



HAL
open science

Propriétés élastiques et viscoélastiques de matériaux composites adaptatifs

Eric Coquelle

► **To cite this version:**

Eric Coquelle. Propriétés élastiques et viscoélastiques de matériaux composites adaptatifs. Mécanique [physics.med-ph]. Université Nice Sophia Antipolis, 2004. Français. NNT : . tel-00009415

HAL Id: tel-00009415

<https://theses.hal.science/tel-00009415v1>

Submitted on 8 Jun 2005

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.

**UNIVERSITE DE NICE SOPHIA-ANTIPOLIS
U.F.R. FACULTE DES SCIENCES**

Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées
Département de Physique
Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (L.P.M.C.)
(U.M.R. 6622)

THESE

présentée pour obtenir le titre de Docteur en SCIENCES
discipline : Physique de la Matière Condensée

par

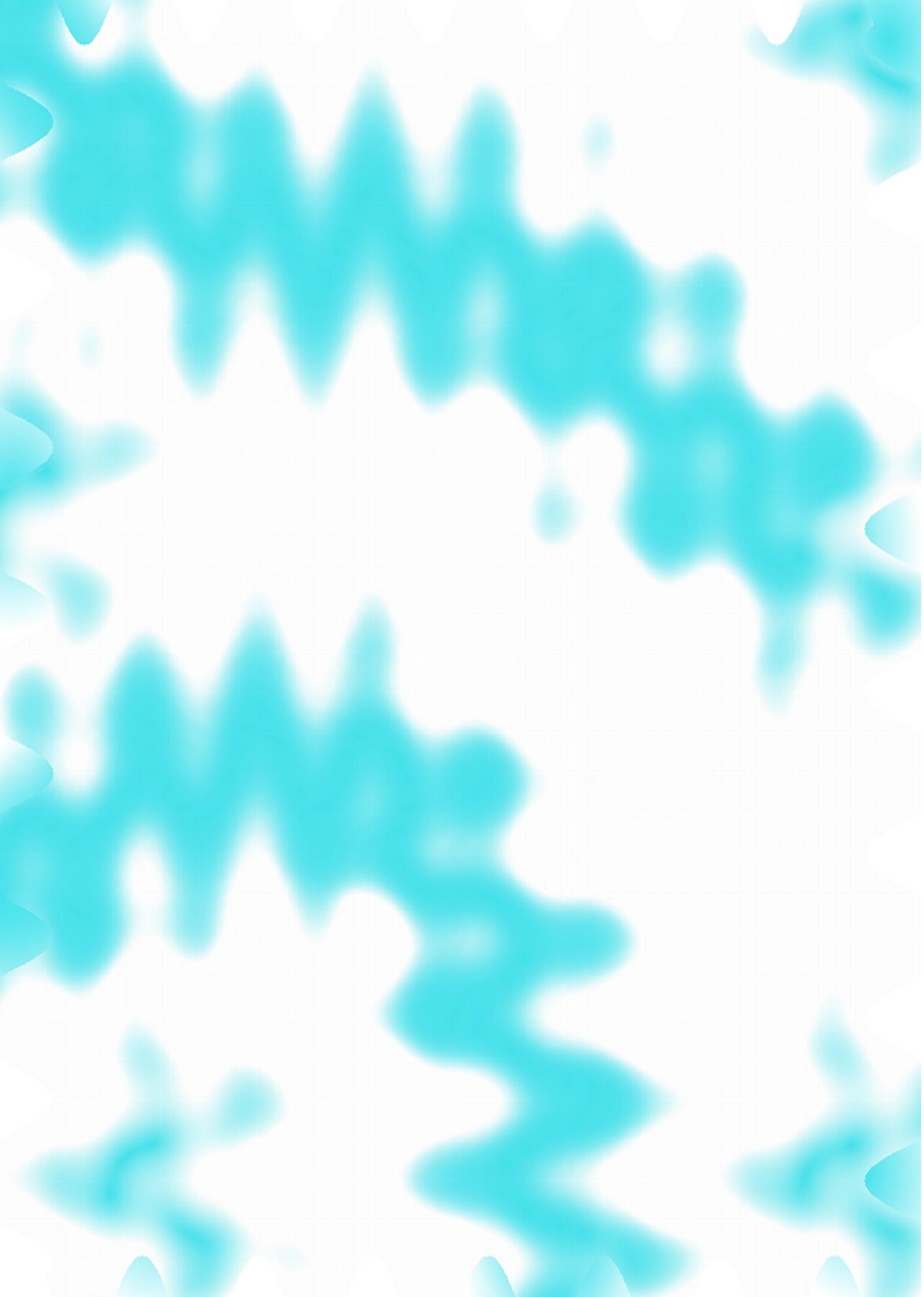
Eric COQUELLE

**PROPRIETES ELASTIQUES ET
VISCOELASTIQUES DE MATERIAUX
COMPOSITES ADAPTATIFS
Du traitement de surface des charges au comportement
magnétorhéologique**

Soutenu le 15 décembre 2004 devant le jury composé de :

G. BOSSIS (directeur de thèse)
J-Y. CAVAILLE (rapporteur)
A-M. CHAZE (examinatrice)
B. HAIDAR (rapporteur)
J-M. HAUDIN (président)
J. RAJCHENBACH (examineur)

A 14h30 à la faculté des Sciences de l'Université de Nice-Sophia-Antipolis



*Propriétés élastiques et
viscoélastiques de
matériaux composites
adaptatifs*

*Du traitement de surface des
charges au comportement
magnétorhéologique*



Eric Coquelle

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, Georges Bossis, pour m'avoir fait travailler au sein de son équipe sur un projet aussi intéressant, aussi riche, faisant appel à des techniques expérimentales et numériques très variées.

Je suis reconnaissant à messieurs Cavailhé et Haidar d'avoir bien voulu être les rapporteurs de cette (longue) thèse.

La partie physico-chimique de ce travail n'aurait pu voir le jour sans la collaboration très étroite avec Françoise Giulieri, Anne-Marie Chaze (du laboratoire CMOM) et Robert Combarieu (CEMEF), qui tous ont su me prodiguer conseils et aide en m'initiant à l'art délicat des préparations chimiques.

Mes remerciements vont aussi à Catherine Laye, à l'atelier de méca avec André Audoly (dit Dédé le M.O.F.) et Christophe Pitot qui ont su faire de véritables prouesses dans la réalisation de mes divers rhéomètres et autres appareils. La mise en œuvre des amplificateurs et la réalisation du logiciel de pilotage du rhéomètre plan-plan a été assurée par le tandem inséparable Greg et Jay.

Bien sûr, ces trois années ne se résument pas à la seule dynamique de travail de l'équipe Bossis. Qu'en serait-il sans les pots sur la table de soudage de l'atelier, ceux du 6^{ème} (en particulier le repas hongrois de Dénes)?

Enfin, je remercie les membres du laboratoire qui m'a accueilli, en particulier : Jean-Pierre, Gérard, Lolo, Elizabeth, François... sans oublier les autres thésards : Cyrille, Céline, Mathieu, Nicolas....

