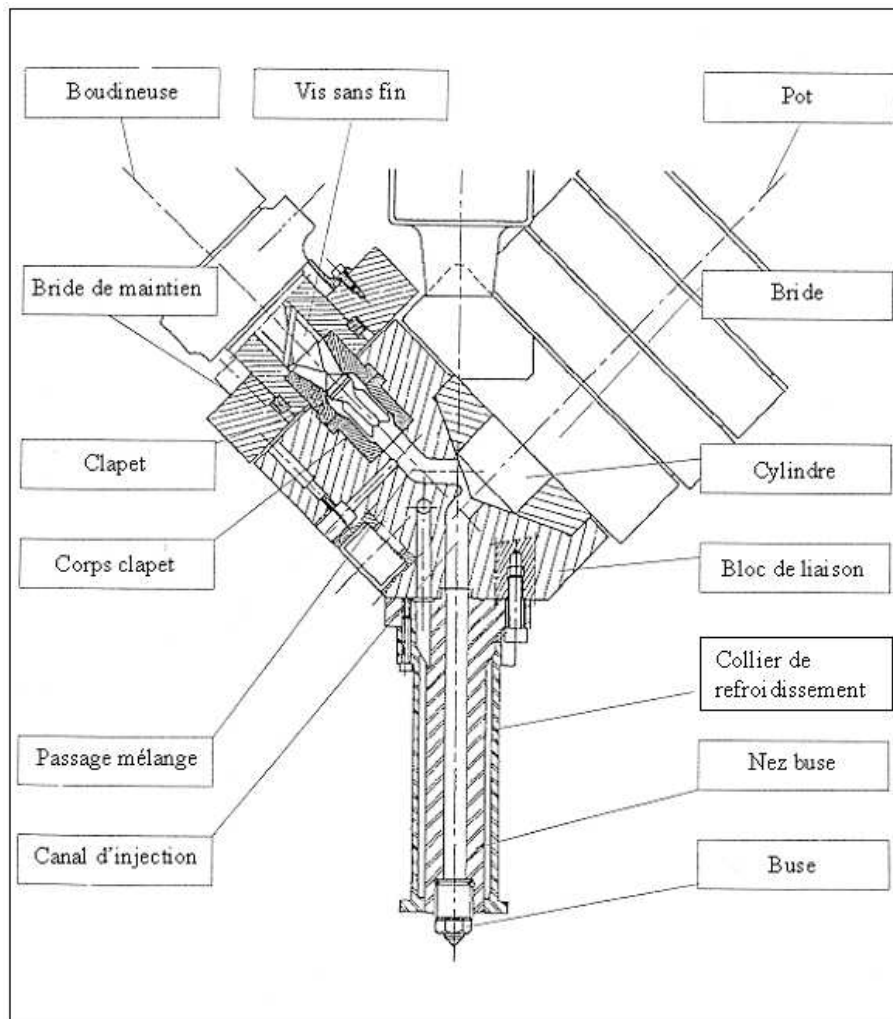


**Figure I.4** – Etape de moulage par compression



### An-I.2.2. Moulage par injection

Le moulage des éprouvettes diabolo est réalisé chez PAULSTRA à Châteaudun. Le mélange cru est préalablement découpé en lamelles qui sont ensuite introduites par la boudineuse dans la machine d'injection. Le mélange cru subit une augmentation de sa température, ce qui le rend malléable. Ensuite, il est poussé à travers la buse pour être injecté dans les moules de forme diabolo. Les métalliques posés de part et d'autre du moule sont préalablement traités pour assurer leur adhérisation avec la gomme. La température dans le moule pendant la vulcanisation est égale à 150°C.



*Figure I.5* – Machine d'injection

## An-II. Composition des ingrédients de vulcanisation :agent de protection 6PPD, activateur de vulcanisation AS, accélérateur de vulcanisation CBS

Les figures tracent les résultats des analyses qualitatives par spectrométrie à longueur d'onde (WDS) obtenus sur les ingrédients de vulcanisation et sur l'agent de protection 6PPD. L'intensité des pics traduit la présence des éléments carbone, oxygène, soufre et azote.

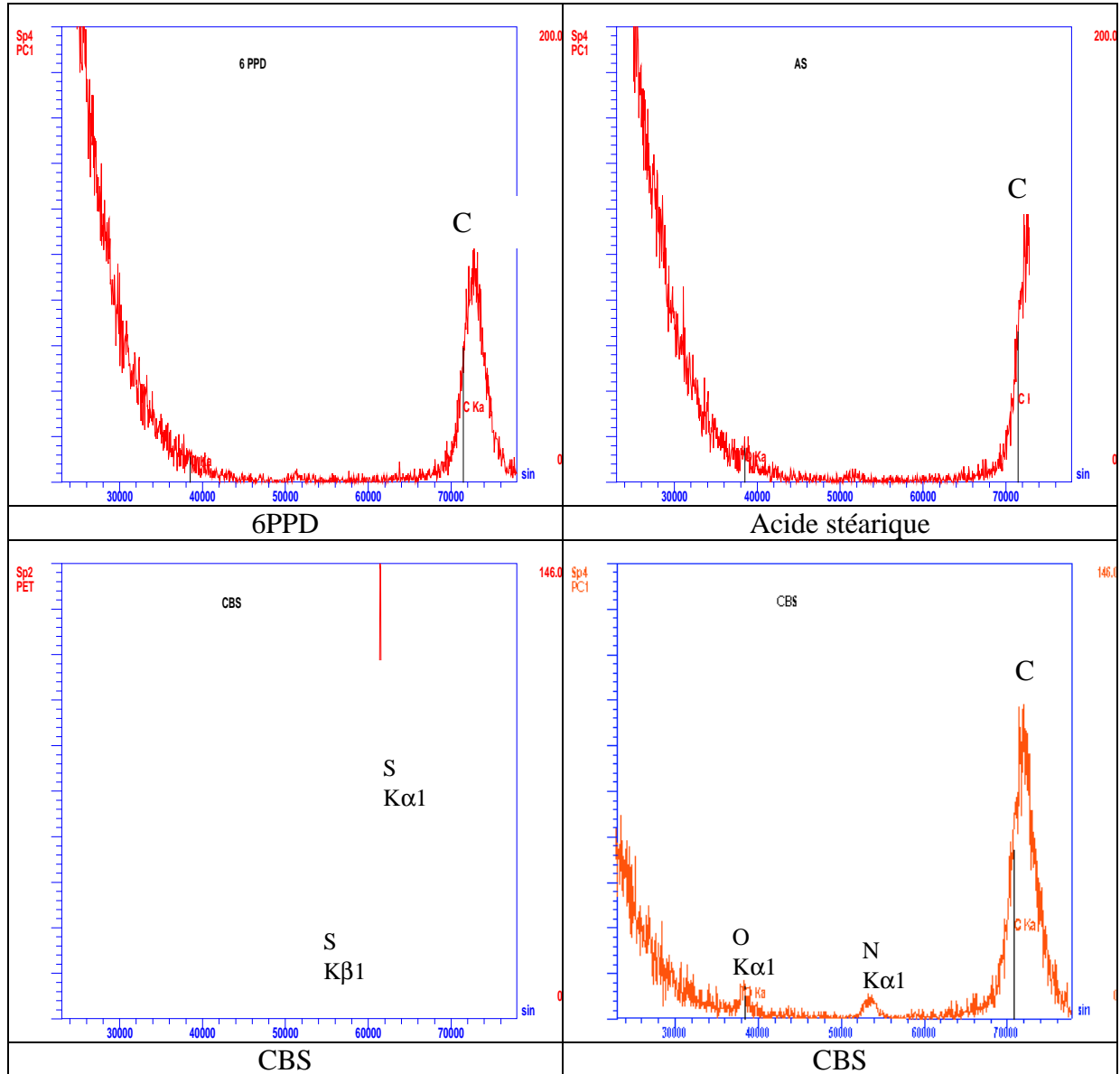
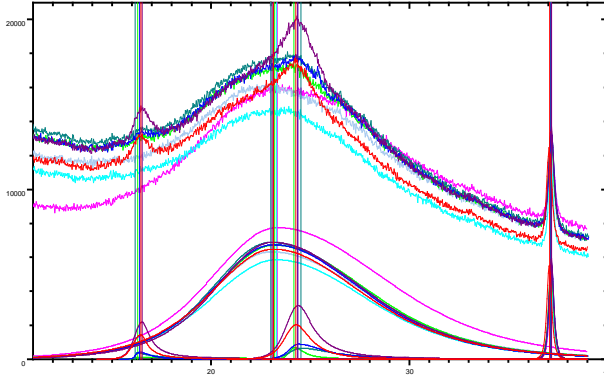


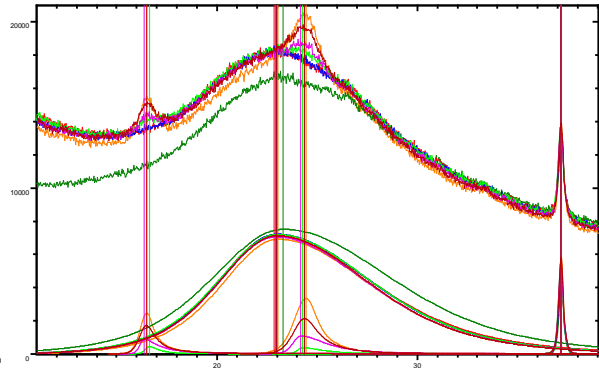
Figure II.1 Spectre de composition des éléments de vulcanisation AS, CBS et 6PPD

## An-III. Résultats des déconvolutions des diffractogrammes $\theta/2\theta$

Grâce au logiciel d'optimisation TOPAS, les spectres obtenus *Figure III.1*, *Figure III.2* aux différentes elongations pour les matériaux **BI** et **BII** sont déconvolués.



*Figure III.1* – Spectres de diffraction et leur déconvolution à diverses elongation – matériau **BI**

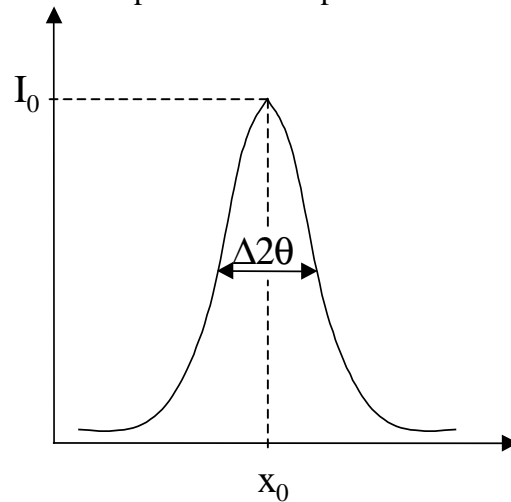


*Figure III.2* – Spectres de diffraction et leur déconvolution à diverses elongation – matériau **BII**

L'ensemble des résultats de déconvolution des spectres est présenté sous forme de tableaux pour les deux matériaux, nous rappelons que chaque pic est assimilé à une fonction de type Pearson IV dont nous rappelons la forme et les différents paramètres à optimiser.

$$I = \frac{I_0}{\left[ 1 + 4 \left( \frac{1}{2^m} - 1 \right) \left( \frac{x - x_0}{\Delta 2\theta} \right)^2 \right]^m}$$

$I_0$  : hauteur du pic  
 $x_0$  : position du pic, abscisse du centre de pic  
 $\Delta 2\theta$  : largeur à mi-hauteur  
 $m$  : facteur de forme ( $m > 1/2$ , condition de convergence)



*Figure III.3* – Illustration des paramètres de la fonction de PEARSON VII sur un pic

L'ensemble des résultats est donné par la suite d'abord pour **BI** ensuite pour **BII**.

## Résultats de déconvolution pour le matériau BI

### BI ( $\lambda = 1$ )

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
23.3312	72832.3	3.746	5.997	15.307	14.550

Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1787	1548.7	0.136	0.119	3.000	3.000

### BI ( $\lambda = 1.6$ )

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
23.0092	69072.3	3.419	5.431	16.232	18.364

Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1505	1615.5	0.130	0.110	3.000	3.000

### BI ( $\lambda = 2.1$ )

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
23.2843	63105.7	3.658	5.058	19.176	12.746

Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1518	1583.1	0.130	0.103	3.000	3.000

### BI ( $\lambda = 2.2$ )

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
23.1880	71481.4	3.441	5.166	16.705	16.504

Phase: Cristalline

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
16.2834	797.8	0.180	5.383	21.193	2.411
24.1818	957.2	0.283	0.544	19.848	0.942

Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1514	1982.3	0.142	0.126	3.000	3.000

### BI ( $\lambda = 2.4$ )

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
--------------	--------------	------------------------	-------------------------	---------	----------

23.0042                    71357.0                    3.286                    5.121                    19.436                    18.391

Phase: Cristalline

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
16.1665	850.2	0.005	0.929	29.579	0.751
24.5175	2418.1	0.632	1.765	23.543	1.147

Phase: ZnO

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
37.1558	2016.2	0.140	0.124	3.000	3.000

### **BI ( $\lambda = 2.6$ )**

Phase: Amorphe

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
23.1225	69569.6	3.389	4.962	18.678	15.969

Phase: Cristalline

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
16.3832	1620.4	0.200	0.587	23.029	1.302
24.3817	3125.2	0.509	1.445	15.197	1.358

Phase: ZnO

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
37.1608	1945.4	0.137	0.117	3.000	3.000

### **BI ( $\lambda = 2.8$ )**

Phase: Amorphe

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
23.1285	68404.5	3.481	4.939	10.078	6.828

Phase: Cristalline

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
16.4358	2086.8	0.431	0.386	25.744	0.769
24.2671	4263.4	0.640	0.836	14.624	1.315

Phase: ZnO

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
37.0655	1945.6	0.138	0.120	3.000	3.000

### **BI ( $\lambda = 2.8$ après relaxation de 48 h)**

Phase: Amorphe

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
23.0782	70361.0	3.178	5.029	10.856	9.863

Phase: Cristalline

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\circ$	FWHM(Right)/ $\circ$	M(Left)	M(Right)
16.5057	3579.3	0.420	0.457	20.529	0.752

24.3673	7418.7	0.669	0.869	24.812	1.044
---------	--------	-------	-------	--------	-------

Phase: ZnO

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
37.1688	2094.1	0.135	0.124	3.000	3.000

### Résultats de déconvolution pour le matériau BII

#### BII ( $\lambda = 1$ )

Phase: Amorphe

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
23.3080	81832.8	3.930	5.957	12.177	14.713

Phase: ZnO

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
37.1787	1412.0	0.133	0.101	3.000	3.000

#### BII ( $\lambda = 1.79$ )

Phase: Amorphe

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
22.8428	74906.9	3.086	5.414	15.783	15.046

Phase: ZnO

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
37.1492	1670.5	0.132	0.123	3.000	3.000

#### BII ( $\lambda = 2.3$ )

Phase: Amorphe

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
22.9879	74966.2	3.228	5.188	14.677	17.000

Phase: ZnO

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
37.1632	1720.9	0.137	0.118	3.000	3.000

#### BII ( $\lambda = 2.4$ )

Phase: Amorphe

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
23.0096	75516.7	3.305	5.208	18.527	17.175

Phase: Cristalline

$X/\circ$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $^\circ$	FWHM(Right)/ $^\circ$	M(Left)	M(Right)
16.6382	698.5	0.248	0.492	19.548	0.750
24.2599	1039.0	0.285	1.139	6.069	0.889

Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1513	1811.6	0.135	0.116	3.000	3.000

**BII ( $\lambda = 2.7$ )**

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
22.9221	72082.7	3.169	5.124	18.680	18.645

Phase: Cristalline

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
16.3684	1973.8	0.240	0.777	23.824	0.750
24.1758	3044.7	0.433	1.392	22.537	1.210

Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1545	1870.5	0.132	0.119	3.000	3.000

**BII ( $\lambda = 3$ )**

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
22.9890	72374.0	3.205	5.048	22.006	18.294

Phase: Cristalline

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
16.4858	2880.0	0.375	0.496	24.041	0.750
24.3599	4665.7	0.604	0.807	18.091	0.997

Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1475	1963.9	0.127	0.120	3.000	3.000

**BII ( $\lambda = 3$  après relaxation de 48 h)**

Phase: Amorphe

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
23.0432	69509.2	3.089	5.068	22.669	17.427

Phase: Cristalline

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
16.5037	3463.8	0.360	0.392	29.618	0.750
24.4527	6484.2	0.664	0.649	19.933	1.076

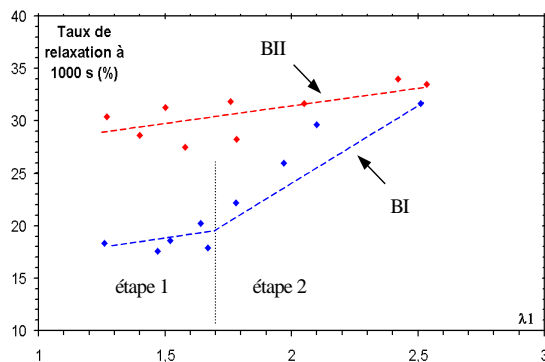
Phase: ZnO

$X/\text{°}$	I K $\alpha$	FWHM(Left)/ $\text{°}$	FWHM(Right)/ $\text{°}$	M(Left)	M(Right)
37.1621	1920.4	0.130	0.112	3.000	3.000

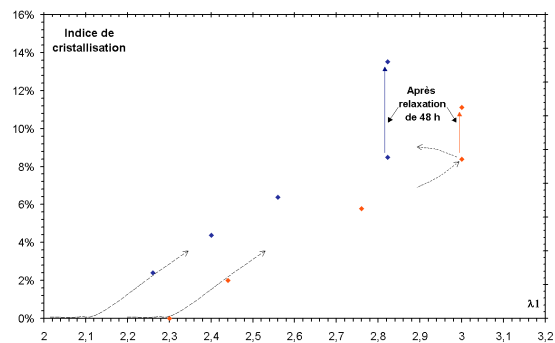
## An-IV. Traitement numérique de l'influence de la cristallisation sur le relaxation des contraintes

### An-IV.1. Les faits expérimentaux

D'abord, la relaxation des matériaux **BI** et **BII** soumis à différents taux d'élongation imposés déformations montrent deux tendances différentes. L'amplification de la relaxation des contraintes dans le matériau **BI** semble se produire au dessus du seuil de cristallisation *Figure IV.1*. Ensuite, grâce aux essais de diffraction aux rayons X, il est apparu une augmentation de l'indice de cristallisation après relaxation des contraintes pendant 48 heures *Figure IV.2*.

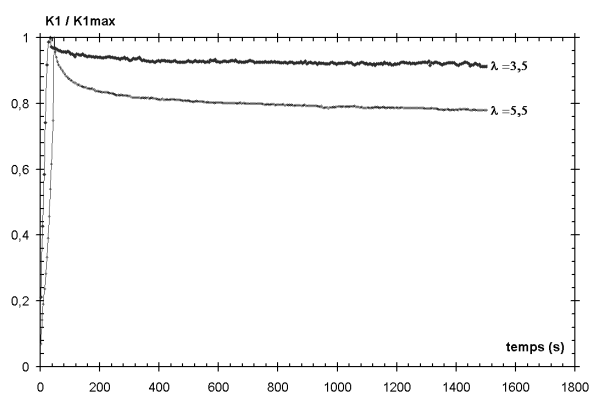


*Figure IV.1* – Influence de l'élongation imposée sur le taux de relaxation des contraintes.

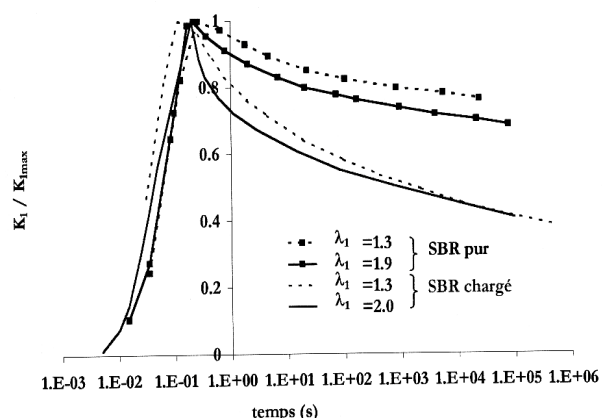


*Figure IV.2* - Evolution de l'indice de cristallisation avec l'élongation appliquée

L'implication de la cristallisation dans l'adoucissement des contraintes est approchée expérimentalement par le biais des essais de relaxation sur le caoutchouc naturel non chargé, et ce pour écarter l'apport des charges de renfort et pouvoir de se focaliser sur l'influence de la cristallisation. Au dessus du seuil de cristallisation, le caoutchouc naturel non chargé *Figure IV.3* présente un taux de relaxation bien supérieur à celui se produisant avant cristallisation.



*Figure IV.3* – Amplification du taux de relaxation de contrainte dans le caoutchouc naturel non chargé après cristallisation du caoutchouc naturel



*Figure IV.4* – Amplification du taux de relaxation de contrainte dans le SBR en présence des charges [Robisson2000]

Le second exemple *Figure IV.4* n'est pas directement lié à la cristallisation puisque il concerne un SBR (qui ne cristallise pas). En revanche, il est montré que lorsqu'on y incorpore



des charges de silice rigides que le taux de relaxation augmente. En supposant que les cristallites se comportent comme des charges rigides dans la matrice, on obtient la même tendance. Des essais cycliques semblent confirmer également ces effets. Il s'agit dans la suite d'analyser ce phénomène inattendu, de manière numérique.

Quelques pistes :

Pourquoi une augmentation de phase rigide dans le volume du matériau « adoucit » son comportement en relaxation ? On peut supposer dans un premier temps que le matériau s'endommage. En effet, les particules rigides se compactent. Cela peut occasionner de l'endommagement local au niveau de la frontière entre les deux phases (molle et rigide : matrice et cristallite). Si le taux de porosité engendré est suffisamment élevé, cela peut affecter le comportement global du matériau. On n'insistera pas beaucoup sur cette hypothèse par la suite. L'étude numérique que l'on va effectuer consistera à simuler des essais de relaxation sur deux types de géométrie. Dans chacune de ces géométries, les deux phases seront représentées en faisant varier le pourcentage d'une part, puis en changeant la « rigidité » de la partie rigide. Notons que sur des matériaux métalliques, l'apparition inattendue d'une déformation inélastique supplémentaire au cours d'une transformation de phase a motivé l'étude concernant la plasticité de transformation. Il semblerait que ce qu'on constate expérimentalement sur les matériaux BI et BII ait une certaine analogie avec cette plasticité de transformation. Peut-être, pourrait-on l'appeler « relaxation de transformation » ?

## **An-IV.2. Les modèles numériques**

### **An-IV.2.1. Maillage**

Deux types de géométrie :

- cellule élémentaire cylindrique contenant une particule sphérique.
- un carré de côté unitaire (donc surface unitaire) composé de 625 éléments. Ces derniers sont tantôt des particules, tantôt de la matrice selon un pourcentage bien précis.

#### **An-IV.2.1.1. Cellule élémentaire**

Le taux de cristallites se calcule en faisant le rapport entre le volume de la sphère ( $\frac{4}{3}\pi r^3$ ) et celui du cylindre ( $\pi R^2(2h)$ ). Ainsi, la fraction volumique de particule s'écrit :

$$f = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{2\pi R^2 h} = \frac{2r^3}{3R^2 h} \quad (1)$$

En supposant que le cylindre a un rayon une demi-hauteur unitaires ( $R=h=1mm$ ), on obtient la fraction volumique de particule en fonction du rayon de la sphère ( $r$ ) seul. Pour un taux de particule fixé le rayon correspondant est obtenu par la formule :

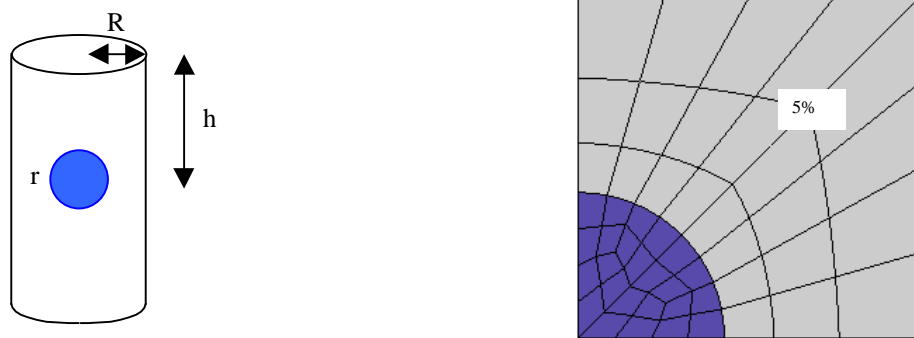
$$r = \sqrt[3]{\frac{3f}{2}} \quad (2)$$

Nous prenons 4 valeurs du taux de particule : 5%, 10%, 15%, 20% sachant que la valeur à saturation de l'indice de cristallinité est de l'ordre de 24%.

$f$	0.05	0.10	0.15	0.20
$r(mm)$	0.422	0.531	0.608	0.669

Le maillage utilisé est de type axisymétrique. On ne maille que la moitié de la cellule. On choisit des éléments quadratiques à intégration normale.

Pour le taux de cristallite de 0%, on peut prendre n'importe lequel de ces maillages en affectant la loi de comportement de la matrice à la particule.



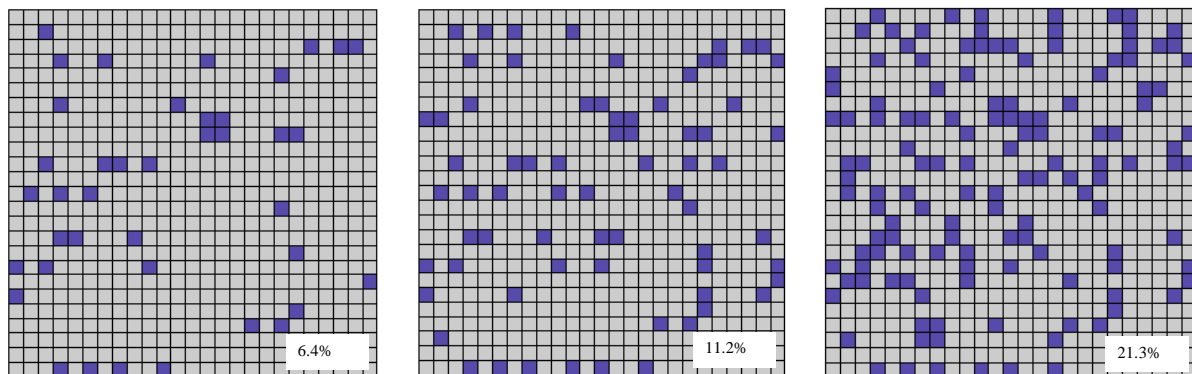
**Figure IV.5** –Maillage axisymétrique simulant la présence des cristallites dans la matrice

#### An-IV.2.1.2. Plaque carrée à dispersion de particules

Une plaque carrée (1mm x 1mm) composée de 625 éléments est à la base de ce second type de maillage. Sur les 625 éléments on effectue un tirage aléatoire de  $x$  éléments qui représenteront les particules rigides. Le taux de cristallite est défini par  $x / 625$ .

On s'intéresse à 3 valeurs du taux de particule : 6,4%, 11,2% et 21,3% sachant que la valeur à saturation de l'indice de cristallinité est de l'ordre de 24%.

$x$	40	70	133
$f$	0.064	0.112	0.213



**Figure IV.6** –Maillages 2D simulant la présence des cristallites dans la matrice

Notons qu'il s'agit d'éléments 2D quadratiques en déformations planes. Les particules sont donc des barres traversant l'épaisseur de la plaque. Les résultats qu'on attend des calculs resteront qualitatifs.

## An-IV.2.2. Lois de comportement

La loi de comportement de la matrice est visco-hyperélastique, pour être capable de simuler la relaxation des contraintes. Les particules seront considérées hyperélastiques (sans viscosité) plus rigides (terme durcissant élevé). On fera appel aussi dans l'analyse à une loi de comportement viscoélastique linéaire (où l'élasticité est linéaire).

### An-IV.2.2.1. Hyperélasticité

Avec l'énergie de déformation de Rivlin :  $W = C_{10}(I_1-3) + C_{01}(I_2-3) + C_{20}(I_1-3)^2 + C_{30}(I_1-3)^3$   
On sera amené à faire évoluer le coefficient  $C_{30}$  pour "rigidifier" les particules. Les coefficients utilisés sont les suivants, leur unité est le MPa.

	$C_{10}$	$C_{01}$	$C_{20}$	$C_{30}$
<i>Matrice</i>	0,46	0,46	0,15	0,00
<i>Visco00012</i>	0,46	0,46	0,15	0,0012
<i>Visco00018</i>	0,46	0,46	0,15	0,018
<i>Visco0118</i>	0,46	0,46	0,15	0,118
<i>Visco1</i>	0,46	0,46	0,15	1,00

### An-IV.2.2.2. Viscoélasticité

On utilise un modèle visco-hyperélastique à intégrale héréditaire. Nous avons opté pour une série de Prony à deux termes (temps courts). Le lecteur souhaitant connaître de manière plus approfondie les modalités d'application du modèle viscoélastique à intégrale héréditaire pour les grandes déformation est invité à lire la thèse de [Robisson2001]

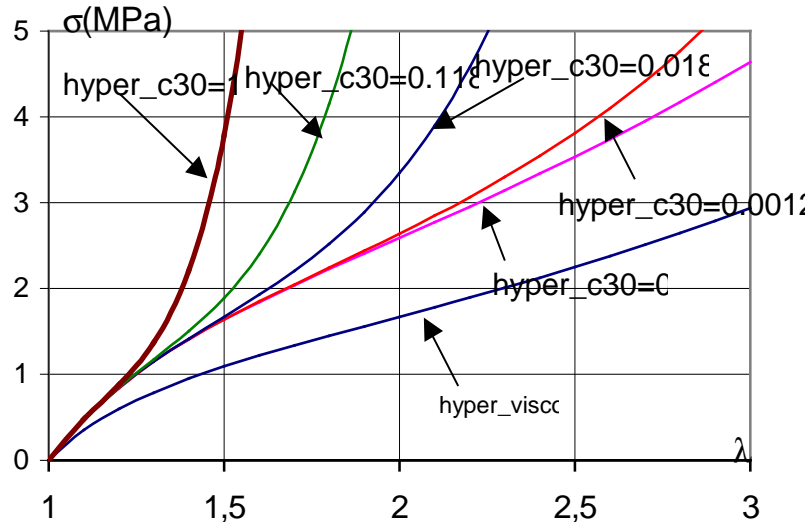
	$g_1$	$\tau_1$	$g_2$	$\tau_2$
<i>Visco-hyperélastique</i>	0,3	0,01s	0,1	0,2s
<i>Hyperélastique</i>	0,00	0,01s	0,00	0,2s

## An-IV.3. Résultats des calculs numériques

### An-IV.3.1. Élément de volume

La matrice aura un comportement visco-hyperélastique (hyper\_visco). Les particules quant à elles seront considérées comme hyperélastiques rigides. Dans un premier temps, on montre les aspects des courbes contraintes-élongations sur un élément de volume homogène pour chaque type de loi utilisée.

On trace tout d'abord les courbes contraintes élongations pour des conditions de traction correspondant à la mise en charge des essais de relaxation, à savoir :  $\lambda$  passe de 1 à 3 au bout de 1 seconde. La courbe de traction "de base" de la matrice (visco-hyperélastique) est tracée initialement. Ensuite, la même loi de comportement en enlevant la viscoélasticité ( $g_i = 0$ ). Enfin les lois de comportement des particules rigides en les supposant homogènes et en augmentant graduellement la valeur de  $C_{30}$  (0,0012, 0,018, 0,118, 1).



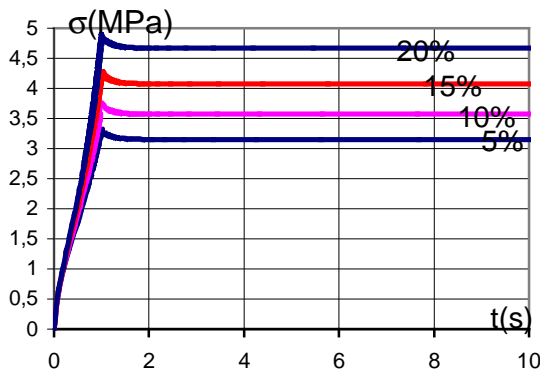
**Figure IV.7** –Influence du paramètre  $C_{30}$  sur le comportement du composite (matrice : visco-hyperélastique, cristallites : hyperélastiques)

### An-IV.3.2. Calculs sur cellule élémentaire

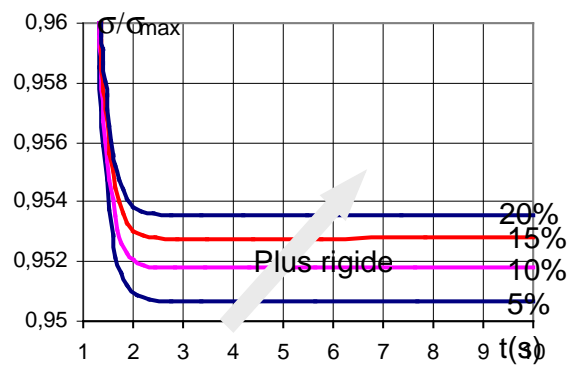
#### An-IV.3.2.1. Effet de l'augmentation du taux de particule

Dans cette partie, on suppose que la matrice est visco-hyperélastique tandis que la particule est hyperélastique très rigide ( $C_{30} = 1$  MPa). On simule un essai de relaxation pour chaque taux de cristallite (5%, 10%, 15%, 20%).

Plus le taux de cristallisation augmente, plus la charge maximale croît **Figure IV.8**. Cette tendance est tout à fait logique.



**Figure IV.8** – Relaxation simulée pour plusieurs fractions de cristallites

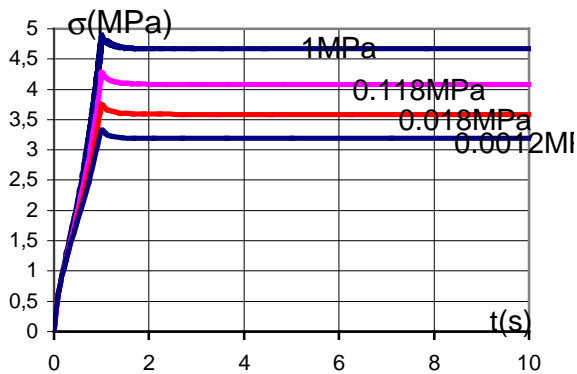


**Figure IV.9** – Influence du taux de cristallisation sur la tendance du taux de relaxation

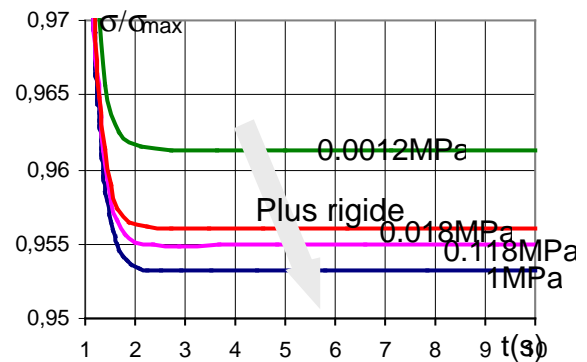
L'évolution du taux de relaxation  $\sigma(t)/\sigma_{max}$  pour chaque fraction est présentée **Figure IV.9**. La tendance semble également logique. Plus il y a des cristallites, moins le matériau globalement se relaxe puisqu'il y a de plus en plus de phase rigide qui ne se relaxent pas.

### An-IV.3.2.2. Effet de l'augmentation de la rigidité des particules

Dans cette partie, on suppose que la matrice est visco-hyperélastique tandis que les particules dont le taux est de 20% sont hyperélastiques de plus en plus rigide ( $C_{30} = 0,0012$  MPa, 0,018 MPa, 0,118 MPa et 1 MPa). Ces coefficients ont été choisis de manière que les contraintes maximales correspondent à celles obtenues pour les différents taux de particules ci-dessus. Les résultats de simulation sont présentés **Figure IV.10, IV.11**. Le taux de relaxation du matériau dont les particules sont les plus rigides s'avère être le maximal. Autrement dit, moins la phase rigide a la possibilité de se relaxer, plus le matériau dans son volume global se relaxe. Si en première analyse, on aurait pu penser qu'une augmentation de la rigidité des particules rigides devrait produire le même effet qu'une augmentation de la fraction volumique de ces particules, il a été montré qu'il n'en était rien. L'augmentation de la rigidité des cristallites implique l'augmentation de la cristallisation.



**Figure IV.10** – Relaxation simulée pour plusieurs rigidités ( $C_{30}$ ) de cristallites



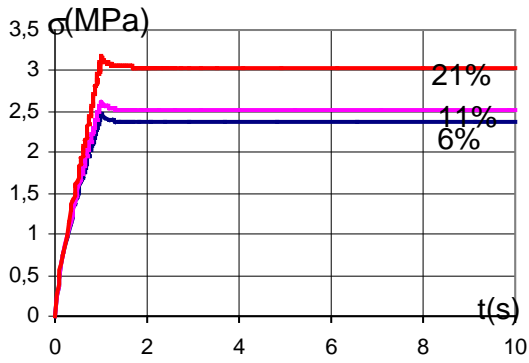
**Figure IV.11** – Influence de la rigidité des cristallites sur le taux de relaxation

### An-IV.3.3. Calculs sur carré DP

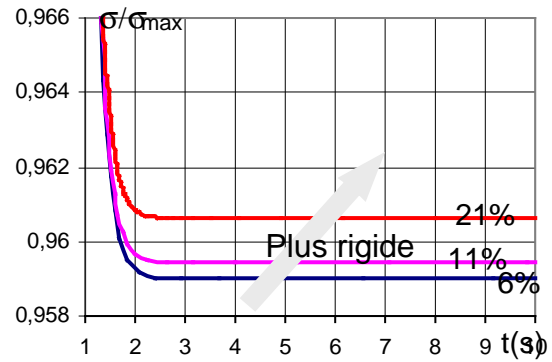
Les calculs menés sur le carré confirment ce qui a été observé sur cellule élémentaire..

#### An-IV.3.3.1. Effet de l'augmentation du taux de particule

Dans cette partie, on suppose que la matrice est visco-hyperélastique tandis que la particule est hyperélastique très rigide ( $C_{30}=1$  MPa). On simule un essai de relaxation pour chaque taux de cristallites (6%, 11%, 21%).



**Figure IV.12** – Relaxation simulée pour plusieurs fractions de cristallites

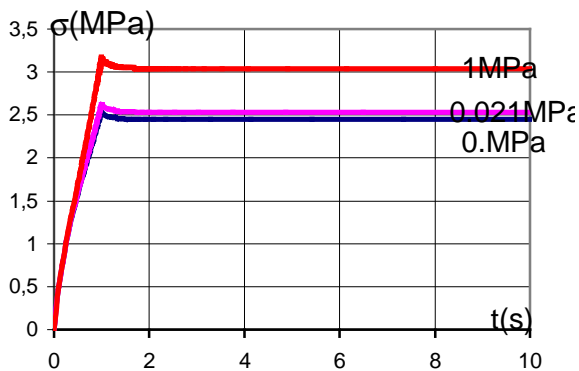


**Figure IV.13** – Influence du taux de cristallisation sur la tendance du taux de relaxation

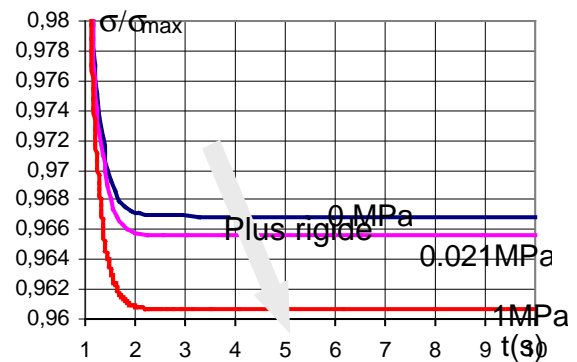
#### An-IV.3.3.2. Effet de l'augmentation de la rigidité des particules

Dans cette partie, on suppose que la matrice est visco-hyperélastique tandis que les particules dont le taux est de 21% sont hyperélastiques de plus en plus rigide. De la même manière que pour la cellule élémentaire, on "optimise" les coefficients  $C_{30}$  pour que les contraintes maximales correspondent à celles obtenues dans le calcul précédent. Nous avons réussi à trouver  $C_{30} = 0,021$  MPa et 1 MPa, pour des taux de particules rigides correspondant respectivement à 11 et 21% (et avec  $C_{30} = 1$  MPa).