SOMMAIRE

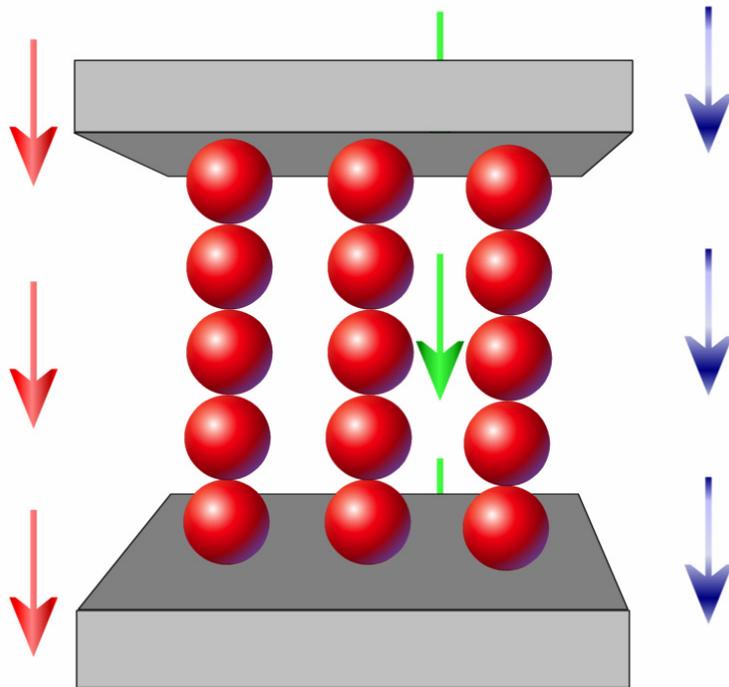
Introduction	9
Chapitre I - Des élastomères aux matériaux magnétoactifs	15
I. Les matériaux composites	17
1. Introduction	17
2. Les élastomères	17
a) Historique	17
b) Les polymères	18
c) Les élastomères	19
d) Méthodes de polymérisation	20
e) Caractérisation de l'élastomère en régime quasi-statique	22
f) Caractérisation de l'élastomère en régime dynamique	24
3. Les composites caoutchoutiques à particules	30
II. Les matériaux magnétorhéologiques	30
1. Les matériaux actifs	30
2. Magnétisme	31
a) Historique	31
b) Interaction du champ avec la matière	32
c) Interactions entre particules sous champ	35
3. Microstructure dans les systèmes ER et MR	38
Chapitre II - Elaboration du matériau	43
I. Elaboration d'élastomères magnétorhéologiques	45
1. Choix des constituants	45
a) Matrice	45
b) Charges	50
2. Elaboration du composite isotrope	52
a) Préparation du mélange fer+polymère	52
b) Taux de charge	53
c) Géométrie du moule	53
d) Détermination de la vitesse de rotation du moule	54
3. Elaboration du composite magnétorhéologique	55
a) Protocole expérimental	55
b) Observation	57
II. Traitement de surface	59
1. La surface du fer	59
a) Préparation des surfaces	59
b) Techniques d'investigation	60
c) Analyse de surface	61
2. Interface fer-molécule greffante	64
a) Le greffage	64
b) Techniques d'investigation	67

3.	Interface molécule greffante-élastomère	79
a)	Description de l'essai	79
b)	Résultats	80
c)	Interface molécule greffante-polymère	83
III.	Conclusion.....	86
Chapitre III - Le matériau composite en quasi-statique		89
I.	Principe.....	91
1.	Définitions.....	91
2.	Dispositif expérimental	92
II.	Le matériau composite isotrope	95
1.	Modélisation aux faibles fractions volumiques.....	95
2.	Essais de traction en quasistatique	96
3.	Conclusion.....	98
III.	Le composite structuré en quasistatique.....	99
1.	Comportement en traction.....	99
a)	Cas des particules non greffées	101
b)	Cas des particules greffées	102
c)	Point de vue historique	104
d)	Comportement à plus fort taux de charge	104
2.	Comportement magnétorhéologique	105
a)	Rhéologie	106
b)	Modélisation.....	110
3.	Influence des chaînes adjacentes.....	112
4.	Modélisation.....	113
a)	Modélisation analytique	113
b)	Simulation par éléments finis du système à deux sphères, sans décollement	119
c)	Comparaison avec un système modèle à deux sphères	120
d)	Modélisation de la cellule élémentaire – application au composite greffé	122
e)	Champ de contrainte dans la cellule élémentaire	126
5.	Le composite structuré en compression	130
a)	Géométrie des éprouvettes	130
b)	Modélisation – Compression à champ nul	130
c)	Résultats expérimentaux	132
6.	Cycles de traction-rétraction sous champ.....	135
7.	Conclusion.....	140
IV.	Mécanisme du décollement.....	142
1.	Introduction	142
a)	La cavitation.....	142
b)	Le décollement	145
2.	Dispositif expérimental	151
a)	Dispositif expérimental	152
b)	Traitement de surface des sphères.....	153
3.	Système avec liaisons fortes – cavitation.....	153
a)	Rhéologie	153
b)	Simulations par éléments finis	154
c)	Visualisation avec un élastomère transparent	158
4.	Système avec liaisons faibles – décollement.....	162
a)	Modélisation du système à deux sphères, avec décollement	162
b)	Résultats	170
5.	Modélisation du système avec liaisons fortes	181

a)	Modélisation.....	181
b)	Résultats	182
6.	Des deux sphères à la chaîne de particules	183
a)	La cellule élémentaire d'un composite structuré.....	183
b)	La chaîne de particules	185
c)	Discussion de l'approche Macro/Micro	187
d)	Le composite	187
V.	Conclusion.....	193
VI.	Annexe – Logiciels FEM utilisés	198
1.	MFR	198
2.	Ansys.....	198
Chapitre IV - Le matériau composite sous sollicitations dynamiques		201
1.	Dispositif expérimental	203
a)	Instrumentation.....	204
b)	Calcul des modules.....	205
2.	Caractérisation de l'élastomère	206
3.	Le système à deux sphères – décollement en l'absence de champ	207
a)	Préparation des échantillons.....	207
b)	Essais en fréquence et en amplitude.....	207
c)	Essais en rampe de déformation à fréquence constante	208
d)	Modélisation du système macroscopique.....	209
e)	Modélisation d'une chaîne de particules (3 sphères)	214
f)	Influence du champ magnétique	216
4.	Propriétés viscoélastiques des composites structurés.....	221
a)	Préparation des composites	221
b)	Comportement à champ nul	221
c)	Propriétés magnétoviscoélastiques.....	225
d)	Modélisation du composite	231
5.	Cisaillement annulaire.....	238
6.	Conclusion.....	240
7.	Annexe – Prédiction de la contrainte du composite structuré ayant des cellules décollées.....	244
a)	Paramètres du modèle	244
b)	Etat initial	244
c)	Relation liant les cellules élémentaire – Contrainte macroscopique enregistrée pour des cellules non décollées	245
d)	Décollement	245
e)	Relation liant les cellules élémentaire – Contrainte macroscopique enregistrée si des cellules sont décollées	247
f)	Poursuite de la déformation.....	247
Chapitre V - Obtention de propriétés spécifiques.....		249
I.	Magnétostriction.....	251
1.	Dispositif expérimental	251
2.	Composite à matrice RTV1062 chargé à 10%.....	252
a)	Prédictions numériques de magnétostriction.....	253
b)	Prédiction de la contrainte initiale sous champ	255
3.	Composite à matrice RTV141	257
II.	Résistivité variable	258
1.	Résistivité.....	258

2.	Préparation des échantillons.....	259
3.	Résultats	259
a)	Matrice RTV141 chargée à 30% en nickel	259
b)	Matrice à base de RTV 1062.....	263
4.	Magnétostriction et conductivité.....	265
5.	Conclusion.....	266
III.	Obtention de structures périodiques	267
1.	Principe de base.....	267
a)	Systèmes étudiés	267
b)	Effet du champ	268
c)	L'écoulement.....	269
2.	Prédiction de la distance interbandes	271
a)	Energie magnétique du système	271
b)	Les pressions magnétiques et osmotiques.....	272
c)	Résolution.....	274
3.	Dispositif expérimental	274
4.	Détermination des propriétés viscoélastiques	276
5.	Etude du système brownien.....	279
a)	Mise en œuvre de l'écoulement puis montée du champ	280
b)	Création de structures colonnaires puis cisaillement	281
c)	Variation de la distance interbandes en fonction de l'épaisseur de la cellule	281
d)	Mesures viscométriques	282
6.	Etude du système élastomère+fer HQ.....	283
a)	Structures obtenues	283
b)	Période des bandes en fonction de l'épaisseur de la cellule.....	284
c)	Viscométrie	284
7.	Modélisation viscoélastique	287
a)	Phase liquide	288
b)	Composite réticulé.....	288
c)	Prédiction de la périodicité des bandes	290
IV.	Conclusion.....	292
	Conclusion.....	295

Introduction



Introduction

Il n'est plus à démontrer l'engouement et l'innovation créés par les matériaux composites dans les secteurs de la construction et du transport, où l'obtention de structures moins onéreuses, plus résistantes, plus légères est le fruit d'une course constante à l'innovation. Les matériaux composites répondent parfaitement à ces critères, et le large choix des constituants nécessaires à leur élaboration ouvre un vaste spectre de propriétés mécaniques. Mais il est de nombreuses utilisations où ils ne suffisent pas. Ainsi, dans l'industrie automobile, la recherche d'amortisseurs efficaces dans une large gamme de fréquences de vibration est-elle un enjeu crucial pour le confort des passagers et la tenue de route du véhicule. On s'est tout d'abord contenté d'incorporer des élastomères : ils réduisent certes les vibrations et le bruit, mais leur raideur et leur capacité d'amortissement ne peuvent être ajustées indépendamment. Aujourd'hui il est possible d'aller plus loin avec les matériaux dits « intelligents » : pilotés par de l'électronique, ils peuvent changer continûment, rapidement et réversiblement certaines de leurs caractéristiques et s'adapter à un nouvel environnement [1]. C'est exactement ce que font les matériaux magnétorhéologiques (MR). L'intérêt de l'industrie est à la hauteur des nombreuses applications envisageables, notamment sur les dispositifs amortisseurs « actifs » [2].

La famille des matériaux actifs est vaste et regroupe tous les composés capables de modifier leurs propriétés (rigidité, viscosité, conductivité...) en réponse à un stimulus externe (contrainte, champ magnétique ou électrique, température...). Utilisés comme capteur ou pièces à part entière de dispositifs plus complexes, on peut citer :

- Les alliages à mémoire de forme : déformés, ils retrouvent leur forme à partir d'une certaine température [3,4].
- Les piézo-électriques : génèrent un signal électrique dont l'amplitude et la fréquence dépendent de la contrainte appliquée [5].
- Les matériaux magnétostrictifs : se déforment sous l'action d'un champ magnétique
- Les matériaux électro et magnétorhéologiques, qui nous concernent plus particulièrement ici.

Cette dernière classe de matériaux fait partie des composites : constitués d'une matrice et d'une dispersion de particules (diélectriques ou magnétiques) ; l'interaction avec un champ va modifier les propriétés du système : mécaniques, bien sûr (module d'Young, viscosité), mais aussi électriques (conductivité) ou optiques (transmission). Dans ces matériaux sensibles à un champ, on distingue deux types de contrôle : magnétique ou électrique, et deux types de matrices : liquide ou solide. Généralement, le pilotage par champ magnétique est préféré dans la mesure où il engendre de plus grandes forces, tandis que le champ électrique tend à dégrader le revêtement stabilisant des particules [6]. Ensuite, tout est question d'application : l'incorporation de particules nanométriques dans un fluide (ferrofluides) permet de localiser le fluide sous champ tout en gardant le système liquide, et est intéressante pour réaliser de petits joints liquides ; l'utilisation de particules micrométriques conduit quant à elle aux fluides à seuil. Dans ces deux systèmes, la structure engendrée par le champ est

perdue une fois ce dernier coupé. A l'opposé, les élastomères magnétorhéologiques voient leur charges structurées au cours la phase élaboration, et l'on trouvera dans la matrice une structure formée de chaînes de particules. L'application ultérieure d'un champ magnétique sur ce matériau élaboré engendre une nouvelle force qui rigidifie les chaînes et les transforme en pseudo-fibres dont la rigidité est fonction du champ. Ce mécanisme est à la base du contrôle des propriétés mécaniques, et en particulier de ses facultés d'amortissement actif de vibrations.

Ces élastomères actifs n'ont été l'objet d'études que très récemment : si les fluides magnétorhéologiques ont été étudiés dès la première moitié du XX^{ème} siècle [7], les premiers travaux sur ces élastomères n'ont débuté qu'en 1983 [8], et ce n'est que dans la dernière décennie que les premiers modèles et applications ont vu le jour. Les développements actuels se portent sur l'amortissement actif de vibrations, c'est-à-dire la capacité à moduler, en régime dynamique, la rigidité de l'amortisseur en fonction de la sollicitation. Les études expérimentales ont montré que sous sollicitations dynamiques, la dissipation d'énergie du composite structuré était accrue par rapport à une configuration isotrope, et que le phénomène était encore accentué en présence d'un champ. La relation entre ces propriétés et l'évolution de la microstructure au cours de la déformation n'est par encore bien établie. C'est ici que se situe le cadre de cette étude, où l'on cherchera à interpréter et à modéliser l'impact de l'évolution de la microstructure sur les propriétés mécaniques. L'hypothèse de travail est que, du fait de la structuration, les particules au sein d'une chaîne sont très proches et que la matrice atteint très vite de fortes contraintes locales au cours de la traction ; conséquence, les liaisons particule-élastomère vont se rompre, créer une cavité et augmenter la dissipation d'énergie [9]. Ce phénomène sera étudié en détail à la fois en régime statique et dynamique, sur un système macroscopique représentatif (deux sphères centimétriques) puis sur le composite. Pour conforter cette hypothèse, un traitement chimique de la surface des particules renforçant l'adhésion a été mis au point, et les conséquences sur la rhéologie du système évaluées.

L'accroissement des propriétés mécaniques n'est pas le seul bénéfice que l'on peut tirer des composites magnétorhéologiques. La structuration sous champ a permis la réalisation de matériaux conducteurs aux propriétés étonnantes. La combinaison d'un champ avec un écoulement a quant à elle permis la réalisation de bandes magnétiques périodiques à l'intérieur d'un élastomère.

Le premier chapitre rappelle les principaux résultats sur les élastomères et les systèmes magnétiques. Y seront exposées les lois de comportement des élastomères (en régime quasi-statique ou dynamique), des généralités sur les matériaux magnétorhéologiques, des expressions analytiques de calcul de la force magnétique... Le second chapitre présente alors le protocole d'élaboration du composite magnétorhéologique ; le rôle de l'adhésion charge/matrice sera abordé, ce qui conduira à définir un traitement chimique des charges –le greffage– ; une étude complète sera menée, tant du point de vue physico-chimique que rhéologique.

La troisième partie est consacrée aux propriétés des matériaux composites testés en traction quasi-statique. Le comportement en traction uniaxiale quasistatique du matériau structuré pourra alors être modélisé par une méthode de milieu effectif, dans le cas des particules greffées. Des informations sur la microstructure et son évolution au cours de la traction seront tirées expérimentalement de mesures de traction-compression sous champ. Enfin, le mécanisme de décollement charge-élastomère termine ce chapitre. Ce processus est d'abord observé sur un système modèle constitué de deux sphères macroscopiques. Tous les paramètres étant contrôlés, un modèle analytique sera proposé et appliqué au composite structuré.

Le quatrième volet de cette thèse est dédié au comportement viscoélastique et magnétoviscoélastique du composite structuré. Sous des sollicitations dynamiques, une forte décroissance du module en fonction de la déformation (effet Payne) a été mesurée et interprétée en termes de décollement. Une première étape considère le système macroscopique en cours de décollement, pour lequel le module et l'énergie dissipée (avec ou sans champ) seront modélisés. Le modèle dynamique sera alors transposé au composite.