De la même manière que précédemment, plus la rigidité des particules augmente, plus la contrainte maximale croît. Comme pour la cellule élémentaire, d'après le calcul EF, c'est le durcissement de la phase cristalline qui amène un taux de relaxation augmentant avec le taux de particules rigides.



**Figure IV.14** – Relaxation simulée pour plusieurs rigidités ( $C_{30}$ ) de cristallites



**Figure IV.15** – Influence de la rigidité des cristallites sur le taux de relaxation

Ainsi, il est établi que l'amplification de la relaxation provient de la présence de la phase cristalline par le biais de l'augmentation de la rigidité des cristallites lors de la déformation. La croissance du taux de relaxation en fonction de l'élongation imposée semble être liée à la rigidité des cristallites simulée ici par le paramètre  $C_{30}$ , plus qu'elle ne serait en relation avec la fraction même de la phase cristalline induite par la déformation.

### An-IV.3.4. Effet de la non-linérité de la mise en charge

Regardons maintenant comment réagiraient des modèles à viscosité linéaire (intégrales héréditaires) à des chargements maximaux selon que la mise en charge est élastique linéaire ou hyperélastique non linéaire.

On appellera viscoélasticité en petites déformations l'élasticité linéaire couplée à de la viscosité linéaire (modèle classique). Tandis que le modèle à viscosité linéaire couplée à de l'hyperélasticité sera nommé visco-hyperélasticité ou viscoélasticité en transformations finies (ou grandes déformations).

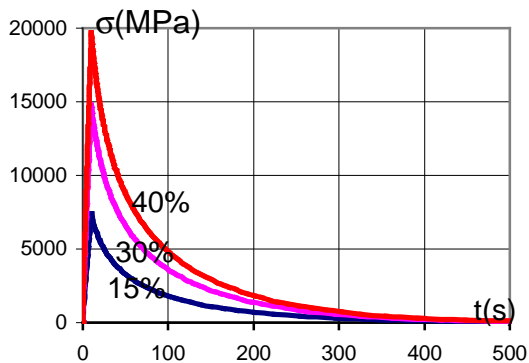
#### An-IV.3.4.1. Modèle viscoélastique en petites déformations

On considère un élément axisymétrique homogène avec une loi de comportement viscoélastique dont les coefficients sont donnés dans le tableau suivant (voir notice ZéBuLoN pour la loi ainsi que ses coefficients).

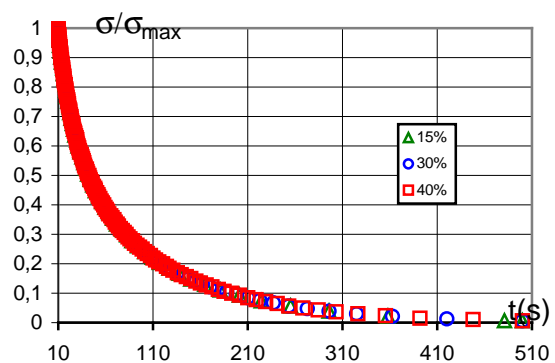
$K_0$	$K_\infty$	$G_0$	$G_\infty$	$\tau_1$	$g_1$	$\tau_2$	$g_2$	$\tau_3$	$g_3$	$\tau_4$	$g_4$
42262	13500	29098	0	0,43	0,23	9	0,19	27	0,27	102	0,31

Sur l'élément axisymétrique *Figure IV.5*, on applique trois déformations : 15%, 30% et 40% et on calcule la relaxation des contraintes. La mise en charge dure 10s tandis que la durée de la relaxation est de 500 s.

L'évolution des contraintes dans le temps est illustrée *Figure IV.16* pour les trois déformations appliquées. Il est évident que la charge contrainte maximale augmente avec la déformation appliquée.



*Figure IV.16* – Relaxation simulée à différentes déformations maximales imposées – modèle viscoélastique

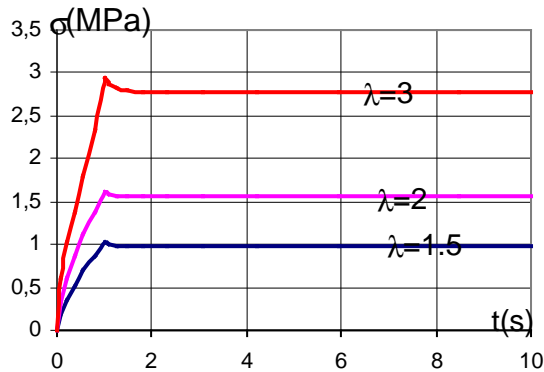


*Figure IV.17* – Influence de la déformation maximale atteinte sur le taux de relaxation – modèle viscoélastique

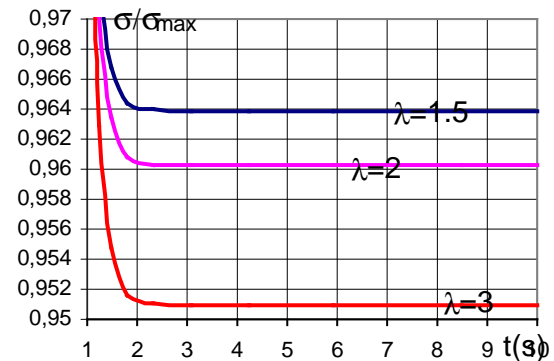
Les courbes de relaxation ( $\sigma(t)/\sigma_{\max}$ ,  $t$ ) sont confondues *Figure IV.17*. L'élasticité et la viscosité étant toutes les deux linéaires, il en résulte aucune influence du taux de déformation atteint lors de la mise en charge sur la relaxation des contraintes.

### An-IV.3.4.2. Modèle visco-hyperélastique

De la même manière, les résultats en utilisant un comportement viscohyperélastique cette fois, sont présentés **Figure IV.18, IV.19**. On effectue la même démarche que ci-dessus pour des élongations maximales imposées de 1,5, 2 et 3.



**Figure IV.18** – Relaxation simulée à différentes déformations maximales imposées – modèle visco-hyperélastique



**Figure IV.19** – Influence de la déformation maximale atteinte sur le taux de relaxation – modèle visco-hyperélastique

On voit donc que c'est la non linéarité de l'élasticité (hyperélasticité) lors de la mise en charge qui conduit à la dispersion des valeurs du taux de relaxation.

A ce stade les conclusions que l'on peut tirer est :

- que c'est la différence de comportement entre les phases rigide et molle (contraste de rigidités) qui conduit au phénomène de relaxation en cours d'évolution positive de la phase rigide ;
- La rigidification de la partie rigide lors de la mise en charge conduit à la non-linéarité du comportement qui conduit à l'amplification du taux de relaxation,

## An-IV.4. **Plasticité de transformation ?**

### An-IV.4.1. Éléments bibliographiques

Greenwood et Johnson [Greenwood1965] étudient l'adoucissement mécanique d'un matériau (métallique) à des températures où une transformation de la structure des cristaux s'opère. l'essai réalisé est mené à une température de changement de phase. On applique une toute petite contrainte et on en retire une déformation plastique beaucoup plus importante de l'ensemble, alors que la phase rigide se développe. [Greenwood1965] : « *We identify the phenomenon as a pseudo-creep process i.e. where small stresses, insufficient to sustain plastic flow on their own, are able to deform a material in which an internal stress system exists...* »

[Leblond1989\_1] [Leblond1989\_2] reprend les concepts de Greenwood et Johnson tout en affinant le modèle proposé. Il établit que dès lors qu'il y a une mixture de deux phases, une contrainte interne existe même si la transformation est en cours. Ainsi, même si les proportions de phase sont constantes, la réponse mécanique globale de l'échantillon est



affectée par une micro-plasticité pré-existante. Des modèles analytiques ont été développés avec des applications numériques. Dans le modèle numérique, un cube est sujet à la transformation de phase et une faible contrainte. La transformation peut être ordonnée (*cf. IV.1.2* calcul cellulaire) ou désordonnée (*cf. IV.1.3* carré).

Les résultats essentiels sont que :

- il existe effectivement un adoucissement dans la réponse mécanique globale de l'échantillon ;
- cet adoucissement est dû à la déformation plastique (donc inélastique) qui se développe localement aux alentours des phases ;
- il semblerait que c'est le mouvement de la frontière qui engendre cette micro-plasticité locale;
- il est possible de modéliser ce phénomène pour des phases élastoplastiques écrouissables et en 3D.

Avant d'évoquer la similitude avec ce qu'on observe dans le caoutchouc, il faut noter que la transformation de phase dans ces matériaux peuvent être totale. En d'autres termes, le pourcentage d'une phase peut aller de 0 à 100%. Ce qui n'est pas le cas du caoutchouc où l'on reporte que la cristallisation sature à environ 25% (*cf. B.II*).

Si on reprend tous les points évoqués dans les résultats essentiels ci-dessus, il s'avère que les faits reportés sont analogues à ceux qu'on a observés dans le NR. Notamment, en ce qui concerne l'adoucissement dû au développement de la phase cristalline rigide. La différence importante est que dans le matériau métallique la transformation de phase est induite par la température alors que dans le NR elle est produite par la déformation (même si celle-ci est constante dans l'essai de relaxation). En revanche, l'étude numérique que l'on vient de présenter montre que ce n'est pas le déplacement de la frontière qui amène la déformation inélastique (visqueuse) mais la différence de rigidité des deux phases. Deux axes d'analyse peuvent être suggérés ici :

- reprendre le calcul analytique de Leblond [Leblond1989\_1] [Leblond1989\_2] en prenant une loi hyperélastique ; on serait tenté d'ailleurs d'effectuer des essais similaires à ceux des matériaux métalliques : fluage à basse température (-> cristallisation à basse température), cependant la difficulté d'une telle entreprise est qu'il ne sera pas aisé de distinguer la déformation due à la transformation de phase de celle due à la viscoélasticité. Pour les matériaux métalliques, le fait qu'il existe une limite d'élasticité permet de faire la part entre déformation élastique et plastique.
- vérifier l'évolution locale des contraintes dans les phases pour un taux de particules rigides évolutif et pour un taux fixe mais avec une différence de rigidité accrue entre les deux phases. Analyser ainsi la redistribution spatiale des contraintes dans les particules rigides ainsi que la relaxation de contrainte dans la matrice.

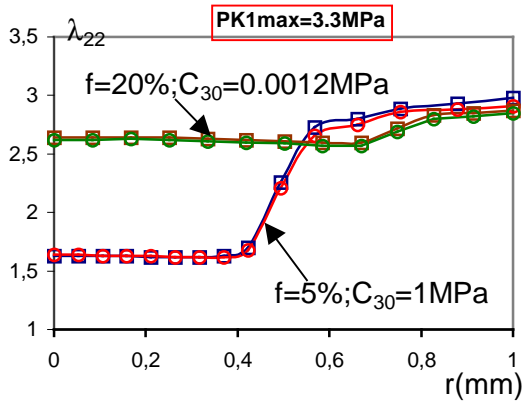
Pour le NR nous ajoutons l' aspect suivant :

- penser également à l'endommagement (rupture d'interface ou de fibrille) pouvant conduire à un adoucissement du matériau... Les deux "mécanismes d'accommodation" peuvent coexister : par la déformation et par l'endommagement.

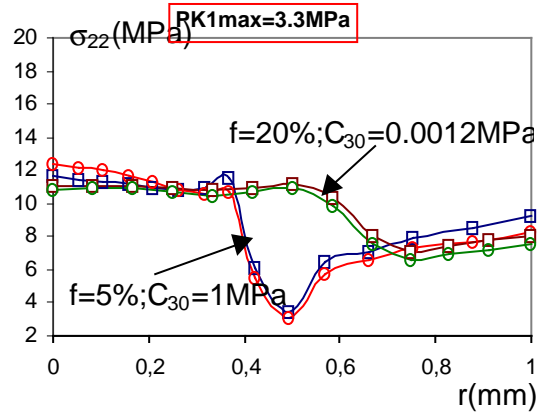
Dans la suite, il s'agit de faire le lien entre l'évolution globale du taux de relaxation des contraintes avec l'évolution locale de la déformation et de la contrainte.

### An-IV.4.2. Evolution spatiale des contraintes et élongations dans la cellule élémentaire

Il s'agit de mesurer l'évolution de la contrainte et de l'élongation d'une part dans la matrice et d'autre par dans le cristallites. Les élongations et les contraintes selon l'axe 22 en traction, sont tracées en fonction du rayon de la cellule élémentaire (simulant le cristallite *cf. IV.2.1*).



**Figure IV.20** – Evolution de l'élongation  $\lambda_{22}$  dans la cellule élémentaire, saut d'élongation au passage de l'interface cristallite / matrice



**Figure IV.21** – Chute de la contrainte au passage de l'interface cristallite / matrice

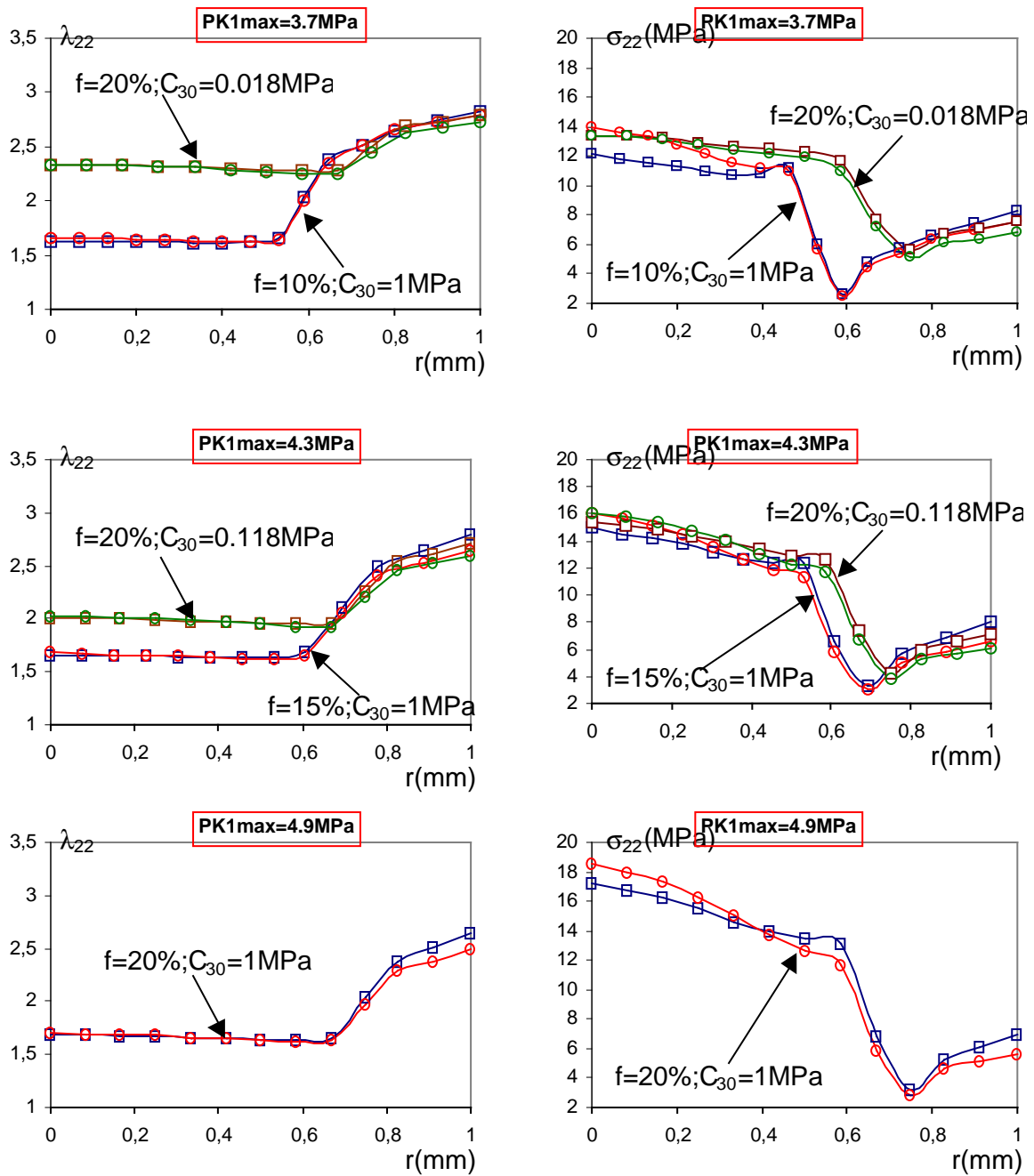
Les **Figures IV.20, IV.21** correspondent à deux configurations justifiant toutes les deux une même contrainte PK1 maximale de 3,3MPa.

La **Figure IV.20** correspond à la distribution de l'élongation dans le ligament, à la fin de la mise en charge (symbole carré vide) et à la fin de la relaxation (symbole cercle vide). Pour un taux de cristallite de  $f = 20\%$  avec  $C_{30} = 0,0012\text{MPa}$ , les couleurs sont marron en fin de mise en charge et verte en fin de relaxation, tandis que pour  $f = 5\%$  avec  $C_{30} = 1\text{MPa}$ , elles sont bleue pour la fin de mise en charge et rouge en fin de relaxation. Bien entendu la frontière entre particule et matrice est différente selon la configuration. On peut voir sur **Figure IV.20** qu'il y a un contraste d'élongation beaucoup plus important pour  $f = 5\%$  mais avec une loi de comportement beaucoup plus rigide  $C_{30} = 1\text{MPa}$ . Notons effectivement que pour une valeur (au demeurant très faible) de  $C_{30}$  de  $0,0012\text{MPa}$ , même s'il y a  $20\%$  de particules « rigides », ces dernières présentent encore des propriétés mécaniques proche de la matrice donc moins de contraste. Ce constat se retrouve sur la distribution de contrainte **Figure IV.21** mais le contraste est surtout localisé au niveau de l'interface. En effet, au centre de la cellule (particule) et au bord (matrice), les contraintes sont à peu près similaires. Enfin, on note que la relaxation des contraintes est plus importante pour les cas  $f = 5\%$  avec  $C_{30} = 1\text{MPa}$ , probablement dû au fait que la contrainte locale (de Cauchy) est plus importante (voir l'effet de l'hyperélasticité sur la relaxation des contraintes).