Enfin, le dernier chapitre présente des propriétés novatrices tirées de la structuration sous champ des composites magnétorhéologiques. Il a ainsi été possible de réaliser des matériaux fortement piézorésistifs, ou encore des composites magnétostrictifs ; dans ce dernier cas, le système a été modélisé, fournissant ainsi des informations sur l'état de la microstructure. Ce chapitre se clôt par la réalisation d'une structure originale constituée de bandes périodiques de particules au sein d'un élastomère. La période de cette structure a été mesurée et comparée aux prédictions d'un modèle.

Références

- [1] CARLSON J. D., JOLLY M. R., “MR fluid, foam and elastomer devices”, *Mechatronics*, 10, (2000) 555-569
- [2] GINDER J. M., NICHOLS M. E., ELIE L. D., TARDIFF J. L., “Magneto-rheological elastomers: proprieties and applications”, *SPIE Conference on Smart Materials Technologies*, (1999) 131-138
- [3] JIK H., LEE J., “Evaluation of the characteristics of a shape memory alloy spring actuator”, *Smart Materials and Structures*, 9 (2000) 817-823
- [4] LUI Y., “Work production of shape memory alloy”, *Smart Materials and Structures*, 13 (2004) 552-561
- [5] BRUNEAU H., LE LETTY R., CLAEYSSSEN F., BARILLOT F., LHERMET N., “Application of a new amplified piezoelectric actuator to semi-active control of vibrations”, *Proceedings of the MV2 Convention on Active Control in Mechanical Engineering*, ed. Jezequel, Lyon (1997) 33
- [6] YALCINTAS M., DAI H., “Magneto-rheological and electro-rheological materials in adaptative structures and their performance comparison”, *Smart Materials and Structures*, 8 (1999) 560-573
- [7] WINSLOW W., “Induced fibrillation on suspensions”, *Journal of Applied Physics*, 20 (1949) 1137-1140
- [8] GIGBIN Z., JILKEN L., “The response of an elastomer filled with soft ferrite to mechanical and magnetic influences”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 37 (1983) 267-276
- [9] KRAUS, WILKE, *et al.* “Investigation of debonding process in particle-filled polymer materials by acoustic emission”, “Part II: acoustic emission amplitude and energy released by debonding”, *Journal of Material Sciences*, 32 (1997) 4405-4410

Chapitre I - Des élastomères aux matériaux magnétoactifs

Ce chapitre est consacré aux propriétés de base des polymères et des élastomères : définitions, synthèse, lois de comportement, réponse du matériau à des sollicitations dynamiques. La finalité étant d'étudier la réponse sous champ des élastomères magnétorhéologiques, les principaux résultats de magnétostatique seront rappelés. Nous poursuivrons en expliquant comment les particules magnétiques se structurent sous l'action d'un champ. Enfin, des méthodes analytiques et numériques de calcul de la force magnétique induite entre deux sphères de forte perméabilité cloront cette section.

I. Les matériaux composites.....	17
II. Les matériaux magnétorhéologiques.....	30

$H_a = \text{champ d'anisotropie}$

Chapitre I - Des élastomères aux matériaux magnétoactifs

I. Les matériaux composites

1. Introduction

Les matériaux composites sont une association de composants aux propriétés mécaniques complémentaires. Ils disposent de nombreux atouts par rapport aux matériaux classiques ; citons par exemple leur légèreté, une résistance mécanique ou chimique accrue. Ils augmentent par exemple la durée de vie des équipements grâce à une meilleure résistance à la fatigue ou à la corrosion. L'industrie dispose ainsi de nouveaux matériaux, visant tantôt à réduire les coûts, tantôt à optimiser les performances (mécaniques, thermiques...). Deux grandes familles coexistent ainsi : les composites à grande diffusion (peu onéreux), et les composites hautes performances (réservés aux secteurs à forte valeur ajoutée, tels que le médical, l'aéronautique...).

En France, le secteur automobile absorbe à lui seul le tiers de la production en volume des composites, principalement des composites polyester renforcés de fibres de verre (réalisation d'éléments de carrosserie, hayons, poutres de pare-chocs). Le poids du véhicule s'en trouve réduit, tout comme la consommation d'essence. Les composites hautes performances sont très prisés par le secteur aéronautique. Des pièces de structures primaires peuvent être réalisées, tels que les poutres raidissant le fuselage, la voilure extrême d'avions, ou encore les pales d'hélicoptères. Ce secteur concerne en valeur plus de 20% du marché des composites, mais seulement 4% en volume [1, 2].

On distingue la matrice (matériau principal) de sa structure de renfort. Ils se répartissent en deux grandes catégories : les composites à particules, et ceux renforcés par des fibres. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux composites à matrice élastomère chargés en particules.

2. Les élastomères

a) Historique

Les élastomères font partie de la grande famille des polymères, et désignent aujourd'hui d'une façon générale tous les caoutchoucs, naturels ou synthétiques, possédant l'élasticité caoutchoutique. Cette substance, que l'on manipule de nos jours avec insouciance au travers

des élastiques, et autres joints est le fruit d'une longue histoire dont les traces remontent à la civilisation Maya [3]. Leur usage était alors rituel (statuettes), médical ou encore festif. Signalons pour ce dernier point que le jeu de balle était un évènement clef des méso-américains ; la balle, caoutchoutique, était obtenue par le mélangeage de deux composés naturels (du latex et un agent favorisant réticulant). Ce n'est que bien plus tard que les Européens observèrent les amérindiens travailler le caoutchouc ; la première étude scientifique ne fut menée qu'en 1736 par les français La Condamine et Fresneau en Guyane. Le terme caoutchouc rend d'ailleurs hommage à ses découvreurs puisqu'il est repris de l'expression indienne *cao* (bois) *tchu* (qui pleure).

Les premières applications arriveront vers 1820 avec les imperméables MacIntoch et Hancock. Cinquante ans plus tard naissent les premiers pneumatiques. Les procédés de fabrication ne cessent d'être perfectionnés (vulcanisation, synthèse, caoutchoucs de silicone...), les volumes augmentent : l'ère industrielle des caoutchoucs synthétiques est née. L'engouement continue : seul ou associé à d'autres matériaux, des propriétés spécifiques sont obtenues. L'histoire des élastomères continue de s'écrire...



Comme il a été dit précédemment, les caoutchoucs sont naturels ou synthétiques. Si les modes de production sont différents, leur usage l'est tout autant, bien que ces filières d'abord concurrentes, soient de plus en plus complémentaires. Dans le premier cas, ils sont issus d'une culture essentiellement asiatique, et se destinent aux pneumatiques lourds (avions, camions), aux préservatifs... Les caoutchoucs synthétiques, élaborés principalement dans les industries occidentales, fournissent une large palette de propriétés, bien que le facteur coût puisse faire pencher la balance du côté « naturel », et vice-versa.

b) Les polymères

Un polymère est une chaîne de molécules, réplication d'un motif élémentaire appelé monomère. On appelle degré de polymérisation le nombre de ces monomères. Le monde des polymères est très riche : il compte en son sein de nombreuses molécules organiques à la base du vivant (protéines, acides nucléiques...), ainsi que tous les polymères de synthèse ; chacune de ces molécules se distingue non seulement par la composition chimique du monomère et le degré de polymérisation, mais aussi par son arrangement (ramifications...). De ce fait, il devient nécessaire de regrouper les polymères en grandes familles [4]:

- selon leur origine
 - Les polymères naturels, de structure régulière (caoutchouc naturel...)
 - Les polymères artificiels, résultant de la transformation chimique des polymères naturels sans que leur chaîne principale ne soit altérée.
 - Les polymères synthétiques, construits à partir d'entités chimiques élémentaires. Ils sont le plus souvent le fruit de réactions de polymérisations en chaîne ou de polycondensations.

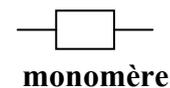
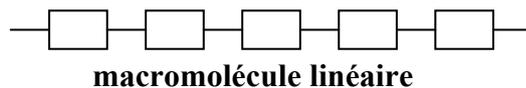
- selon le nombre et le motif des monomères
 - Un polymère constitué d'un, deux ou trois monomères sera appelé, respectivement homopolymère, copolymère, terpolymère. Si le degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères, par opposition aux oligomères.

- selon la macrostructure

La géométrie d'un polymère joue un rôle important quant à ses propriétés (en particulier en biologie, où la conformation des enzymes est une véritable clef)

- Structure linéaire

Les macromolécules linéaires (encore appelées monodimensionnelles) sont un enchaînement de monomères reliés par des liaisons covalentes, selon une seule direction de l'espace. Les représentants types sont le polyéthylène (PE : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$, où n peut atteindre plusieurs centaines de milliers), le chlorure de polyvinyle (PVC), les polyamides...



- Ramifications

Des structures plus complexes peuvent être mises en jeu, en particulier les ramifications : il s'agit de chaînes latérales de faible longueur en regard de celle de la chaîne principale à laquelle elles sont liées (exemple : polyéthylène basse densité). Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères possédant plusieurs groupes réactifs. Si maintenant toutes les molécules sont liées les unes aux autres, on parle de réseau. Dans le cas d'un point d'attache unique, on a affaire à un polymère en étoile.

- Structure 2D

Les macromolécules bidimensionnelles (ou lamellaires) sont un enchaînement atomique se développant dans deux directions de l'espace. C'est le cas du graphite.

- Structure 3D

Les macromolécules tridimensionnelles ont un enchaînement atomique qui s'étend dans les trois directions de l'espace : plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de nœuds (issus de pontages ou d'une réaction de réticulation). S'il y a de nombreuses liaisons latérales, la structure est fortement tridimensionnelle ; on obtient ainsi les élastomères (les liaisons latérales sont des atomes de soufre pour les caoutchoucs vulcanisés), les produits fibreux...

c) Les élastomères

Les élastomères font partie de la famille des polymères. Ils possèdent des propriétés spécifiques, comme une certaine souplesse (i.e. un module d'Young d'au plus quelques MPa), une capacité à supporter les fortes déformations, et une élasticité. Du point de vue moléculaire, les élastomères sont à la base constitués de longues chaînes macromoléculaires, qui sont au repos repliées selon la bien connue « pelote statistique ». Les différentes chaînes constituant un élastomère interagissent peu entre elles, octroyant de très nombreuses conformations aux macromolécules (c'est-à-dire que les chaînes adoptent différentes géométries par rotation au niveau de certains de leurs groupements, cf. Figure I-1). Deux phénomènes peuvent changer la conformation moyenne des chaînes : l'énergie que l'on introduit au sein même du matériau (agitation thermique) et les sollicitations extérieures.

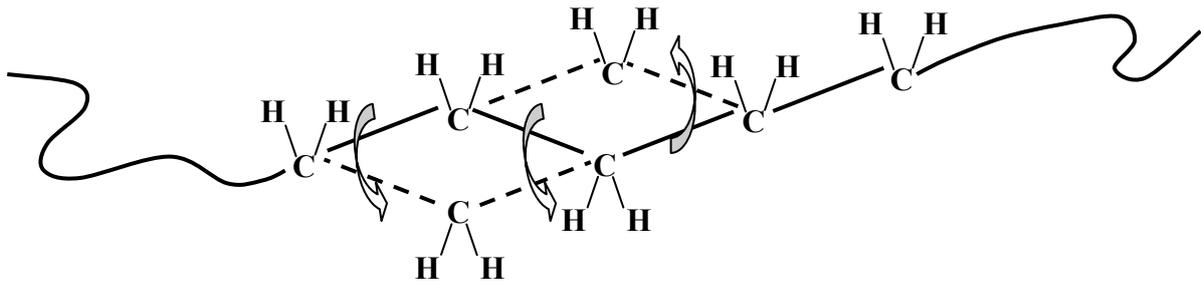


Figure I-1 - La molécule peut adopter différentes conformations

Maintenant, sous l'effet de sollicitations extérieures, les chaînes vont s'enchevêtrer avec leurs voisines, et résister élastiquement aux contraintes imposées. Cette élasticité est purement entropique : les chaînes, initialement pelotonnées, sont étirées ; on passe donc à un état plus ordonné de la matière, l'entropie diminue. Les chaînes cherchent alors à maximiser leur entropie et opposent alors une résistance aux sollicitations extérieures. Néanmoins, au-delà d'un certain seuil, les chaînes vont glisser les unes par rapport aux autres.

Le matériau « brut » n'est donc pas stable ; c'est pourquoi une étape supplémentaire a été introduite pour créer un réseau tridimensionnel stable : la réticulation. Il va s'agir de former des liaisons chimiques fortes (covalentes), en pontant les sites réactifs des longues chaînes par d'autres molécules, ou sous l'effet d'un catalyseur. Notons que si l'on ajoute du soufre (le procédé le plus ancien mais aussi le plus répandu), on parle de vulcanisation [5].

Même ainsi, les propriétés mécaniques de la plupart des élastomères bruts ne sont pas suffisantes. Un certain nombre d'additifs doivent être ajoutés pour atteindre les propriétés visées : c'est la formulation. Une formulation typique contient un ou des élastomères, des charges (silices, noir de carbone, craies et kaolins), des plastifiants (pour diminuer la T_v et donc améliorer la tenue à basse température), des agents de protection (empêchent les chaînes de l'élastomère d'être dégradées), un système de vulcanisation (sans lequel la formation d'un réseau stable est impossible)...

La distinction entre plastiques et élastomères peut se définir par l'intermédiaire d'une température, la température de transition vitreuse T_v (dont la valeur dépend de nombreux facteurs). Les élastomères ont une T_v bien inférieure à la température ambiante, alors que les plastiques en sont bien au dessus (Figure I-2).

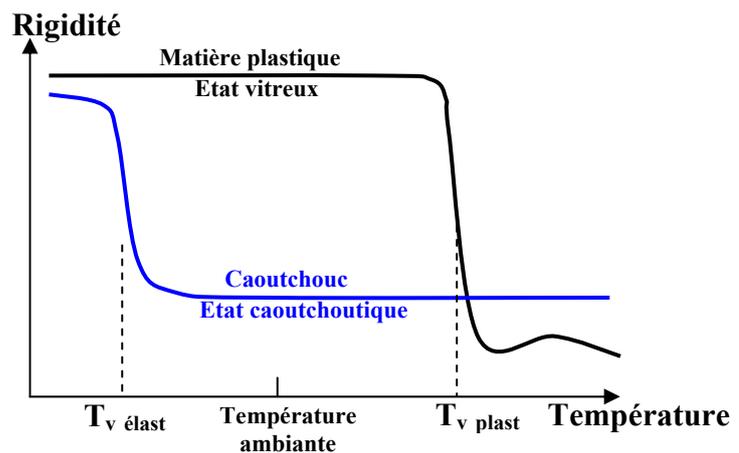


Figure I-2 - Les transitions vitreuses et caoutchoutiques

d) Méthodes de polymérisation

On distingue deux grandes méthodes de synthèse des polymères : la polymérisation en chaîne et la polymérisation par étape (principalement des polycondensations) [6].

- Réaction de polymérisation en chaîne

Les polymères issus d'une telle réaction résultent de l'addition d'un grand nombre d'un seul type de monomère. Les conditions nécessaires pour cette réaction sont :

- un ou plusieurs monomères possédant des sites actifs, le plus souvent des doubles liaisons.
- un amorceur : radicalaire, anionique, cationique ou Ziegler-Natta.
- un milieu réactionnel : eau, solvant.
- des additifs : savons, agents de transfert, stabilisants...