\*

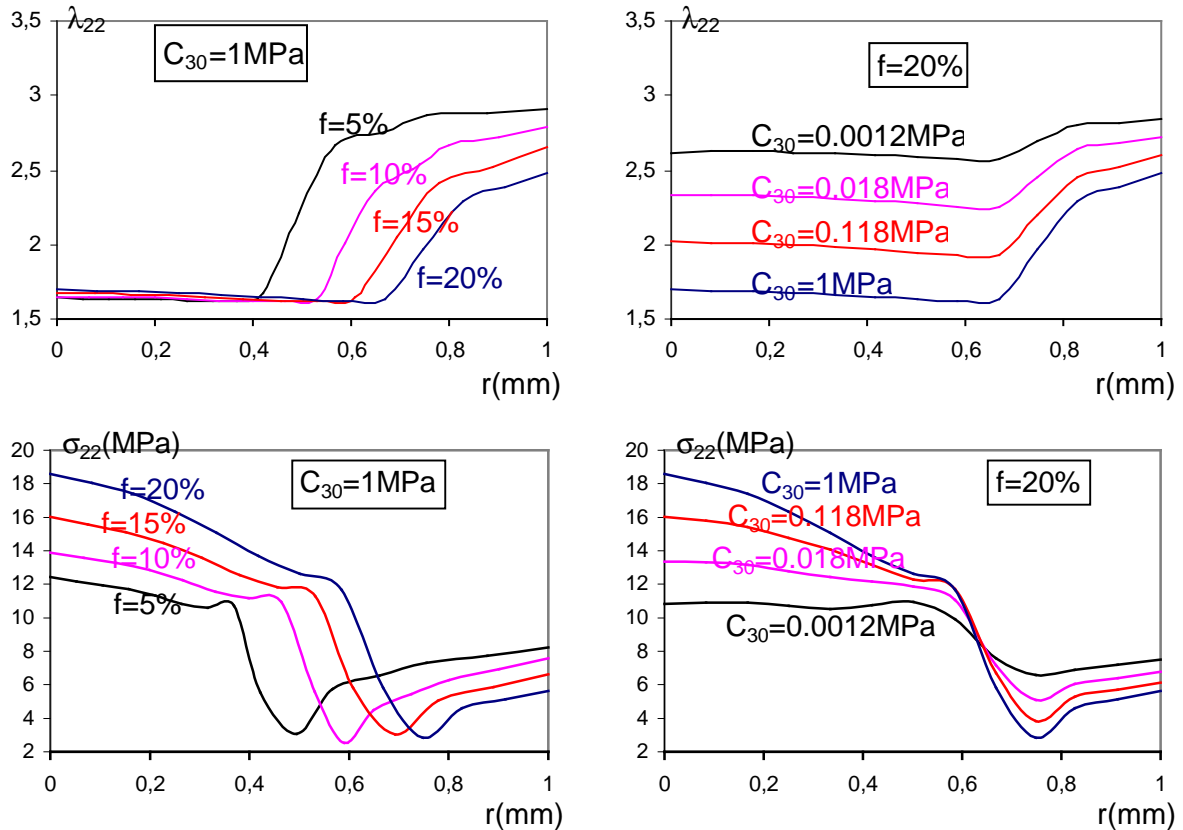
Pour les autres conditions, les mêmes codes de couleurs et symboles sont appliqués **Figure IV.22**.

- $f = 10\%$  avec  $C_{30} = 1\text{MPa}$  et  $f = 20\%$  avec  $C_{30} = 0,018\text{MPa}$  ( $\text{PK1}_{\text{max}} = 3,7\text{MPa}$ )
- $f = 15\%$  avec  $C_{30} = 1\text{MPa}$  et  $f = 20\%$  avec  $C_{30} = 0,118\text{MPa}$  ( $\text{PK1}_{\text{max}} = 4,3\text{MPa}$ )
- $f = 20\%$  avec  $C_{30} = 1\text{MPa}$  ( $\text{PK1}_{\text{max}} = 4,9\text{MPa}$ )



**Figure IV.22** – Evolution de l'élongation  $\lambda_{22}$  et de la contrainte  $\sigma_{22}$  dans la cellule élémentaire pour différents cas de figure

Pour récapituler les différentes évolutions observées des contraintes et des déformation selon que l'on se trouve dans la matrice ou dans le cristallite d'une part, et pour bien analyser les effets marquants dus au changement de paramètres (taux, rigidité) d'autre part, les figures récapitulatives sont tracées **Figure IV.23**.



**Figure IV.23** – Influence de la variation des paramètres (taux et rigidité) sur l'évolution de l'élongation  $\lambda_{22}$  et de la contrainte  $\sigma_{22}$  dans la cellule élémentaire

Il s'avère que :

- la différence notable entre changement de taux de cristallites ( $f$  %) et changement de rigidité de la particule ( $C_{30}$ ) réside dans les valeurs d'élongation dans la particule. Si elle est presque constante (de l'ordre de 1,6) quel que soit le taux de cristallites exploré, celle-ci varie de 1,6 à 2,6 en passant de  $C_{30} = 0,0012$  MPa à 1 MPa.
- malgré la faible variation de l'élongation à  $f$  variable, on peut observer que plus la particule se rigidifie ( $C_{30}$  augmentant), plus l'élongation dans la particule augmente et plus le taux de cristallite augmente ( $f$  % augmentant) plus elle diminue dans le cas de  $C_{30}$  variable
- les élongations dans la matrice sont du même ordre de grandeur dans les deux cas de figures, avec une diminution de  $\lambda_{22}$  lorsque que la particule se rigidifie.

Pour les contraintes, les évolutions ainsi que les valeurs sont similaires ; à cette différence près que à  $f$  variable, le rayon de particule étant différent, l'allure de la distribution de contrainte suit cette variation de rayon. On observe qu'en rigidifiant la particule (soit par  $f$  soit par  $C_{30}$ ), il y a d'une part, augmentation de la contrainte dans la particule et d'autre part, diminution de la contrainte dans la matrice. On remarquera également que la variation de contrainte dans la matrice est plus importante en changeant  $f$  plutôt qu'en faisant varier  $C_{30}$ .

### An-IV.4.3. Evolution au cours du temps de la contrainte et de la déformation dans les deux phases

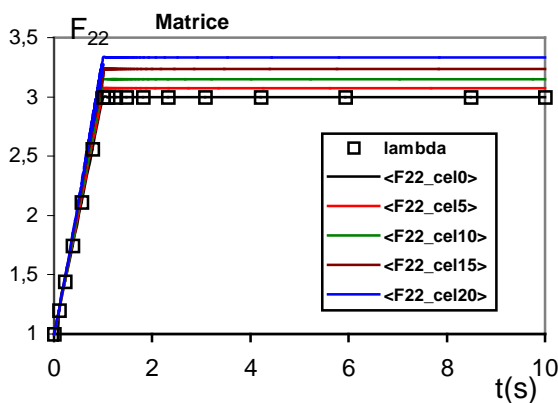
S'agissant d'une étude de relaxation des contraintes, nous passons de l'évolution spatiale à l'évolution temporelle de ces contraintes. Ce passage nécessite de localiser un endroit particulier dans la structure pour pouvoir suivre l'évolution temporelle d'une telle ou telle variable. D'emblée, il sera question d'étudier ces variables dans la particule et dans la matrice au regard de ce qu'on observe globalement (selon les variables observables). Ensuite il s'agit de choisir un scalaire pour simplifier le raisonnement : contrainte maximale, contrainte moyenne, contrainte équivalente ? Après plusieurs dépouillements des calculs, le choix s'est porté sur l'étude des contraintes moyennes dans la particule et dans la matrice.

Notons enfin que, si jusqu'ici nous avons discuté en termes de contrainte de PK1 (observable), les calculs suivants font intervenir les contraintes de Cauchy. Ainsi, la transformation de PK1 à  $\sigma$  sera systématiquement effectuée ( $\sigma = \lambda \cdot PK1$ ). Enfin, nous présenterons seulement les résultats obtenus dans le cas de la cellule élémentaire. Les résultats des calculs similaires sur le carré montrant les mêmes tendances.

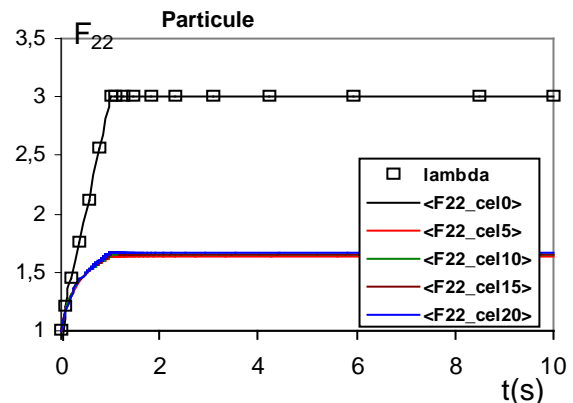
#### An-IV.4.3.1. Taux de cristallites évolutif

Dans un premier temps on suppose que la particule a une loi de comportement hyperélastique non visqueux et très rigide ( $C_{30} = 1$  MPa). On simule un taux de cristallites évolutif de 0% à 20%. Cette première partie est censé représenter la croissance des cristallites. Les premiers diagrammes *Figure IV.24*, *IV.25* montrent les élongations lorsque le taux  $f$  de cristallite augmente.

Pour la matrice *Figure IV.24*, l'augmentation du taux de cristallite fait croître la sur-élongation. Tandis que pour la particule (*Figure IV.25*), la variation de  $f$  de l'ordre de 20 % ne change pas la valeur de  $F_{22}$  (restant constante de l'ordre de 1,6).



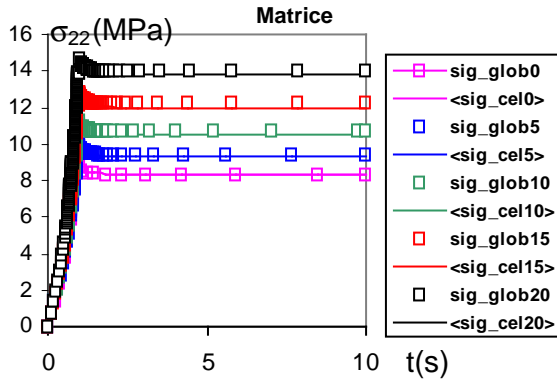
*Figure IV.24* – Evolution de l'élongation  $F_{22}$  au cours du temps dans la matrice en fonction de l'augmentation du taux de la phase cristalline



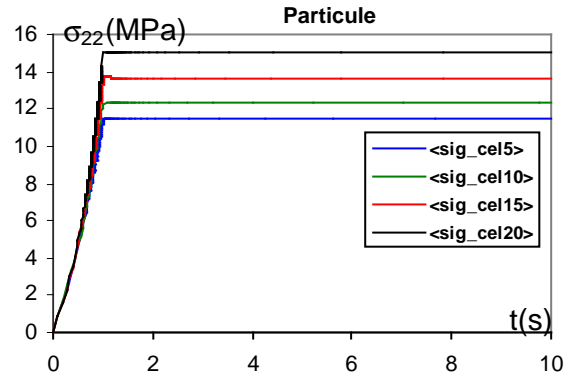
*Figure IV.25* – Evolution de l'élongation  $F_{22}$  au cours du temps dans la particule (cristallite) en fonction de l'augmentation du taux de la phase cristalline

Concernant l'évolution des contraintes, on peut observer *Figure IV.26* que le comportement du matériau homogénéisé (global) diffère peu de celui de la matrice seule en terme de contrainte de Cauchy. La contrainte est d'autant plus élevée que le taux de cristallite est grand. De même, pour la particule, à taux de cristallite élevé correspond à une contrainte plus forte.

On remarque par ailleurs, qu'il n'y a pas de relaxation de contrainte dans la particule *Figure IV.27*, bien qu'une petite "oscillation" est visible après la mise en charge.



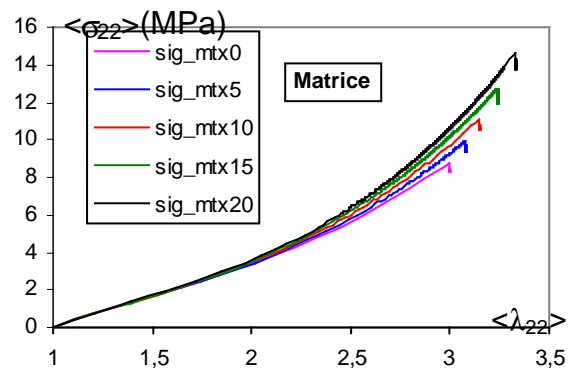
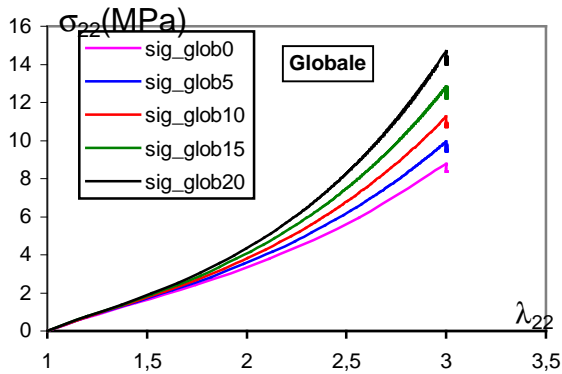
*Figure IV.26* – Evolution de la contrainte de Cauchy  $\sigma_{22}$  au cours du temps dans la matrice en fonction de l'augmentation du taux de la phase cristalline

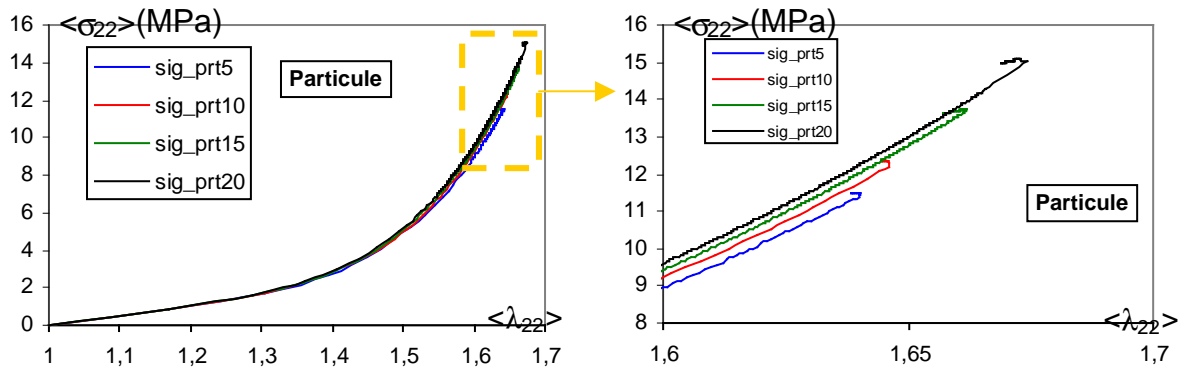


*Figure IV.27* – Evolution de la contrainte de Cauchy  $\sigma_{22}$  au cours du temps dans la particule (cristallite) en fonction de l'augmentation du taux de la phase cristalline

Cette oscillation peut être attribuée à la redistribution suite à la relaxation de la contrainte dans la matrice. Pour bien analyser ceci, traçons les diagrammes contrainte-élongation correspondantes à la phase molle (matrice) à la phase rigide (particule) et au composite (globale). Dans un tel diagramme, une relaxation de contrainte est représentée par une ligne verticale descendante après atteinte de la contrainte maximale.

Pour la matrice seule, l'allure des courbes est similaire à celle du matériau "global". La seule différence est que l'élongation maximale est d'autant plus grande que le taux de cristallite est élevé.





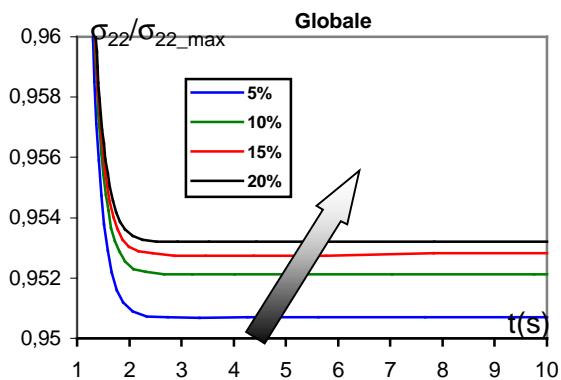
**Figure IV.28** – Diagrammes contrainte-élongation dans les différentes phases du composites en fonction de l'augmentation du taux de la phase cristalline

Pour la particule, les courbes contrainte-élongation sont presque confondues. Le comportement étant similaire, cette tendance indique que l'effet de structure (redistribution) est négligeable. On se focalise sur l'évolution lorsque la contrainte maximale est atteinte, c'est-à-dire pendant que la relaxation de contrainte s'effectue dans la matrice.

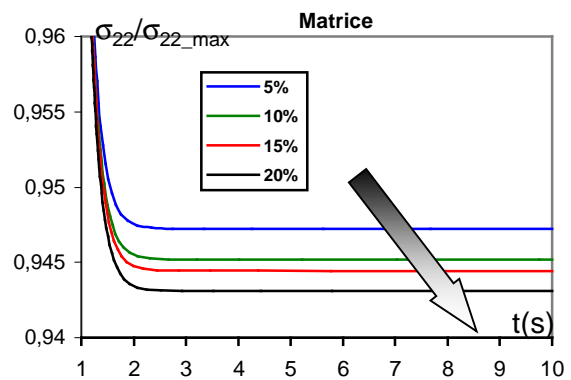
Le Zoom effectué autour des déformations maximales atteintes semble indiquer que dans la particule, il s'opère une diminution de l'élongation à déformation globale constante. Ce résultat est très important car il permet de justifier le mécanisme *cf. B.II.3.4* basé sur la redistribution de la déformation pendant la relaxation. Cette diminution de la déformation est d'autant plus grande que le taux de cristallite est élevé. Il semblerait qu'il existe une contrainte interne dans le matériau.

Enfin regardons l'évolution du taux de relaxation dans chaque phase. Dans la première partie de cette annexe, nous avons montré l'évolution du taux de relaxation de la contrainte de PK1 lorsqu'on fait varier le taux de cristallite  $f$ . Il a été montré qu'en faisant augmenter  $f$ , le taux de relaxation défini par  $\sigma(t)/\sigma_{\max}$  diminuait. Cet argument est mécaniquement intuitif dans la mesure où en augmentant le taux particules rigides (sans viscosité) dans l'ensemble, le taux relaxation devrait être plus limitée. Cependant les observations expérimentales semblent montrer le contraire.

La matrice seule (**Figure IV.30**) montre la tendance inverse : en effet ceci est illustré par les flèches pleines indiquant les tendances des courbes dans le sens de la rigidité croissante.



**Figure IV.29** – Tendence logique : limitation de la relaxation globale des contraintes après augmentation du taux de la phase cristalline

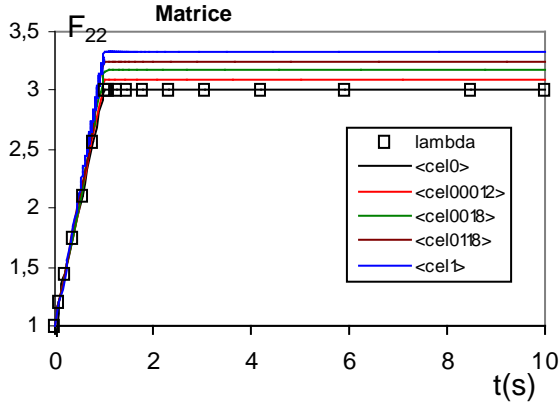


**Figure IV.30** – Amplification du taux de relaxation des contraintes dans la matrice après augmentation du taux de la phase cristalline

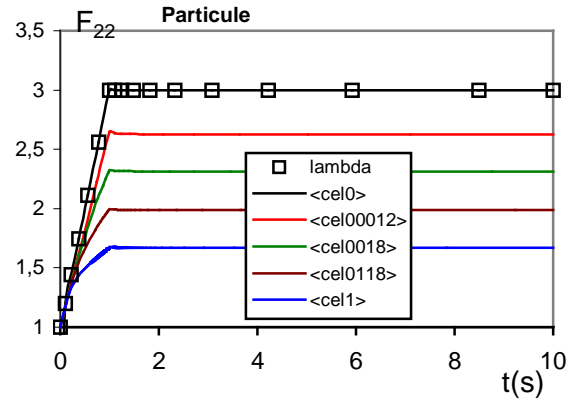
### An-IV.4.3.2. Rigidité des particules évolutive

On poursuit l'étude de la relaxation de contrainte en fixant le taux de cristallite à 20% et en faisant évoluer la rigidité de la particule ( $C_{30}$ ) de 0 MPa à 1 MPa en passant par 0,0012 MPa, 0,018 MPa, 0,118 MPa. Le critère a été d'obtenir la même contrainte PK1 maximale que pour des taux de cristallites évoluant de 0% à 20%.