Cette réaction se déroule en trois grandes étapes

- amorçage (formation de centres actifs)
- propagation (addition de monomères en bout de chaîne)
- transfert (transfert d'un centre actif à une autre molécule) et terminaison (destruction des centres actifs)

Cette méthode est utilisée pour synthétiser, entre autres, l'éthylène, le styrène, le vinyl ester...

- Réaction de polycondensation

Au cours de cette réaction, une ou deux petites molécules (des monomères) se lient les unes aux autres, alternativement, pour former des molécules plus longues, les polymères. Généralement, cette réaction s'accompagne de l'élimination de petites molécules.

Pour qu'il y ait synthèse du polymère, il est nécessaire que les molécules de base aient au moins deux groupes fonctionnels (molécules difonctionnelles). Les caractéristiques d'un mélange de différentes molécules initiales sont traduites par la fonctionnalité moyenne du mélange :

$$\bar{f}_i = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i} \quad \text{en notant } n_i \text{ le nombre de monomères de fonctionnalité } f_i$$

Si la fonctionnalité est au moins supérieure à 3, des ramifications deviennent possibles et l'on peut obtenir un réseau tridimensionnel (Figure I-3).

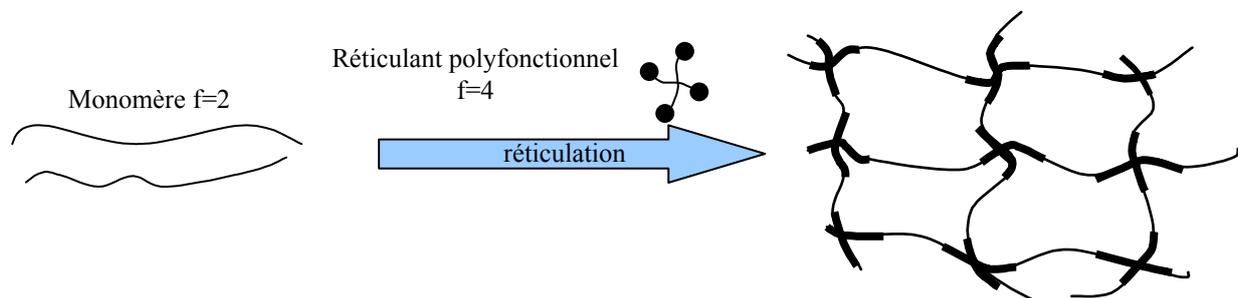


Figure I-3 : formation d'un réseau tridimensionnel par polycondensation

Les polymères ainsi produits sont des thermoplastiques et des thermodurcissables.

e) Caractérisation de l'élastomère en régime quasi-statique

La loi de comportement la plus simple pour un solide élastique est naturellement celle de l'élasticité linéaire isotrope. La théorie de l'élasticité linéaire se situe dans le cadre de la description des solides déformés lentement, en imposant que la loi de comportement élastique reliant le tenseur des contraintes à celui des déformations est linéaire. Lorsque de surcroît le solide élastique a un comportement isotrope (c'est-à-dire qu'il ne privilégie aucune direction de l'espace), on obtient la loi de comportement de Hooke:

$$\sigma_{ij} = \lambda \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{kk}(u) \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}(u) \quad (1.1)$$

où λ et μ sont les coefficients de Lamé. Le système linéaire que constitue l'équation (1.1) s'inverse facilement:

$$\varepsilon_{ij}(u) = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sum_{k=1}^3 \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (1.2)$$

où l'on a posé

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \text{ qui est le module d'Young}$$

$$\text{et } \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \text{ qui est le coefficient de Poisson.}$$

Dans la pratique, ce sont les module d'Young et coefficient de Poisson qui sont connus expérimentalement pour un matériau homogène donné et on en déduit les coefficients de Lamé :

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (1.3)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

Il est aisé de calculer les relations liant le module d'Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν et le module de compressibilité (« *bulk modulus* ») K :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1.4)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (1.5)$$

$$E = \frac{9GK}{3K + G} \quad (1.6)$$

E et G traduisent la rigidité du matériau, tandis que K donne le changement de volume d'un matériau quand la pression appliquée sur ce dernier est changée. De façon générale, K est donné par :

$$K = -V \frac{dP}{dV} \quad (1.7)$$

Si la loi de Hook $\sigma = E\varepsilon$ peut paraître satisfaisante aux faibles déformations, aux plus fortes le comportement non linéaire, hyperélastique du matériau domine.

Dans la littérature traitant de l'élasticité des caoutchoucs, de nombreux modèles théoriques peuvent être trouvés ; la plupart des approches sont basées sur une fonction de la densité d'énergie de déformation, ou potentiel élastique W , correspondant à un changement dans l'énergie libre d'Helmoltz du matériau qui se déforme.

La loi non linéaire la plus simple est certainement la loi néo-hookéenne :

$$W = \frac{\mu}{2}(I_1 - 3) + \frac{K}{2}(J - 1)^2 \quad (1.8)$$

Où μ est le module de cisaillement

I_1 le 1^{er} invariant du tenseur de Cauchy-Green

K est le « bulk modulus »

J est le rapport du volume élastique déformé sur le volume initial

Toutefois, nous verrons que cette équation n'ajuste bien le comportement de notre matériau de travail (RTV1062) que jusqu'à 120% de déformation, alors qu'elle convient parfaitement à l'élastomère RTV141.

Une loi d'hyperélasticité plus performante doit être trouvée. Celle que nous avons alors choisie est la loi de Mooney-Rivlin [7,8]. Plusieurs expressions de cette loi existent, selon la complexité du matériau. L'expression à 5 paramètres a été ici retenue :

$$W_{MR-5p} = c_{10}(I_1 - 3) + c_{01}(I_2 - 3) + c_{20}(I_1 - 3)^2 + c_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3) + c_{02}(I_2 - 3)^2 + \frac{1}{d}(J - 1)^2$$

- Les constantes c_{ij} sont choisies de façon à ajuster un essai de traction uniaxiale d'un cylindre d'élastomère, tout en conservant une signification physique pour assurer la convergence du code éléments finis.
- I_1 , I_2 et I_3 sont les invariants du tenseur de Cauchy-Green :

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$$

Ces λ_i sont les déformations principales dans la direction i , et sont définies comme le rapport de la longueur finale sur la longueur initiale. Les quantités (I_1-3) , (I_2-3) et (I_3-3) imposent, par convention, que W soit nul dans l'état non déformé.

Le troisième invariant I_3 représente physiquement le carré du rapport entre le volume d'un élément du matériau déformé et non déformé. Comme les élastomères sont quasiment incompressibles, $I_3=1$.

- $d = 2/K$, où K est le "bulk modulus" de l'élastomère
- Enfin, J est le ratio du volume déformé sur le non déformé.

La géométrie de tous les échantillons a été choisie de sorte que les déformations dans la direction transverse soient les mêmes. D'où,

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$I_2 = I_3$$

Au final, la relation contrainte-déformation est:

$$\sigma = 2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left[C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda} + 2C_{20} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) + 2 \frac{C_{02}}{\lambda} \left(2\lambda + \frac{1}{\lambda^2} - 3 \right) + 3C_{11} \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda} + \lambda - 1 \right) \right] \quad (1.9)$$

Le lecteur remarquera qu'aux petites déformations, le module d'Young initial du matériau est :

$$6(C_{10} + C_{01}) = E_{initial}$$

Les coefficients C_{ij} seront déterminés par l'ajustement de la relation (1.9) à une courbe expérimentale de traction uniaxiale, quasi-statique, de l'élastomère.

Signalons enfin qu'un autre aspect de la loi de comportement de Mooney-Rivlin est de donner une indication sur la densité de nœuds de réticulation physique, via un de ses paramètres ajustables [9]. Ainsi, en utilisant la forme (1.9), la densité d'enchevêtrements effectifs ν_{phys} peut être calculée [10].

$$\sigma = 2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda^2} \right) \quad (1.10)$$

$$\nu_{phys} = \frac{C_1}{\rho_r RT} \quad (1.11)$$

f) Caractérisation de l'élastomère en régime dynamique

Lorsqu'un élastomère est soumis à des sollicitations dynamiques, il exhibe un comportement viscoélastique, c'est-à-dire qu'il présente à la fois les propriétés d'un solide élastique, mais aussi celles d'un fluide visqueux. Le comportement de l'élastomère pur est dit viscoélastique linéaire, dans la mesure où la déformation de l'échantillon peut être décrite comme la somme de composantes indépendantes élastiques et visqueuses.

Une déformation dynamique est appliquée à un élastomère. Généralement, cette déformation est imposée et est sinusoïdale. La réponse à la sollicitation sera elle aussi sinusoïdale, mais légèrement déphasée.

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t - \delta} \quad (1.12)$$

L'existence d'un tel déphasage peut se formuler par une relation liant contrainte et déformation, avec la définition d'un module complexe, noté E^* pour des sollicitations en traction-compression :

$$\begin{aligned}\sigma &= E^* \varepsilon \\ E^* &= E' + iE''\end{aligned}\quad (1.13)$$

La partie réelle de E^* est notée E' ; c'est le module de conservation. La partie imaginaire, E'' , est appelée module de perte.

- Le module de conservation est proportionnel à l'énergie élastique emmagasinée durant un cycle de charge et représente la rigidité du matériau viscoélastique
- Le module de perte est proportionnel à l'énergie dissipée durant un cycle
- Le déphasage entre contrainte et déformation, δ , est tel que :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (1.14)$$

$\tan(\delta)$ est le facteur de perte. Plus précisément, c'est une mesure de l'amortissement d'un système viscoélastique puisque son sens physique est la fraction d'énergie dissipée durant la déformation dynamique.

Divers modèles, linéaires et non linéaires, ont été évoqués pour décrire le comportement quasistatique des élastomères. La littérature indique que ce matériau exhibe un comportement viscoélastique, c'est-à-dire une réponse dépendant du temps à une sollicitation mécanique, en contrainte ou en déformation. La forte influence de la température et de la fréquence sur ce type de matériau est aussi connue. De nombreux modèles décrivant le comportement dynamique des élastomères ont donc été mis au point ; une grande partie repose sur l'hypothèse de la viscoélasticité linéaire.

On parle de viscoélasticité linéaire lorsque la déformation totale du matériau peut être décomposée comme la somme de termes élastiques et visqueux indépendants [11]. Le principe de superposition de Boltzmann indique que chaque élément du système contribue indépendamment à la déformation totale, qui se réduit alors par la somme des déformations de ces éléments placés en série. Expérimentalement, le système présente une réponse viscoélastique linéaire si contrainte et déformation ont un comportement sinusoïdal avec le temps. Si ces hypothèses sont vérifiées, la variation des modules en fonction de la fréquence a l'allure donnée sur la Figure I-4.

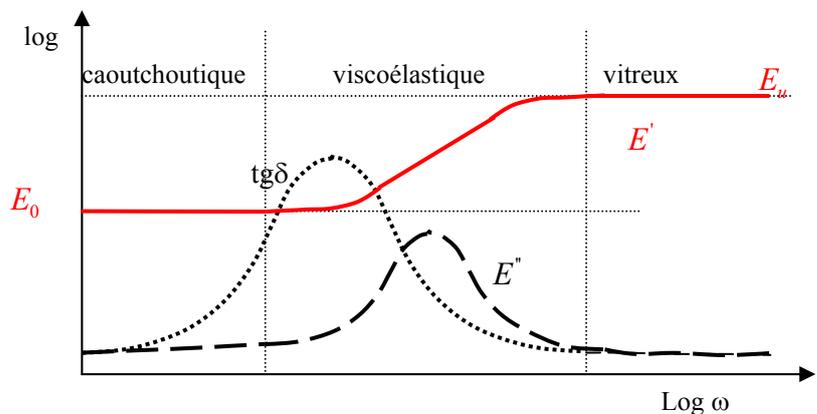


Figure I-4 - Evolution qualitative des modules avec la fréquence

Aux basses fréquences, le module de conservation tend vers E_0 au niveau d'un plateau caoutchoutique ; aux hautes fréquences, il atteint le plateau vitreux de module E_u . Entre ces deux extrêmes, le comportement est viscoélastique et indique une croissance de E' . Le module E'' et le facteur de perte présentent tous deux un pic dans le domaine viscoélastique, tandis que leur variation est quasiment nulle aux hautes et basses fréquences. Ces simples constatations démontrent la forte dépendance du comportement rhéologique du matériau avec son temps de relaxation τ et la fréquence de l'essai.

Le temps de relaxation, noté τ , est relié au mouvement des chaînes de polymère au sein du matériau, qui se réarrangent au cours de la déformation. En fait, l'état du système (vitreux ou caoutchoutique) est indiqué par $\omega\tau$: si, pour une température et une fréquence données, ce produit est inférieur à 1, le comportement du système est caoutchoutique. A l'inverse, s'il est très supérieur à 1 on aura affaire à un comportement vitreux.

i. Fréquence ou température ?

Les matériaux polymères plastiques et caoutchoutiques voient leurs propriétés grandement changer avec la température. Aux faibles températures, les matériaux polymères tendent vers un état vitreux (leurs longues molécules n'ont qu'une faible mobilité moléculaire), tandis qu'à haute température, les chaînes de polymères ont une grande mobilité et peuvent adopter la conformation de plus basse énergie. La transition entre ces deux états est la transition vitreuse (à la température T_g) et s'accompagne d'une grande variation de module. Au cours du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, on observe aussi de petites transitions secondaires (Figure I-5).

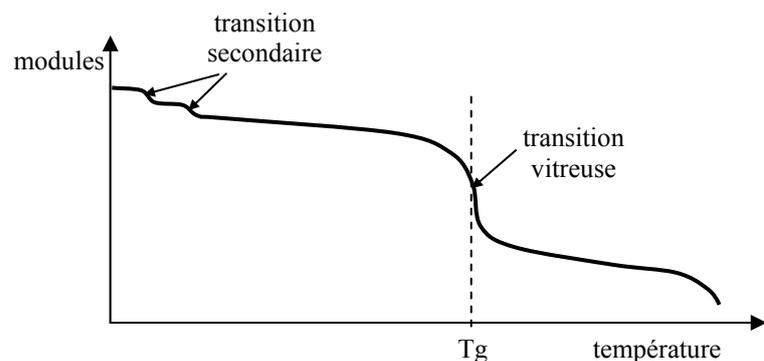


Figure I-5 - Evolution des modules avec la fréquence

Considérons maintenant le cas où le système présente le même comportement à différentes températures et que seule la vitesse de réorganisation de la structure du polymère varie ; les modules E_0 et E_r ne dépendent pas de la température et le comportement du polymère est dit thermorhéologiquement simple. Le comportement à une température T donnée est identique à celui à température T_0 via un décalage de la courbe sur une échelle de temps logarithmique (Figure I-6). Ainsi, la correspondance entre ces modules à des températures différentes est donnée par une fonction décalage, notée a_T :

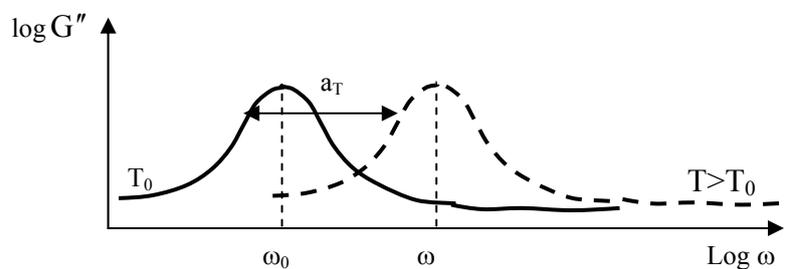


Figure I-6 - Un polymère dit thermorhéologiquement simple a un comportement à la température T_0 identique à T moyennant une simple translation $\delta\tau$.

$$E'(\omega, T) = E'(a_T \omega, T_0) \quad (1.15)$$

Une façon simple de vérifier le comportement thermorhéologique simple d'un polymère est de tracer un diagramme Cole-Cole –à savoir $E''(\omega)$ en fonction de $E'(\omega)$ – et de vérifier que les courbes obtenues à différentes températures se superposent.