Pour l'élongation dans la matrice, l'histoire de chargement ne change pas de ce qui a été observé pour le taux de cristallites variable.



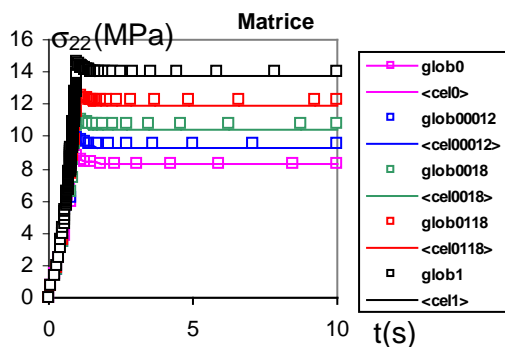
**Figure IV.31** – Evolution de l'élongation F22 au cours du temps dans la matrice en fonction de l'augmentation de la rigidité des cristallites



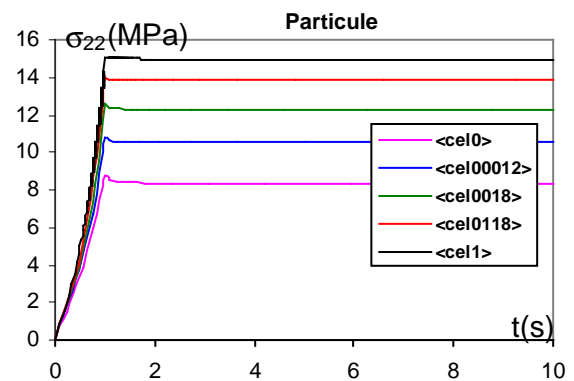
**Figure IV.32** – Amplification de l'élongation F22 au cours du temps dans la particule en fonction de l'augmentation de la rigidité des cristallites

En revanche, pour la particule, il faut remarquer la variation importante de l'élongation qui passe d'environ 2,6 à 1,6 lorsque  $C_{30}$  change de 0,0012MPa à 1Mpa alors qu'elle restait constante dans le cas de l'augmentation du taux des cristallite ( $f\%$ )

Concernant l'évolution des contraintes, on remarque une légère surestimation de la contrainte globale par rapport à celle de la matrice contrairement à ce qu'on a pu trouver pour le taux de cristallite évolutif. Pour ce qui est de la particule, les variations de contrainte obtenues sont similaires à celles vues précédemment pour  $f$  variable. Il faut donc noter ici que même si l'évolution des élongations est très différente dans les deux configurations pour les particules, les contraintes simulées sont tout à fait comparables.



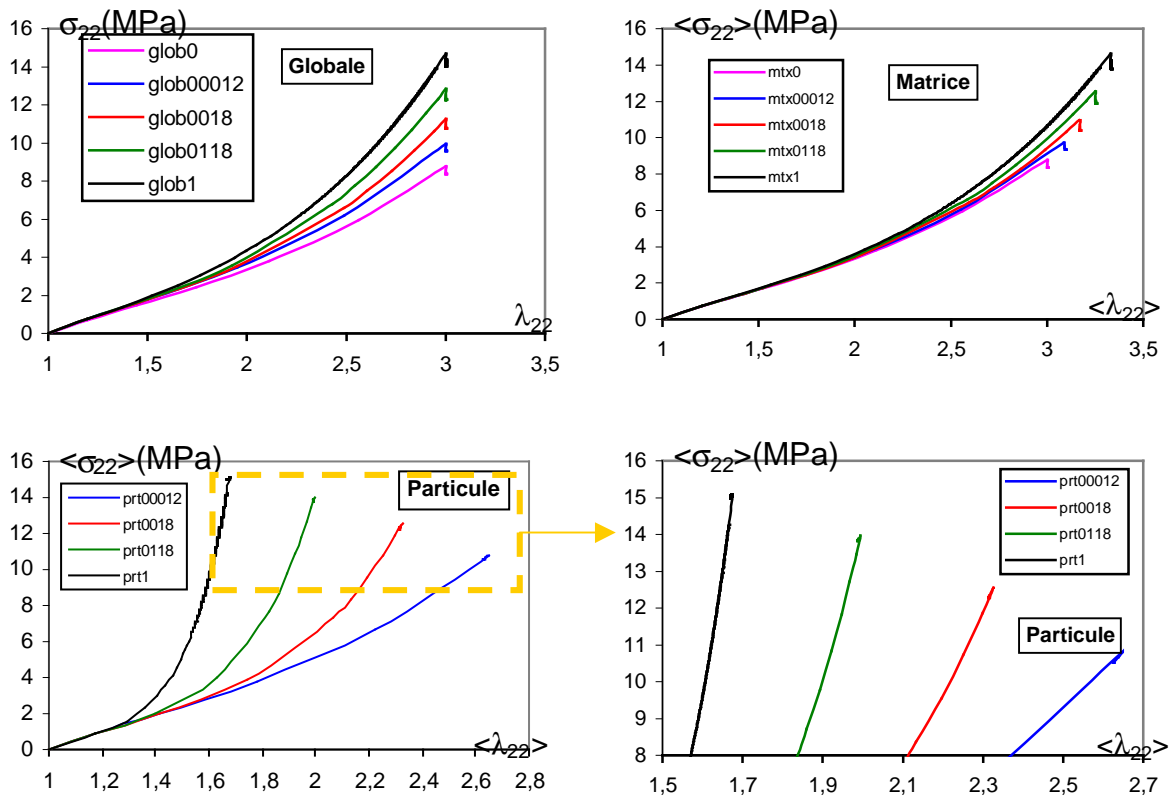
**Figure IV.33** – Evolution de la contrainte de Cauchy  $\sigma_{22}$  au cours du temps dans la matrice en fonction de l'augmentation de la rigidité des cristallites



**Figure IV.34** – évolution de la contrainte de Cauchy  $\sigma_{22}$  au cours du temps dans la particule (cristallite) en fonction de l'augmentation de la rigidité des cristallites



Traçons maintenant les digrammes contraintes-élongations :

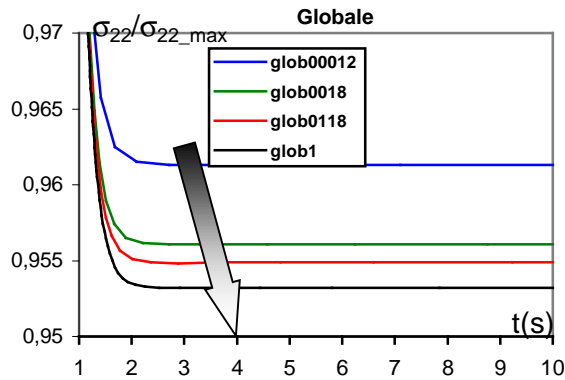


**Figure IV.35** – Diagrammes contrainte-élongation dans les différentes phases du composite en fonction de l'augmentation de la rigidité de la phase cristalline

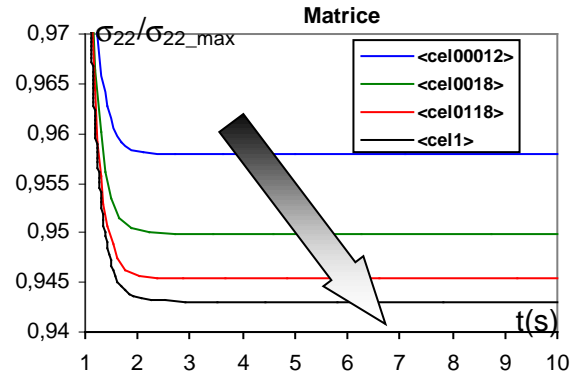
La courbe contrainte-élongation "globale" ne présente pas de différence notable avec celle montrée pour des taux de cristallinités variables. En revanche, pour la courbe contrainte-élongation dans la particule, la différence est significative sur l'évolution selon la variation de  $f$  ou  $C_{30}$ . En effet, lorsque  $f$  est variable, les courbes se superposent sur une seule courbe et c'est l'élongation maximale qui distingue les valeurs explorées de  $f$ . Cette fois-ci, étant donné que le comportement change (rigidité évolutive), les courbes sont très différentes.

En ce qui concerne l'évolution des contraintes, une focalisation sur le haut de la courbe contrainte-élongation en cours de relaxation de contrainte dans la matrice montre clairement une redistribution de contrainte. En effet, la courbe contrainte-élongation est suivie de manière réversible lors de la relaxation. En particulier, la notion de contrainte interne n'est plus visible.

Enfin, on remarque que le taux de relaxation diminue lorsque la rigidité augmente, aussi bien dans la matrice que dans le matériau homogénéisé (global) **Figure IV.36**, **Figure IV.37**. Ceci est une différence notable avec l'étude du taux de cristallinité évolutif. On retrouve également la tendance du taux de relaxation sur PK1 lorsqu'on passe à la contrainte de Cauchy.



**Figure IV.36** – Amplification de la relaxation globale des contraintes après augmentation de la rigidité de la phase cristalline



**Figure IV.37** – Amplification du taux de relaxation des contraintes dans la matrice après augmentation de la rigidité de la phase cristalline

## An-IV.5. Conclusion

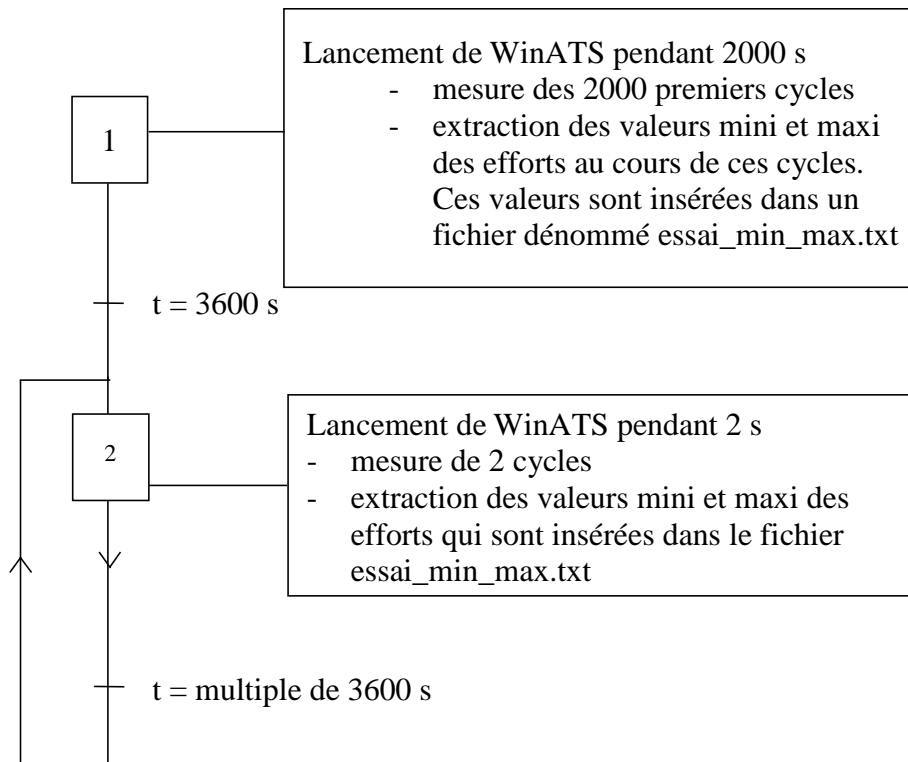
Les essais expérimentaux montrant une différence entre les matériaux **BI** et **BII** vis à vis de la relaxation des contraintes nous ont mené à supposer l'implication de la cristallisation dans la relaxation des contraintes. Pour justifier ce propos, une étude numérique est réalisée. La phase cristalline est simulée par une particule rigide de comportement hyperélastique, la matrice amorphe étant de comportement hyperviscoélastique.

Dans la première partie de cette annexe, nous nous sommes attachés à démontrer que la non linéarité amenée par la croissance de la rigidité de la phase cristalline mène à l'amplification de la relaxation de la contrainte globale. Ensuite, en regardant de plus près la répartition des contraintes et des déformations tout au long de l'essai de relaxation, il apparaît une amplification de la déformation dans la matrice. Il semble donc qu'il existe une redistribution de la déformation globale imposée pendant la relaxation entre la phase rigide et la phase molle. Enfin, nous pouvons remettre en question l'approche basée sur la croissance du taux de cristallisation par la croissance du volume de la particule simulant la phase cristalline. Premièrement, parce que la cristallisation mène à une contraction et donc à une diminution du volume et deuxièmement car les résultats d'une telle approche ne semblent pas vérifier les faits expérimentaux. Nous avons ainsi démontré que c'est bien la non linéarité du comportement lors de la mise en charge amenée par la l'augmentation de la rigidité qui mène à l'amplification de la relaxation du matériaux en chargement de relaxation sous déformation imposée.

## An-V. Procédure d'acquisition des données de fatigue

Le logiciel d'acquisition WinATS disponible sur les machines de fatigue ne permet pas une mesure continue des cycles de chargement. La taille des fichiers devient gigantesque. Pour ce faire, une procédure est mise au point pour gérer l'acquisition des cycles de chargement en fonction du temps de l'essai de fatigue.

Cette procédure est programmée en visual basic. Son synoptique est rappelé **Figure V.1** :



**Figure C.4** – Synoptique de la procédure d'acquisition des cycles de chargement pendant le déroulement de l'essai de fatigue (*cf. V.I.3*)

La fenêtre de dialogue l'exécutable est donnée **Figure V.2**. Elle offre la possibilité de sélectionner la durée entre chaque mesure et le nombre de cycles enregistré par mesure.

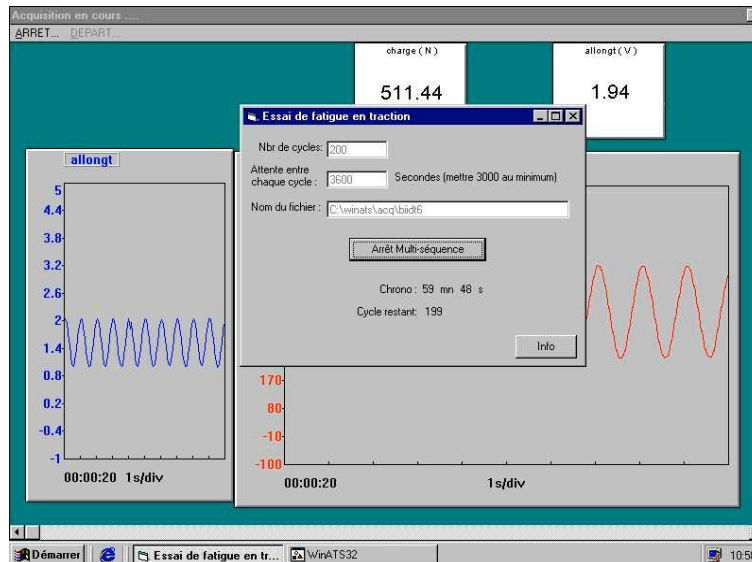


Figure V.2 – Exécutable lançant l'acquisition des cycles

Voici le code du programme Visual Basic :

```
Private Sub Command1_Click()
Info.Show
End Sub
```

```
Private Sub lancewinats_Click()
Dim WinAtserr As Double
```

'Les variables etat et cycle0 permettent de savoir à quelle étape est le programme  
'si cycle0=1 alors c'est le premier cycle, si cycle0=0 alors nous sommes dans un cycle autre  
que le premier  
'etat=1 => attente du lancement par l'utilisateur, etat=2 => acquisition, etat=3 => copies des  
fichier résultats sous le nom désiré, etat=4 => attente de la fin de cycle  
etat = 1  
cycle0 = 1

'Vérification de l'etat du bouton de lancement

```
If lancewinats.Caption = "Arrêt Multi-séquence" Then
```

```
Timer1.Enabled = False
```

```
Nbr_de_cycle.Enabled = True
```

```
Attente.Enabled = True
```

```
Nfich.Enabled = True
```

```
lancewinats.Caption = "Lancement Multi-séquence"
```

```
Else
```

```
If Nfich.Text <> "" Then
```

```
WinAtserr = Shell("c:\winats\winats32.exe c:\winats\macro\acqcycle0.mcr",  
vbNormalFocus)
```

```
etat = 2
```

```
cycle = Nbr_de_cycle.Text
```

```
cycletot = Nbr_de_cycle.Text
Timer1.Enabled = True
Second = Attente.Text
attent = Attente.Text
Rcycle.Caption = cycle - 1
Nbr_de_cycle.Enabled = False
Attente.Enabled = False
Nfich.Enabled = False
lancewinats.Caption = "Arrêt Multi-séquence"
tcopy = 2500
fichierbilan = Nfich.Text & ".txt"
Open fichierbilan For Append As #2
    Print #2, "n° de cycle"; ";"; "couple min"; ";"; "couple max"
Close #2
End If
End If

End Sub

Private Sub Timer1_Timer()

Form1.BackColor = &H8000000F
Dim a As String
Dim b As String
Dim i As Long
Dim WinAtserr As Double

'chronometre
Second = Second - 1

'calcul des minutes et secondes
If Second > 59 Then
    VisuM.Caption = Int(Second / 60)
Else
    VisuM.Caption = 0
End If
Visu.Caption = Second - (Val(VisuM.Caption) * 60)

'transfert des fichiers
tcopy = tcopy - 1
If tcopy > 0 Then

ElseIf tcopy = 0 Then
    etat = 3
    If cycle0 = 1 Then
        'traitement du premier cycle
        'le premier cycle devra etre traité (c'est-à-dire la recherche des minima et maxima)
        sous excel a partir du fichier *0.txt
```

```

'transfert des fichiers
  fch = Nfich.Text & LTrim(Str(Val(Nbr_de_cycle.Text) - cycle))
  FileCopy "c:\winats\acq\en-cours.ats", fch + ".ats"
  FileCopy "c:\winats\acq\en-cours.idw", fch + ".idw"
  FileCopy "c:\winats\acq\en-cours.txt", fch + ".txt"
  Kill "c:\winats\acq\en-cours.*"
  Form1.BackColor = &HFF0000
ElseIf cycle0 = 0 Then
  'Recuperation des mins et maxs
  Open "c:\min.sdf" For Input As #1
    Input #1, a
  Close #1
  Kill "c:\min.sdf"
  Open "c:\max.sdf" For Input As #1
    Input #1, b
  Close #1
  Kill "c:\max.sdf"
  i = Str((Val(Nbr_de_cycle.Text) - Val(cycle)) * Val(Attente.Text))
  Open fichierbilan For Append As #2
    Print #2, i; ";"; a; b
  Close #2
  'transfert des fichiers
  fch = Nfich.Text & LTrim(Str(Val(Nbr_de_cycle.Text) - cycle))
  FileCopy "c:\winats\acq\en-cours.ats", fch + ".ats"
  FileCopy "c:\winats\acq\en-cours.idw", fch + ".idw"
  FileCopy "c:\winats\acq\en-cours.txt", fch + ".txt"
  Kill "c:\winats\acq\en-cours.*"
  Form1.BackColor = &HFF0000
End If
ElseIf tcopy < -5 Then
  etat = 4
End If

'Si fin d'attente lancement acquisition
If Second < 1 Then
  Beep
  Second = Attente.Text
  cycle = cycle - 1
  Rcycle.Caption = cycle - 1
  cycle0 = 0
'lancement acquisition
  etat = 2
  WinAtserr = Shell("c:\winats\winats32.exe c:\winats\macro\acqtrait.mcr", vbNormalFocus)
'Si dernier cycle = fin de sequence
If cycle < 1 Then
  Timer1.Enabled = False
  Nbr_de_cycle.Enabled = True
  Attente.Enabled = True

```

```
Nfich.Enabled = True
lancewinats.Caption = "Lancement Multi-séquence"
etat = 8
Else
  tcopy = 5

End If

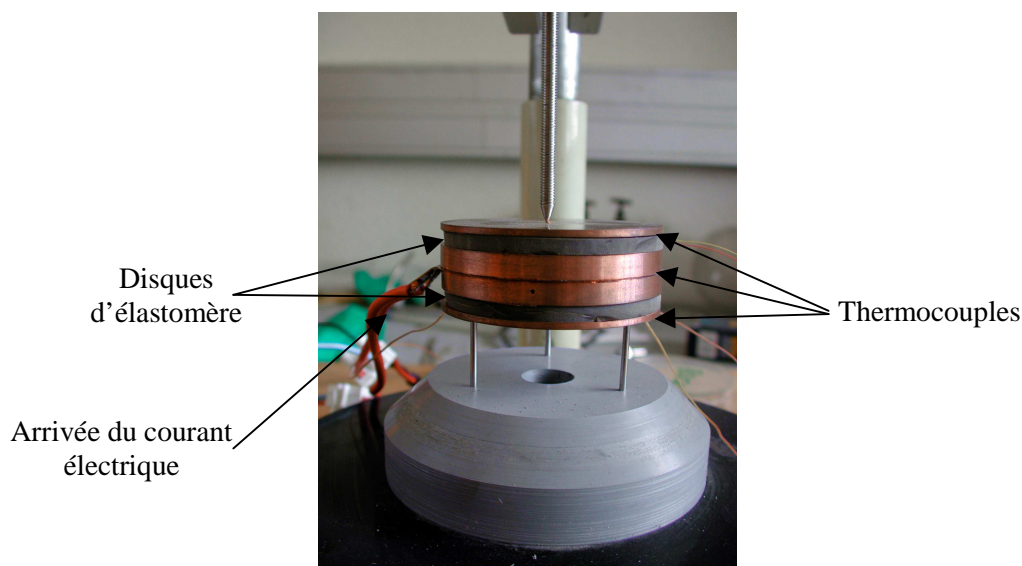
End If

End Sub
```

## An-VI. Mesure de l'échauffement au cœur de l'éprouvette diabololo

### An-VI.1. Mesure de la conductivité thermique

La mesure de la conductivité thermique est réalisée grâce à un dispositif développé au Centre des matériaux *Figure VI.1*. Pour limiter la diffusion thermique, des disques d'un grand diamètre  $D$  égal à 65 mm sont découpés dans les plaques des matériaux **BI** et **BII**. Les galets de cuivre sont asservis par l'arrivée d'un courant électrique à une température égale à 50 °C. Les capteurs thermiques (thermocouples) servent à mesurer les températures de part et d'autre de disques d'élastomère. L'emploi de deux disques est nécessaire pour limiter la dissipation du flux de chaleur dans l'air.



*Figure VI.1* – Dispositif de mesure de la conductivité thermique

La mesure de la conductivité thermique  $\lambda$  se fait grâce à la relation de Fourier :

$$P = \frac{\lambda S \Delta T}{e}$$

Avec :

- $P$  : la puissance fournie, dans ce cas, elle est égale à  $U.I = U^2/R$  ;
- $S$  : la surface de disque ;
- $e$  : l'épaisseur du disque,  $D$  : diamètre du disque ;
- $\Delta T$  : la différence de température entre les deux faces du disque d'élastomère.

A partir de la moyenne obtenue sur trois mesures effectuées pour chaque matériau, les conductivités moyennes calculées sont les suivantes :

$$\lambda(\mathbf{BI}) = 0,326 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda(\mathbf{BII}) = 0,329 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$$

Le calcul d'erreur associé à ces mesures est :



$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta e}{e} + 2 \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta(\Delta T)}{T} \quad a.n : \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \cdot \frac{0,1}{23,8} + \frac{0,1}{4} + 2 \cdot \frac{0,1}{65} + \frac{0,05}{0,8} = 5\%$$

## An-VI.2. Mesure de la température au cœur de l'éprouvette diabolo

Pour estimer la température à cœur de l'éprouvette diabolo, nous choisissons des cycles de fatigue parmi les plus sévères concernant l'échauffement des éprouvettes. En effet, nous effectuons les calculs pour des cycles disposant de la plus grande amplitude de chargement et comprenant une phase de compression pour accentuer l'échauffement dû aux frottements internes. Le calcul thermique est un calcul de conduction puisque nous nous intéressons au gradient thermique entre le cœur et la peau du diabolo.

L'équation de chaleur dans le cas de régime instationnaire (Equation de Fourier) s'écrit :

$$\lambda \Delta T + \Phi_p = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{éq. VI.1}$$

Avec :

- $\Delta T$  : laplacien de la température [K] ;
- $\rho$  : masse volumique [ $\text{Kg.m}^{-3}$ ] ;
- $C_p$  : chaleur massique [ $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ] ;
- $\Phi_p$  : puissance calorifique spécifique [ $\text{W.m}^{-3}$ ], elle est égale à  $\Phi_p = \dot{Q} / V$  : puissance engendrée par unité de volume (chaleur latente de transformation de phase par effet Joule), elle est assimilée lors de l'essai de fatigue à la dissipation enregistrée lors du cycle traduisant la perte d'énergie sous forme de chaleur  $\Phi_p = f \cdot \Delta W$  avec  $f$  étant la fréquence de cyclage et  $\Delta W$  la dissipation [ $\text{W.m}^{-3}$ ].

A cycle stabilisé, nous pouvons faire l'hypothèse d'un régime permanent où la température ne dépend pas du temps. Ainsi, en régime stabilisé et en coordonnées cylindriques, le problème s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = - \frac{\Phi_p}{\lambda} \quad \text{éq. VI.2}$$

$=0; \frac{\partial T}{\partial \theta} \text{ et } \frac{\partial T}{\partial z} = 0$

Nous supposons que la température ne dépend que de  $r$  puisque nous nous intéressons à la conduction dans la partie centrale de l'éprouvette.

Les conditions aux limites considérées sont les suivantes :

$$\frac{\partial T}{\partial r}(r=0) = 0 \quad T(r=0) = T_c \quad T(r=R) = T_p$$

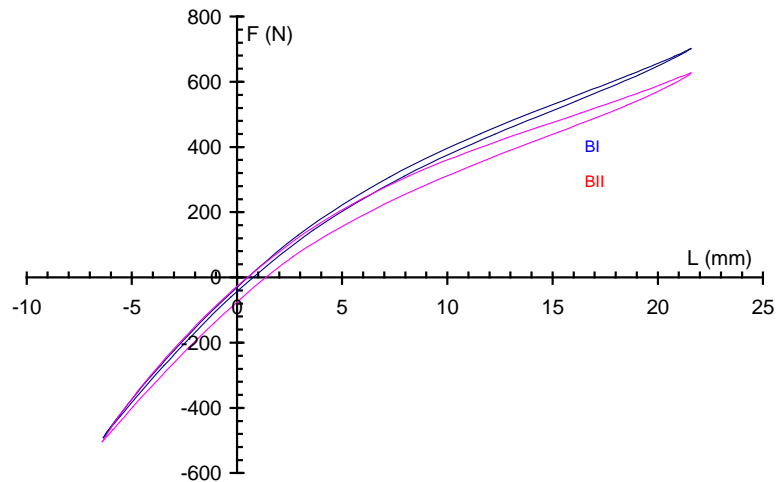
Avec :

- $T_c$  : température à cœur du diabolo ;
- $T_p$  : température de peau du diabolo ;
- $R$  : rayon du diabolo.

Après intégration de l'équation *éq. VI.2*, on obtient :

$$T_c - T_p = \frac{\Phi_p R^2}{4\lambda} \quad \text{éq. VI.3}$$

Le calcul de la puissance calorifique spécifique utilise la dissipation enregistrée en régime stabilisé, lors du millièm cycle, pour les courbes de traction-compression entre -7,5 et 22,5 mm données **Figure VI.2**.



**Figure VI.2** – Cycles de chargement au millièm cycle utilisés pour le calcul de la dissipation

Application numérique :

	<b>BI</b>	<b>BII</b>
$\lambda$ [W.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> ]	0,326	0,329
$\phi_p$ [W.m <sup>-3</sup> ]	4,25.10 <sup>4</sup>	1,09.10 <sup>5</sup>
R [mm]	12,8	12,8
T <sub>c</sub> - T <sub>p</sub> [°C]	5,4	13,5

Le gradient température entre le cœur et la peau est de 5,4 °C pour **BI** et de 13,5°C pour **BII**. Si nous considérons une différence maximale de température entre l'air et la peau de l'éprouvette de 10 °C avec une température ambiante de 22°C, la température à cœur serait de 37,4 °C pour **BI** et de 45,5°C pour **BII**.

Ces résultats justifient la non prise en compte des effets thermiques pour la loi de comportement des matériaux puisque d'une part on reste sur le plateau caoutchoutique [-60, 80°C] et d'autre part, une modification conséquente des propriétés mécanique des élastomère ne survient qu'à partir de températures élevées (> 90°C°).

## An-VII. Etat de l'art des travaux de modélisation de la durée de vie en fatigue

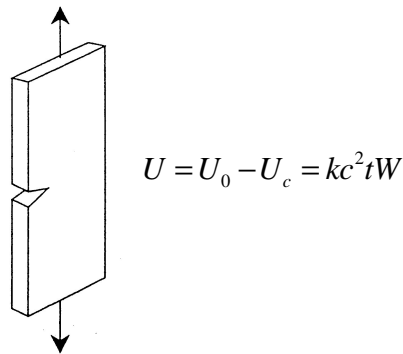
### An-VII.1. Approche énergétique

Les premières études sur la rupture des élastomères en présence de fissure ont été publiées par [Rivlin&Thomas1953]. Ces auteurs généralisent l'approche énergétique de [Griffith1920] basée sur le taux d'énergie potentielle libérée par avancée de fissure (énergie de déchirement) développée pour une mécanique linéaire de la rupture. Ils l'ont étendue à l'élasticité non linéaire en définissant le taux d'énergie de déformation libérée lors de la propagation de la fissure  $T$  dérivant de l'énergie de déformation  $U$  stockée dans une pièce contenant une fissure d'aire de surface  $A$ .

$$T = - \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_l$$

L'indice  $l$  indique qu'on se situe à déformation imposée, la propagation de la fissure est quasi statique, le taux d'énergie de déformation libérée est calculé indépendamment de la déformation imposée.

Dans certains cas, il est possible de calculer analytiquement l'énergie de déchirement. Pour une fissure latérale de longueur  $c$  dans une éprouvette plane d'épaisseur uniforme de type SENT **Figure VII.1**, [Lindley1973] mesure l'énergie perdue due à la présence de la fissure dans le bord de l'éprouvette comme étant directement proportionnelle au carré de la longueur  $c^2$ .

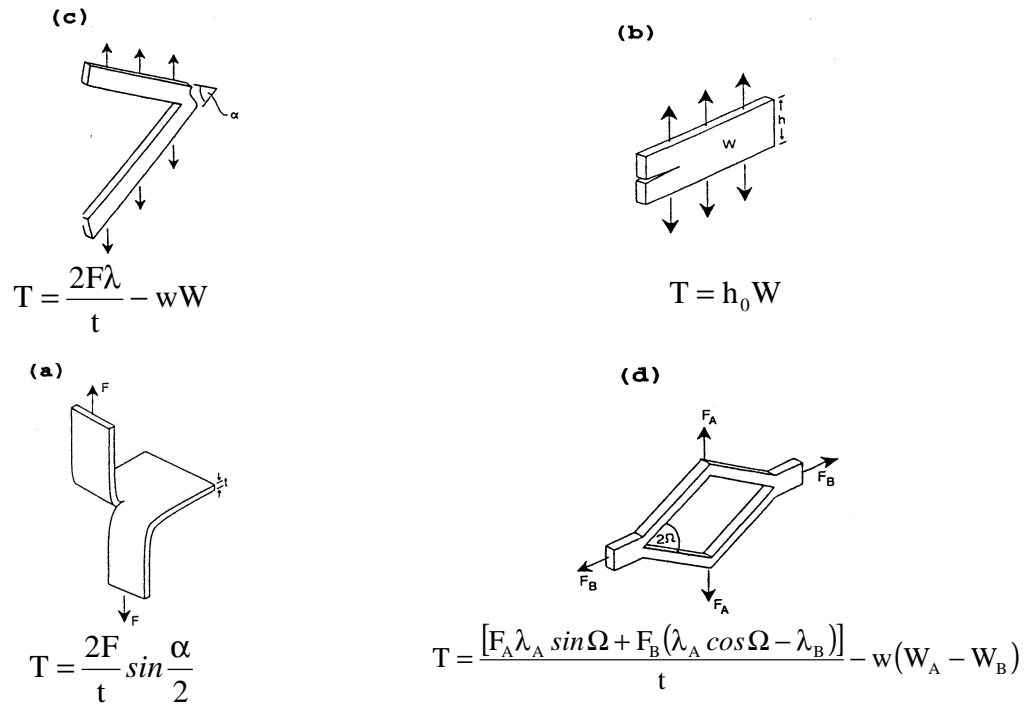


**Figure VII.1** – Eprouvette appelée SENT (Single Edge Notched Tensile) ou Tensile strip  
 $U_0$  est l'énergie totale de la pièce sans fissure et  $U_c$  l'énergie en présence de fissure

L'énergie de déchirement peut être calculée ensuite par dérivation  $T = 2kcW$  avec,  $A = c.t$  et  $W$ , la densité d'énergie de déformation dans le centre de la pièce loin de la fissure. La mesure de  $k$  est proposée par [Lake1995] comme étant fonction décroissante de l'élongation  $\lambda$ .

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{\lambda}}$$

[Lake1995] a testé plusieurs géométries **Figure C.VII.2** sous différents modes de sollicitation pour valider cette approche énergétique.



**Figure VII.2** – Eprouvettes permettant de calculer explicitement l'énergie de déchirement [Lake 1995]

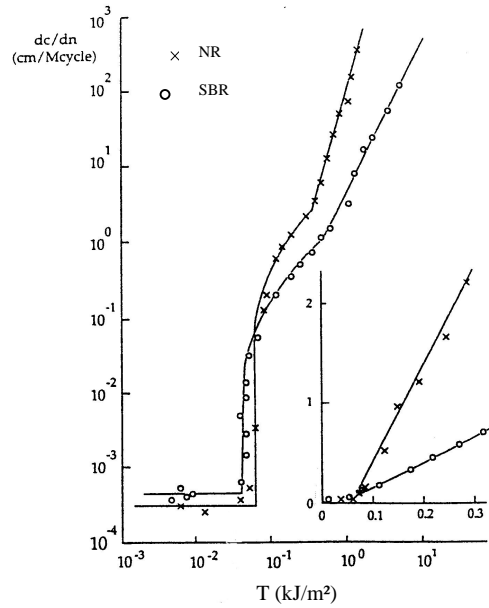
De la même manière, la propagation des fissures en fatigue utilise souvent cette approche énergétique. La propagation cyclique peut être abordée en reliant la vitesse de propagation  $\left(\frac{dc}{dn}\right)$  à l'énergie de déchirement maximale  $T$ .

$$\frac{dc}{dn} = f(T)$$

La courbe  $\left(\frac{dc}{dn}, T\right)$  caractéristique du SBR et du caoutchouc naturel est présentée **Figure**

**C.VII.3**. La courbe peut être décomposée en trois régions distinctes :

- $T < T_0$ : La vitesse de propagation est indépendante du taux d'énergie libérée, la propagation est attribuée à la dégradation chimique due à l'ozone ;
- $T_0 < T < T_i$ : la loi de propagation peut être assimilée à une loi linéaire  $\frac{dc}{dn} = A(T - T_0) + r_c$ ,  $A$  est une constante dépendante du matériau et  $T_0$  représente l'énergie seuil de propagation, elle est de l'ordre de  $50 \text{ J/m}^2$  pour les élastomères ;
- $T_i < T < T_c$ : La loi de propagation devient non linéaire, elle est approximée par une loi puissance :  $\frac{dc}{dn} = B.T^\beta$   $B$  et  $\beta$  sont des constantes, ( $2 < \beta < 6$ ).



**Figure VII.3** – Evolution de la taille de fissure en fonction du nombre de cycles du chargement, comparaison entre le caoutchouc naturel NR et le caoutchouc synthétique SBR [Lake1995]

Si on substitue  $T$  à la relation (1)  $T=2kWc$ , le nombre de cycles pour une propagation de fissure d'une longueur  $c_1$  à une longueur  $c_2$  pour une pièce assujettie à une élévation constante est calculé par intégration :

$$n = \frac{1}{(\beta - 1)B(2kW)^\beta} \left( \frac{1}{c_1^{\beta-1}} - \frac{1}{c_2^{\beta-1}} \right)$$

Dans une pièce non fissurée, la propagation s'amorce au niveau d'un défaut préexistant de longueur  $c_0$ , l'équation précédente peut être écrite autrement pour calculer la durée de vie en fatigue :

$$N = \frac{1}{(\beta - 1)B(2kW)^\beta c_0^{\beta-1}}$$

Le rapport de charge défini par le rapport  $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$  entre la contrainte minimale et la contrainte maximale subies lors du cycle de fatigue a également une influence sur la prévision de la durée de vie en fatigue. En effet, à énergie de déchirement maximale constante, la vitesse de propagation diminue lorsque le rapport de charge augmente par valeurs positives.

## An-VII.2. Approche en endurance

Les études relatives à la prévision de la durée de vie sans prise en compte directe de la loi de propagation font partie de ce qu'on appelle les approches en endurance. Ceci consiste à relier la durée de vie aux paramètres de chargement appliqué.

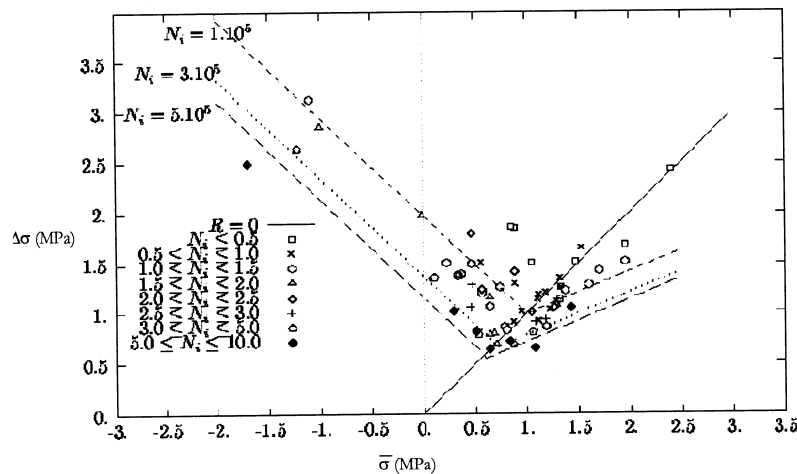
### An-VII.2.1. Cas du chargement uniaxial

[André1998] a établi la nécessité de prendre deux paramètres du chargement pour décrire la durée de vie. Il s'est intéressé, à l'élaboration d'un critère uniaxial de calcul de durée de vie en fatigue sur du caoutchouc NR chargé de noirs de carbone. Il a tout d'abord remarqué que les lieux d'amorçage correspondaient aux zones d'énergie élastique maximum (qui sont également les zones de contraintes maximales et de déformation maximale puisqu'il a effectué des essais de traction uniaxiale). Aucun paramètre mécanique (énergie élastique maximale, contrainte maximale, amplitude de contrainte, ...) utilisé seul ne permettait d'établir une loi donnant la durée de vie du matériau. Deux paramètres étaient nécessaires. La loi choisie est une loi puissance de la forme :

$$N_i = \left[ \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\sigma_0} \right]^\alpha \quad \text{avec } \sigma_{\text{éq}} \text{ une fonction des deux paramètres mécaniques pertinents}$$

L'auteur a retenu comme paramètres, l'amplitude de la contrainte et la contrainte moyenne pour les essais de traction / compression sur diabolos. Traçant les résultats dans l'espace  $(\bar{\sigma}, \Delta\sigma)$  (diagramme de Haigh **Figure IV.4**), il modélise les courbes d'équi-durée de vie par deux demi-droites (une pour  $R = \frac{\sigma_{\text{max}}}{\sigma_{\text{min}}} > 0$  et une pour  $R < 0$ ). La contrainte équivalente du modèle s'écrit alors :

$$\sigma_{\text{éq}} = \begin{cases} \alpha_1 \Delta\sigma + \beta_1 \bar{\sigma} & \text{pour } R < 0 \\ \alpha_2 \Delta\sigma + \beta_2 \bar{\sigma} & \text{pour } R > 0 \end{cases}$$



**Figure VII.3** – Diagramme de Haigh pour le caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone [André1998]

[Saintier2001] a enrichi la base de données de fatigue établi par [André1998]. L'identification des paramètres du modèle ne se fera pas cette fois graphiquement mais par une méthode d'optimisation basée sur les algorithmes génétiques. Chaque solution est ensuite affinée en utilisant une méthode de type Levenberg-Marquardt.

L'auteur conclut par l'analyse de ses résultats d'optimisation :

- à rapport de charge négatif : c'est le maximum de contrainte atteint qui pilote la durée de vie et la contrainte équivalente se résume à  $\sigma_{\text{éq}} = \sigma_{\text{max}}$  ;

- à rapport de charge positif : l'hypothèse de linéarité des iso-durées de vie pose des problèmes vis-à-vis de l'optimisation. Il s'en suit une surestimation de l'effet de renfort à faible durée de vie et une sous-estimation à durée de vie élevée. En effet, lorsque le rapport de charge est positif, le nombre de cycle à l'amorçage augmente, ce qui confère au matériau un renforcement. On notera également une forte sensibilité de l'effet de renfort vis-à-vis de la contrainte minimale au cours du cycle.

Le critère est tout de même validé pour la modélisation des essais de fatigue uni-axiaux de traction / compression sur diabolos.

### **An-VII.2.2. Chargement multi-axial**

[André1998] étend le diagramme de Haigh aux chargements multiaxiaux en remplaçant  $\Delta\sigma$  par l'amplitude de contrainte principale  $\Delta\sigma^p$  et la contrainte moyenne  $\bar{\sigma}$  par la pression hydrostatique moyenne  $\bar{p}$  (on prend donc en compte la triaxialité des contraintes). L'identification des paramètres de la loi se fait graphiquement.

[Saintier2001] essaie ensuite d'étendre ce modèle au cas de chargement 3D. Dans les essais effectués par l'auteur le repère des contraintes principales subit de fortes rotations. Les paramètres utilisés par [André1998] d'amplitude de contrainte principale ne conviennent donc plus. Sines et Crossland ont montré l'adéquation du second invariant du déviateur des contraintes pour définir une amplitude sous chargement multi-axial :

$$J_2^*(\underline{\sigma}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2} \Delta_{\underline{s}} : \Delta_{\underline{s}}} \text{ avec } \Delta_{\underline{s}} \text{ partie déviatorique de } \Delta_{\underline{\sigma}}$$

Le terme de moyenne sera défini quant à lui à partir du premier invariant du tenseur des contraintes : la pression hydrostatique. La pression moyenne est alors :

$$\bar{p} = \frac{\text{Tr}(\underline{\sigma})_{\min} + \text{Tr}(\underline{\sigma})_{\max}}{2}$$

Ce critère appelé  $C_{IBC}$  (*Invariant Based Criterion*) a été implanté dans le post-processeur de Zébulon (code éléments finis du Centre Des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris).

Ce critère malheureusement ne permet pas de décrire les résultats expérimentaux, tant du point de vue de la localisation de l'amorçage que de la prévision de la durée de vie.

[Saintier2001] propose une nouvelle approche que nous allons étudier à présent.

#### **An-VII.2.2.1. Approche par plan critique**

Ce critère rend compte de la rotation du repère des contraintes principales. Il intègre les observations faites concernant l'influence de l'endommagement et du renforcement (cumul de cristallisation).

La méthode proposée par l'auteur est la suivante :

- Il faut d'abord définir le plan de dommage maximal. Ce plan a pour normale  $\vec{n}^{\text{PC}} = \frac{\vec{\sigma}_{\text{max}}}{\|\vec{\sigma}_{\text{max}}\|}$

(qui définira la normale au plan de contrainte maximale et donc au plan d'ouverture de fissure) ;

- on reconstruit ensuite sur ce plan critique l'histoire du chargement en considérant  $\vec{n}^{\text{PC}}$  comme un vecteur matériel et en prenant en compte les rotations matérielles ;
- on cherche ensuite à savoir s'il y a eu renforcement (cumul de cristallisation) en pointe de fissure. Cela est vérifié si d'une part la fissure reste ouverte ( $\sigma_{\text{f}} > 0$ ) et si d'autre part la contrainte en pointe de fissure reste supérieure à une contrainte ( $\sigma_{\text{seuil}}$ ) permettant le maintien de la cristallisation. En pratique on regardera la contrainte vue par la fissure et non celle en pointe de fissure. Celle-ci doit donc vérifier :  $\sigma_{\text{f},\text{min}} > \sigma_{\text{seuil}}$  pour qu'il y ait renforcement. Le terme de renforcement est choisi proportionnel au taux de cristallisation :  $\phi_{\text{renf}} = A.X_c = A\left[1 - \exp\left(-D\left\langle\sigma_{\text{f},\text{min}}^{\text{PC}} - \sigma_{\text{seuil}}\right\rangle\right)\right]$  ;
- on peut enfin calculer la contrainte équivalente ainsi :

$$\sigma_{\text{éq}} = \frac{\text{Max}_t \sigma_{\text{f},\text{PC}}}{A\left[1 - \exp\left(-D\left\langle\text{Min}_t \sigma_{\text{f},\text{PC}} - \sigma_{\text{seuil}}\right\rangle\right)\right]} = \frac{\text{terme d'endommagement}}{\text{terme de renforcement}}$$

#### An-VII.2.2.1.a

#### Utilisation du modèle sur des essais uni-axiaux

L'auteur a tout d'abord comparé les résultats donnés par ce critère avec ses expériences uniaxiales de traction-compression sur diabolos.

La dispersion obtenue avec le critère  $C_{\text{CPA}}$  (*Approche par Plan Critique*) est similaire à celle obtenue avec  $C_{\text{IBC}}$  bien que les essais avec renforcement soient mieux décrits. Pour les faibles durées de vie le critère  $C_{\text{CPA}}$  a tendance à les surestimer alors qu'il a tendance à les sous-estimer pour les grandes durées de vie.

L'auteur corrige ensuite l'expression de  $N_i$  en introduisant  $\sigma_u^*$  et  $\sigma_1^*$  :

$$N_i = \frac{\sigma_u^* - \sigma_{\text{éq}}}{\sigma_{\text{éq}} - \sigma_1^*} \left( \frac{\sigma_{\text{éq}}}{\sigma_0} \right)^\alpha$$

avec  $\sigma_1^* = \sigma_1 \left( 1 + A_2 \left[ 1 - \exp\left(-D\left\langle\text{Min}_t \sigma_{\text{f},\text{PC}} - \sigma_{\text{seuil}}\right\rangle\right)\right] \right)$  où  $\sigma_1$  est la limite de fatigue

$\sigma_u^* = \sigma_u \left( 1 + A_3 \left[ 1 - \exp\left(-D\left\langle\text{Min}_t \sigma_{\text{f},\text{PC}} - \sigma_{\text{seuil}}\right\rangle\right)\right] \right)$  où  $\sigma_u$  est la contrainte ultime

Cette modification corrige les déviations du critère aux grandes et petites durées de vie. Ce critère permet de tenir compte du fait que la criticité du défaut est moindre lorsqu'il y a renforcement. L'auteur conclut en validant son modèle pour le calcul des durées de vie de fatigue en traction-compression sur diabolos.



## An-VII.2.2.1.b

Utilisation du modèle sur des essais multi-axiauxOrientation des fissures

Il remarque que pour des essais de traction/compression combinées avec une torsion statique, pour des rotations entre 0 et un angle  $\theta$  le critère  $C_{CPA}$  est satisfaisant.

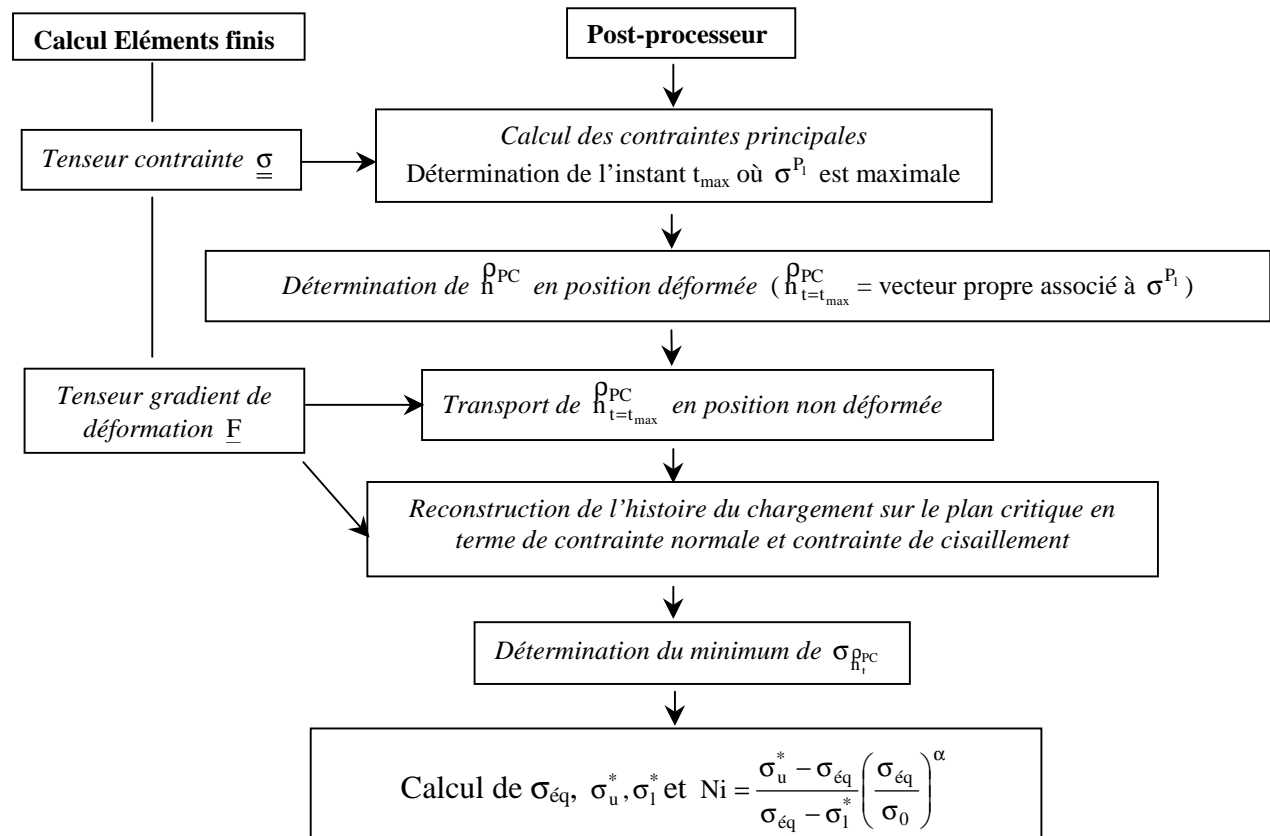
Par contre, le critère ne concorde pas avec les résultats pour des essais de torsion entre deux angles non nuls. Pour des essais entre  $+\theta$  et  $-\theta$ , expérimentalement il remarque que la fissure est perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette, résultat d'une micro-propagation « en dents de scie ». Le critère quant à lui donne deux directions de plan critique, qui sont équivalentes et symétriques par rapport à l'axe de traction. Le critère ne tient pas compte du cumul d'endommagement.

L'auteur propose alors une nouvelle démarche, qu'il n'a pas appliqué rendant compte de ce cumul :

- identifier les maxima  $\sigma_i^{P_1}$  au cours du cycle ( $t = t_{\max}^i$  pour  $\sigma^{P_1} = \sigma_i^{P_1}$ ) ;
- calculer l'orientation de chacun des plans critiques  $\vec{n}_i^{PC}$  associés ;
- calculer la désorientation  $\psi_i$  entre chacun de ces plans aux instants  $t = t_{\max}^i$  et appliquer une condition du type :
  - si  $\psi < \psi_{\text{seuil}}$  les plans sont trop proches pour qu'il existe cumul et seul le plan d'endommagement maximal est conservé ;
  - si  $\psi \geq \psi_{\text{seuil}}$  il y a cumul.

Prévisions de la durée de vie

La démarche proposée par l'auteur pour utiliser le critère est la suivante :



Le critère donne une bonne estimation quelque soit le mode de sollicitation.

Lorsqu'il effectue les mêmes essais sur des éprouvettes AE2 (axisymétriques entaillées), la durée de vie expérimentale est trois fois supérieure à celle calculée. L'auteur suppose que cela est dû à un effet d'échelle. Il serait donc souhaitable de développer une approche probabiliste à partir du critère déterministe établi.

#### An-VII.2.2.2. Modèle en déformations

[Robisson2000] a étudié la durée de vie du SBR chargé de silice. Les essais ont été menés sur des éprouvettes « plots » (entaille de rayon 40 mm) et axisymétriques entaillées (entaille de rayon 2 mm), à température ambiante. Tous les essais ont été pilotés en déplacement. L'influence de quatre paramètres sur la durée de vie en fatigue a été notée :

- la contrainte maximale imposée à l'éprouvette,
- l'amplitude des contraintes imposée à l'éprouvette,
- la déformation maximale imposée à l'éprouvette,
- l'amplitude de déformation imposée à l'éprouvette.

[Robisson2000] note que les paramètres mécaniques de déformation sont plus influents sur le nombre de cycles à l'amorçage d'une fissure que ceux de contraintes. Le paramètre déformation maximale est lié à l'endommagement du matériau et l'amplitude de déformation à l'aspect visqueux du comportement du SBR chargé de silice. Plus l'amplitude diminue, plus la dissipation est faible, plus les mouvements de chaînes et des charges sont faibles et moins l'endommagement est « alimenté » et peut progresser.

Remarque : les expérimentations ont montré une forte dispersion des résultats pour des essais à chargements identiques. Cela a été expliqué par la présence de zones très susceptibles à l'amorçage que sont les points d'injection.

#### Quelques observations des mécanismes d'endommagement :

[Robisson2000] s'est intéressé à qualifier l'endommagement éprouvé par le matériau. Pour cela, des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur les faciès de rupture des éprouvettes. Trois types d'endommagement ont été remarqués selon le type de charges considérées :

- pour les agglomérats de silice (taille de 10 à 50  $\mu\text{m}$ ), il y a rupture des agglomérats,
- pour les agglomérats de silice (1 $\mu\text{m}$ ) on observe des décohésions avec la matrice (il y a une bonne cohésion interne à l'agrégat),
- pour les agglomérats au noir de carbone, il y a une très bonne cohésion avec la matrice mais l'auteur a observé des zones de cavitation dans la gomme aux pôles de la charge aux elongations importantes.

Sur les éprouvettes plots en traction, la zone de propagation est chaotique, représentative d'une rupture ductile dans un matériau dissipatif sur 9/10<sup>e</sup> de l'éprouvette. Le reste est une zone très plane qui correspond à la rupture quasi-fragile du ligament final. La fissure se propage dans la direction perpendiculaire à la sollicitation. Sur chaque faciès a été observée une zone plane en forme de « haricot » dans la matière très près de la zone d'observation de l'amorçage de fissure. Il est supposé que le véritable amorçage se situe dans cette zone. Cette forme a déjà été observée par Bhowmick [Bhowmick1984] et Lee & al. [LEE1993] qui ont chacun élaboré un modèle de rupture. Des analyses par dispersion d'ondes (WDS) ont permis

de mettre en évidence des zones de concentrations d'éléments tels que le zinc (venant du ZnO l'activateur), le soufre (agent de réticulation), la silice (dà cause du non traitement en agent de couplage et de recouvrement menant à une mauvaise dispersion) et l'aluminium (pollution).

Sur les éprouvettes axisymétriques en torsion, la fissuration se produit à environ 45° par rapport à l'axe de rotation, ce qui correspond à la direction de déformation principale déterminée par éléments finis. L'amorçage s'est quasi exclusivement fait sur les joints de moulage.

### Synthèse des résultats

L'auteur a essayé de déterminer un critère de durée de vie en fatigue 3D pour ce matériau à partir des mesures et des observations réalisées. Celui-ci doit être intrinsèque au matériau donc il s'appuiera sur des grandeurs locales. Les deux paramètres importants observés en 1D étaient la déformation maximale et l'amplitude de déformation. Ces grandeurs sont étendues en 3D respectivement à la déformation principale maximale  $E_{pmax}$  et au second invariant du

tenseur amplitude des déformations  $\Delta E_{II} = \sqrt{\frac{1}{2} \Delta \underline{\underline{E}} : \Delta \underline{\underline{E}}}$ . L'auteur a observé l'influence de

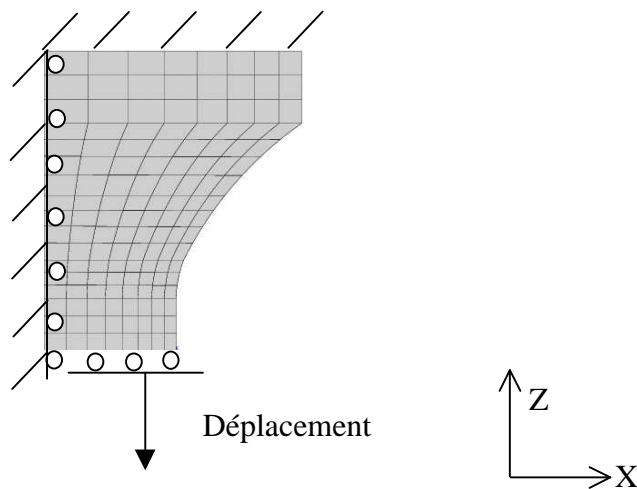
$E_{pmax}$  et  $\Delta E_{II}$ . A  $E_{pmax}$  fixée, si  $\Delta E_{II}$  est augmenté alors la durée de vie  $N_i$  diminue. Par contre, à  $\Delta E_{II}$  fixée, en augmentant  $E_{pmax}$  la durée de vie diminue dans un premier temps (augmentation de l'endommagement du matériau) puis augmente (renforcement léger dans le matériau). La durée de vie une loi phénoménologique :  $N_i = f(\Delta E_{II}, E_{pmax})$

Notons que ce léger renforcement est présent à rapport de charge positif alors que le SBR ne cristallisa pas, l'orientation des chaîne du à l'étirement peut être donc seule responsable du renforcement.

## An-VIII. Fichiers de mises en données pour le calcul des grandeurs mécaniques locales

### An-VIII.1. Essai de traction

Du fait de la symétrie géométrique et du chargement, un quart d'une coupe du diabolo dans un plan tel que le plan de joint a été dessiné sous Zébulon.



*Figure VIII.1* – Maillage et conditions limites imposées lors de la simulation de traction

La formulation de ce problème est une formulation mixte.

La pièce a été maillée avec des éléments axisymétriques (cax8r). Chaque élément possède 4 points de Gauss en déplacement et 1 en pression. Le nombre total de degrés de liberté est de 1080.

La traduction de ce problème en langage compréhensible par Zébulon est donnée page suivante.

## Fichier de calcul .inp pour le calcul sous Zébulon

```

****calcul

***mesh total_lagrangian_mixed
**file fquart.geof
***resolution newton
**sequence
*time 60.
*ratio absolu 0.05
*increment 60
*iteration 30
*algorithm p1p2p3

***bc
**impose_nodal_dof
haut U2 1. tab
haut U1 0.
milieu U2 0.
n_symax U1 0.

***table
**file tab tr_bi 1 2

***material
**elset ALL_ELEMENT
*file hypermatBi
*integration theta_method_a 1. 1.e-12 1000

***output
**contour
**curve
*node_var 154 U2
*nset_var haut U2

*node_extrapolated 268 F22
*node_extrapolated 268 sig22

*node_extrapolated 1 F22
*node_extrapolated 1 sig22

****return

****post_processing
***local_post_processing
**nset ALL_NODE
    **file node
    **output_number 1-50
    **process eigen2
        *var sig
        *vectors
****return

```

Le calcul se fait sur le maillage fquart.geof présenté ci-dessus

La résolution est du type Newton. Le calcul est fait pour 60 pas de temps compris entre 0 et 60 s.

Les conditions limites sont :

- la face supérieure ne peut se déformer radialement ( $U1=0$ ),
- elle se déplace suivant son axe de symétrie ( $U2$ )
- les conditions de symétrie implique que la section milieu ne peut que se déformer radialement ( $U2=0$ ) et les points situés sur l'axe de symétrie ne peuvent pas se déplacer radialement ( $U1=0$ )

Référence tab : à chaque pas de temps (colonne 1 du fichier tr\_bi) correspond un déplacement de la tête de l'éprouvette (colonne 2 du fichier tr\_bi)

Loi de comportement du matériau : elle se trouve dans le fichier hypermatBi (pour **BI**) et décrit le comportement hyperélastique du matériau (voir Fichier matériau)

← Déplacement de la face supérieure  
← Effort résultant sur la face supérieure

Ces grandeurs sont sauvegardées dans un fichier \*.test

Valeur de l'élongation axiale et de la contrainte axiale au pied du congé de raccordement (zone la plus contrainte)

Valeur de l'élongation axiale et de la contrainte axiale en zone utile

Post-processing permettant de déterminer les valeurs et directions principales de la matrice et d'affirmer que la direction axiale est toujours direction propre (à 1° près) et que la valeur propre la plus élevée est avec une bonne approximation la contrainte axiale.

## Fichier matériau

```

***behavior hyper_elastic_rivlin
    **rivlin
        c10      1.00e-02

```

```

c01      6.18e-01
c20      4.21e-02
c11 0.
c02 0.
c30 0.
c21 0.
c12 0.
c03 0.

***return

```

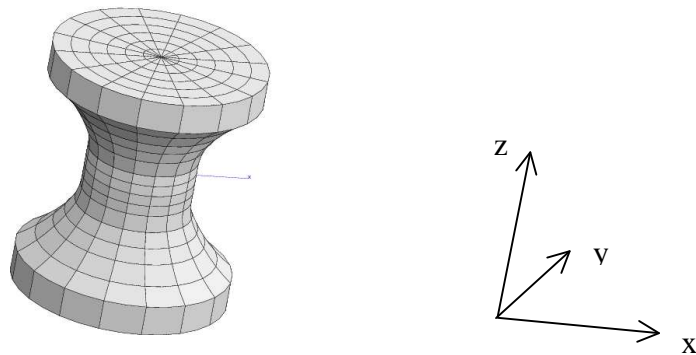
## An-VIII.2. Essai de torsion

L'ensemble de l'éprouvette a été dessinée et maillée *Figure VII.2*. La formulation du problème est une formulation mixte en déplacement et en pression.

Les éléments de maillage sont des éléments 3D à 20 nœuds (C3D20). Chaque élément possède 27 points de Gauss pour les déplacements et 8 pour la pression. Il y a 21044 degrés de liberté.

La face supérieure est libre d'effort suivant z et est bloquée suivant x et y.

La face inférieure subit un mouvement de corps rigide de rotation autour de z (cette rotation correspond à l'angle imposé lors de l'essai).



*Figure VIII.2* – Maillage de l'éprouvette diabolo pour le calcul de torsion

### Maillage de l'éprouvette de torsion

#### Pour le passage de 2d à 3d

```

****mesher
***mesh diabolo3d
    **open diabolo2d.geof
    **resize_node
        *dim 3
    **sweep
        *angle 360.
        *num 8
        *axis (0. 1. 0.)
****return

```

#### Définition des facettes pour les conditions limites

```

****mesher
***mesh diafin

```

```

**open diablo3d.geof
**fuse_nset
  *cleanup_mesh
  *tolerance 0.0001
**nset bas
  *function z== -29.;
**nset haut
  *function z==29.;
***return

```

### Fichier de calcul .inp pour le calcul sous Zébulon

```

***calcul
  ***mesh total_lagrangian_mixed
    **file diafin.geof
  ***resolution newton
    **sequence
      *time 1.
      *ratio absolu 0.05
      *increment 200
      *iteration 30
      *algorithm p1p2p3
  ***bc
    **impose_nodal_dof
    haut U1 0.
    haut U2 0.
    **impose_nodal_reaction
    haut U3 0.
    **rotation
    bas (0. 0. 1.) (0. 0. 0.) rot
  ***function rot 200.*time;
  ***material
    **elset ALL_ELEMENT
      *file hypermatBii
      *integration theta_method_a 1. 1.e-12 1000
***return

```

Conditions limites :

- la face supérieure ne peut pas se déformer radialement ( $U1=0$  et  $U2=0$ ). Elle est libre en effort suivant l'axe de symétrie ( $nodal\_reaction\_U3=0$ )
- Sur la face inférieure on impose un mouvement de corps rigide de rotation autour de l'axe 3 passant par l'origine.

### Post-processing de la simulation :

```

***post_processing

      % POST 1 : Calcul du couple résultant

  ***global_post_processing
    **file node
    **nset haut
    **process torque
      *point (0. 0. 29.)
      *direction (0. 0. -1.)

      Calcul du couple résultant sur la face
      supérieure autour de l'axe de rotation

      % POST 2 : Calcul des valeurs propres

  ***local_post_processing
    **nset ALL_NODE
    **file node
    **output_number 1-201
    **process eigen2
      *var sig

      Calcul en chaque nœud des valeurs
      propres du tenseur des contraintes

```

```

% Calcul du vecteur propre associe a la plus grande valeur propre. La composante x3 est prise égale a 1
    **process function
    *output x1
    *expression      (-1.*sig31*(sig22-sigp1)+sig23*sig12)/((sig22-sigp1)*(sig11-sigp1)-
sig12*sig12+0.00000001);
    **process function
    *output x2
    *expression      (-1.*sig12*sig31+sig23*(sig11-sigp1))/(sig12*sig12-(sig22-
sigp1)*(sig11-sigp1)+0.00000001);
    **process function
    *output norm_x
    *expression      sqrt((x1)^2+(x2)^2+1);
% Calcul de l'angle formé par le vecteur propre de la contrainte principale maximale en position déformée avec
la direction 3
    **process function
    *output theta
    *expression      180./3.14159*acos(1./norm_x);
% Calcul de l'angle formé par le vecteur propre de la contrainte principale maximale ramène en position non
déformée avec la direction 3, en prenant n0=tF.n/norm
    **output_number 1-201
    **process function
    *output theta0
    *expression
180./3.14159*acos((F13*x1/norm_x+F23*x2/norm_x+F33/norm_x)/sqrt((F11*x1/norm_x+F21*x2/norm_x+F3
1/norm_x)^2+(F12*x1/norm_x+F22*x2/norm_x+F32/no
rm_x)^2+(F13*x1/norm_x+F23*x2/norm_x+F33/norm_x)^2));

    % POST 3 : Calcul de l'angle des facettes définies par la première direction principale de sigma

% Mise en fichier dans valp avec les calculs effectués au nœud 73 (nœud situé au pied du congé, c'est celui qui
est le plus sollicité)

% Calcul du vecteur propre associe a la plus grande valeur propre. La composant x3 est prise égale a 1

    ***local_post_processing
    **nset 73
    **file node
    **output_number 1-201
    **process eigen2
    *var sig
    **process function
    *output x1_73
    *expression      (-1.*sig31*(sig22-sigp1)+sig23*sig12)/((sig22-sigp1)*(sig11-sigp1)-
sig12*sig12);
    **process function
    *output x2_73
    *expression      (-1.*sig12*sig31+sig23*(sig11-sigp1))/(sig12*sig12-(sig22-
sigp1)*(sig11-sigp1));
    **process function
    *output norm_x_73
    *expression      sqrt((x1_73)^2+(x2_73)^2+1);
% Calcul de l'angle formé par le vecteur propre de la contrainte principale maximale en position déformée avec
la direction 3
    **process function
    *output theta_73
    *expression      180./3.14159*acos(1./norm_x_73);
% Calcul de l'angle formé par le vecteur propre de la contrainte principale maximale ramène en position non
déformée avec la direction 3, en prenant n0=tF.n/norm
    **process function

```



```

        *output theta0_73
        *expression
180./3.14159*acos((F13*x1_73/norm_x_73+F23*x2_73/norm_x_73+F33/norm_x_73)/sqrt((F11*x1_73/norm_
x_73+F21*x2_73/norm_x_73+F31/norm_x_73)^2+(F12*x1_73/norm_x_73+F22*x2_73/norm_x_73+F32/norm
_x_73)^2+(F13*x1_73/norm_x_73+F23*x2_73/norm_x_73+F33/norm_x_73)^2));
        **process format
        *file valp
        *list_var sigp1 theta_73 theta0_73

```

% POST 4 : Détermination de la facette définie par le premier vecteur propre en position  $\theta=100^\circ$ , du tenseur F dans cette position

```

***local_post_processing
**nset 73
**file node
**output_number 101
**process eigen2
    *var sig
**process function
    *output x1_73
    *expression      (-1.*sig31*(sig22-sigp1)+sig23*sig12)/((sig22-sigp1)*(sig11-sigp1)-
sig12*sig12);
**process function
    *output x2_73
    *expression      (-1.*sig12*sig31+sig23*(sig11-sigp1))/(sig12*sig12-(sig22-
sigp1)*(sig11-sigp1));
**process function
    *output norm_x_73
    *expression      sqrt((x1_73)^2+(x2_73)^2+1);
**process function
    *output x1
    *expression      x1_73/norm_x_73;
**process function
    *output x2
    *expression      x2_73/norm_x_73;
**process function
    *output x3
    *expression      1./norm_x_73;
**process format
    *file F100.txt
    *list_var F11 F12 F13 F21 F22 F23 F31 F32 F33 sigp1 x1 x2 x3

```

% POST 5 : Suivi de la facette déterminée dans post4, calcul de la contrainte normale à cette facette au cours de la décharge

```

***local_post_processing
**nset 73
**file node
**output_number 1-101
% Calcul de F^-1 (au coefficient detF pres)
**process function
    *output G11
    *expression      F22*F33-F23*F32;
**process function
    *output G12
    *expression      F13*F32-F12*F33;
**process function

```

```

        *output G13
        *expression F12*F23-F13*F22;
**process function
        *output G21
        *expression F23*F31-F21*F33;
**process function
        *output G22
        *expression F11*F33-F13*F31;
**process function
        *output G23
        *expression F13*F21-F11*F23;
**process function
        *output G31
        *expression F21*F32-F22*F31;
**process function
        *output G32
        *expression F12*F31-F11*F32;
**process function
        *output G33
        *expression F11*F22-F12*F21;

%Calcul de n (non norme)
**process function
        *output n1
        *expression
((G11*F11_100+G21*F12_100+G31*F13_100)*x1_73_100+(G11*F21_100+G21*F22_100+G31*F23_100)*x
2_73_100+(G11*F31_100+G21*F32_100+G31*F33_100)*x3_73_100);
**process function
        *output n2
        *expression
((G12*F11_100+G22*F12_100+G32*F13_100)*x1_73_100+(G12*F21_100+G22*F22_100+G32*F23_100)*x
2_73_100+(G12*F31_100+G22*F32_100+G32*F33_100)*x3_73_100);
**process function
        *output n3
        *expression
((G13*F11_100+G23*F12_100+G33*F13_100)*x1_73_100+(G13*F21_100+G23*F22_100+G33*F23_100)*x
2_73_100+(G13*F31_100+G23*F32_100+G33*F33_100)*x3_73_100);
**process function
        *output norm_n
        *expression sqrt((n1*n1+n2*n2+n3*n3));
**process function
        *output sigma_normal
        *expression
(n1*(sig11*n1+sig12*n2+sig31*n3)+n2*(sig12*n1+sig22*n2+sig23*n3)+n3*(sig31*n1+sig23*n2+sig33*n3))/(
norm_n*norm_n);
**process format
        *file sigma_normal.txt
        *list_var sigma_normal

***return

```

### An-VIII.3. Optimisation des paramètres de la Loi de Rivlin

#### An-VIII.3.1. Optimisation sur quart de diabolo en traction

```
****optimize sqp
***shell
    Zrun qhypercalc
    sed '1,1d' qhypercalc.test > qhypercalc2.test
    awk '{print $1*2, $2}' qhypercalc2.test > qhyper.test

***compare t_file_file bitr 1 2 qhyper.test 1 2 weight 1.

***files hypermat
***values
    C10 1.3E-01 min 0.01 max 10.
    C01 7.5E-01 min 0.001 max 10.
    C20 1.59E-02 min 0.001 max 10.

****return
```

#### An-VIII.3.2. Optimisation simultanée traction /torsion

```
****optimize sqp
***shell
    Zrun thypercalc
    Zrun -pp thypercalc
    mv thypercalc.post thypercalc.post.sov
    Zclean thypercalc

    Zrun qhypercalc
    sed '1,1d' qhypercalc.test > qhypercalc.test2
    awk '{print $1*2, $2}' qhypercalc.test2 > qhypercalc.test.sov

***compare t_file_file bitor1 2 thypercalc.post.sov 1 2 weight 1.

***compare t_file_file bitr 1 2 qhypercalc.test.sov 1 2 weight 1.

***files hypermat
***values
    C10 1.045E-02 min 0.01 max 10.
    C01 6.87E-01 min 0.001 max 10.
    C20 1.082E-03 min 0.001 max 10.

****return
```

Les valeurs obtenus pour les matériaux **BI** et **BII** suite à cette deuxième optimisation sont les suivantes :

Matériau <b>BI</b>	Matériau <b>BII</b>
$C_{10} = 1.00e-02$	$C_{10} = 3.54e-02$
$C_{01} = 6.18e-01$	$C_{01} = 5.14e-01$
$C_{20} = 4.21e-02$	$C_{20} = 4.02e-02$

### An-VIII.4. Transformation d'un vecteur matériel unitaire par la transformation $\underline{\underline{F}}$

Nous cherchons une relation permettant de transformer un vecteur unitaire par le tenseur gradient de transformation  $\underline{\underline{F}}$ , ceci permettra un suivi de la facette la plus endommagée lors de la décharge en torsion.

D'abord, le tenseur gradient de transformation permet de mesurer un volume à l'état déformé en fonction de sa valeur à l'état non déformé par la relation  $dV_t = JdV_0$  où  $J = \det \underline{\underline{F}}$  est le jacobien de la transformation

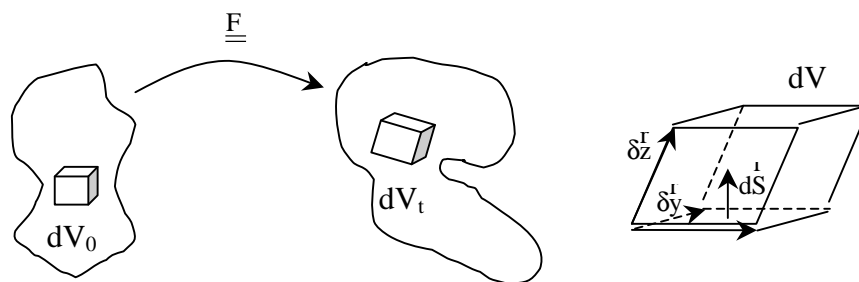


Figure VIII.3 – Transformation d'un volume par le tenseur  $\underline{\underline{F}}$

$$\text{or } dV_0 = \left( \begin{array}{ccc} \delta x_0^r & \delta y_0^r & \delta z_0^r \\ 1 & 2 & 3 \\ 4 & 2 & 3 \end{array} \right) \cdot \delta z_0^r \quad \text{et} \quad dV_t = \left( \begin{array}{ccc} \delta x_t^r & \delta y_t^r & \delta z_t^r \\ 1 & 2 & 3 \\ 4 & 2 & 3 \end{array} \right) \cdot \delta z_t^r$$

$$dS_0 = \underline{\underline{n}}_0 dS_0 \quad dS_t = \underline{\underline{n}}_t dS_t$$

$$\text{De plus } \delta z_t^r = \underline{\underline{F}} \cdot \delta z_0^r$$

D'où

$$\begin{aligned} J \underline{\underline{n}}_0 dS_0 \cdot \delta z_0^r &= \underline{\underline{n}}_t dS_t \cdot \delta z_t^r \\ J dS_0 \underline{\underline{n}}_0 \cdot \delta z_0^r &= dS_t \underline{\underline{n}}_t \cdot (\underline{\underline{F}} \cdot \delta z_0^r) \\ J dS_0 \underline{\underline{n}}_0^T \cdot \delta z_0 &= dS_t \underline{\underline{n}}_t^T \cdot (\underline{\underline{F}} \cdot \delta z_0) \\ J dS_0 \underline{\underline{n}}_0^T \cdot \delta z_0 &= dS_t (\underline{\underline{n}}_t \cdot \underline{\underline{F}})^T \cdot \delta z_0 \quad \forall \delta z_0 \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\underline{\underline{n}}_0 = \frac{\underline{\underline{n}}_t \cdot \underline{\underline{F}}}{\| \underline{\underline{n}}_t \cdot \underline{\underline{F}} \|},$$

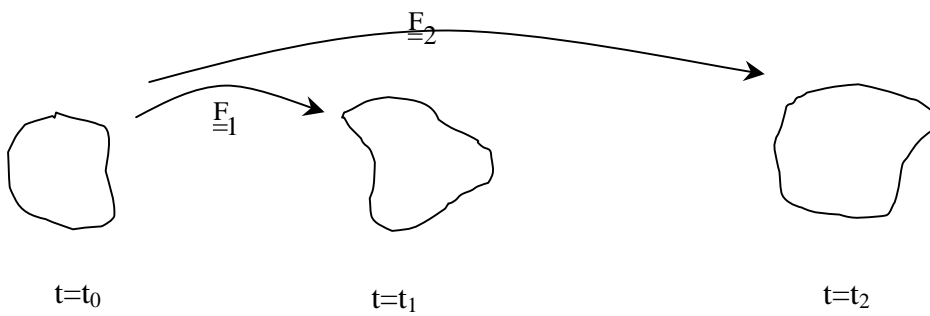
Et enfin :

$$\underline{\underline{n}}_0 = \frac{\underline{\underline{F}}^T \cdot \underline{\underline{n}}_t}{\| \underline{\underline{F}}^T \cdot \underline{\underline{n}}_t \|}$$

Pour connaître la relation entre les coordonnées d'un vecteur au temps  $t_1$  et celles au temps  $t_2$  : l'équation précédemment établie peut être appliquée pour relier la position  $t_2$  à la position initiale et de la même manière la position  $t_1$  à la position initiale

$$\underline{n}_0 = \frac{\underline{E}_1^T \cdot \underline{n}_1}{\|\underline{E}_1^T \cdot \underline{n}_1\|} \quad \text{et} \quad \underline{n}_0 = \frac{\underline{E}_2^T \cdot \underline{n}_2}{\|\underline{E}_2^T \cdot \underline{n}_2\|}$$

$$\text{d'où} \quad \underline{n}_1 = \frac{\underline{E}_1^{-T} \cdot \underline{E}_2^T \cdot \underline{n}_2}{\|\underline{E}_1^{-T} \cdot \underline{E}_2^T \cdot \underline{n}_2\|}$$



**Figure VIII.4** – Relation entre deux positions  $t_1$  et  $t_2$