En résumé, il suffit de connaître les temps de relaxation d'un polymère à une température de référence T_0 et la fonction a_T pour déterminer complètement la façon dont le système est affecté par la température.

Dans le domaine thermorhéologiquement simple, trois formes de la fonction a_T sont essentiellement rencontrées :

- Dans le domaine vitreux, la loi de William, Landel et Ferry (WLF)

$$\log a_T = \frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)} \quad (1.16)$$

- toujours dans le domaine vitreux, la loi de Vogel, Tamman et Flutcher (VFT)
- la loi d'Arrhénius, en notant E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits

$$\log a_T = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (1.17)$$

Enfin, signalons que les polymères cristallins présentent à la fois un décalage en temps mais aussi en module. L'expression (1.15) doit alors être modifiée en introduisant un glissement supplémentaire.

ii. Viscoélasticité non linéaire

En viscoélasticité non linéaire, le principe de superposition de Boltzmann n'est plus satisfait. Ce domaine est celui des élastomères fortement déformés et des polymères chargés (même aux faibles déformations). Pour ces derniers, le module tend à diminuer avec la déformation ; l'hypothèse associée à cet effet réversible est le détachement du polymère des inclusions et la cassure du réseau de charges.

iii. Loi de comportement de l'élastomère

Des modèles viscoélastiques ont été très tôt proposés ; au départ empiriques, ils se sont vite basés sur la rhéologie du système. Citons pour exemple le modèle puissance de Nutting (1921 : $\sigma(t) = A\epsilon t^{-k}$), ou encore le modèle de Kohlraush, Williams et Watt (KWW) dont la

fonction de relaxation est $\Psi(t) = e^{\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right)}$ avec $0 < b < 1$. Différents modèles rhéologiques sont à notre disposition. La plupart sont à base de ressorts et d'amortisseurs, dans l'analogie avec la mécanique.

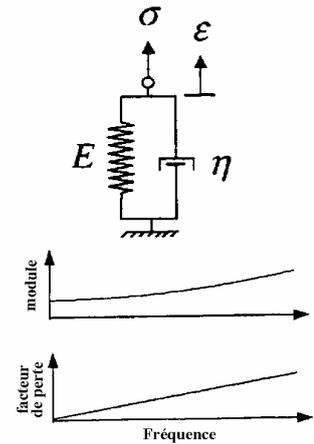
- *Le modèle de Kelvin-Voight*

Il s'agit d'un amortisseur en parallèle avec un ressort, régit par l'équation différentielle :

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (1.18)$$

En réponse à une sollicitation $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$, les modules E' et E'' sont :

$$\begin{aligned} E' &= E \\ E'' &= \omega\eta \end{aligned} \quad (1.19)$$



- *Le modèle de Maxwell*

Il s'agit d'un amortisseur en série avec un ressort, satisfaisant donc les équations :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{\text{ressort}} + \varepsilon_{\text{amortisseur}} \\ \sigma &= E\varepsilon_{\text{ressort}} = \eta\dot{\varepsilon}_{\text{amortisseur}} \end{aligned} \quad (1.20)$$

d'où :

$$\frac{\eta}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \sigma = \eta\dot{\varepsilon} \quad (1.21)$$

En réponse à une sollicitation $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$, les modules E' et E'' sont :

$$\begin{aligned} E' &= \frac{\eta\tau\omega^2}{1 + \omega^2\tau^2} \\ E'' &= \frac{\omega\eta}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (1.22)$$

avec :

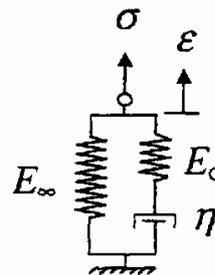
$$\tau = \frac{\eta}{E} \quad (1.23)$$

- *Le modèle de Zener*

Aussi appelé Maxwell généralisé, ce modèle rajoute en série au schéma précédent un ressort. Le ressort E_∞ donne un module non nul en quasi-statique, tandis que $E_\infty + E_d$ borne le module élastique du système aux hautes fréquences.

Ce modèle est régit par l'équation :

$$\tau \frac{d\sigma}{dt} + \sigma = \tau(E_\infty + E_d) \frac{d\varepsilon}{dt} + E_d \varepsilon \quad (1.24)$$

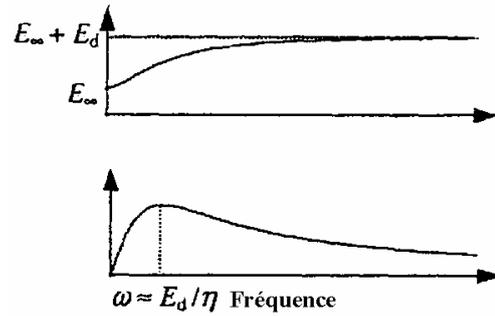


Pour un essai en déplacement imposé, les modules réel et complexe deviennent :

$$E' = \frac{E_\infty + \omega^2 \tau^2 (E_\infty + E_d)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$E'' = \frac{E_d \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

(1.25)



Ce modèle peut être généralisé :

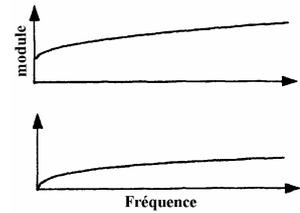
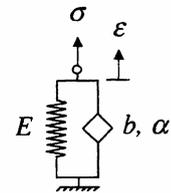
- Zener parabolique : $E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + (i\omega\tau)^{-h}}$, $0 < h < 1$
- Zener bi parabolique : $E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + (i\omega\tau_1)^{-h} + (i\omega\tau_2)^{-k}}$, $0 < h, k < 1$
- *Modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire*

L'amortisseur « classique » est remplacé par un système rendant la contrainte directement proportionnelle à la déformation et à sa dérivée par rapport au temps d'ordre fractionnaire [12, 13]:

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) + bD^\alpha \varepsilon(t)$$

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

(1.26)



D est issu d'une dérivée fractionnaire qui s'écrit dans le cas du comportement viscoélastique des élastomères :

$$D^\alpha x(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{x(\tau)}{(t-\tau)^\alpha} d\tau$$

(1.27)

avec $0 \leq \alpha < 1$

et Γ la fonction gamma :

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty t^{n-1} e^{-t} dt \text{ avec } n > 0$$

(1.28)

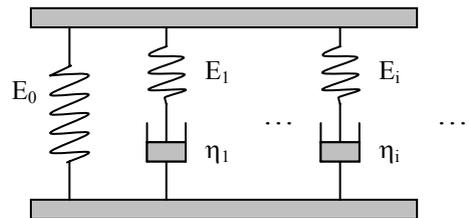
- *Modèle exponentiel simple*

L'évolution du module viscoélastique du système est donné en fonction d'un spectre de temps de relaxations τ_i :

$$E^* = E_0 + \sum_{i=1}^N E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

(1.29)

Ce développement de la fonction de relaxation en somme d'exponentielles est appelé développement en série de Prony. Nous verrons que ce dernier modèle convient pour décrire le comportement de nos élastomères.



3. Les composites caoutchoutiques à particules

L'usage certainement le plus connu des matériaux composites à particules est le renforcement des pneumatiques à l'aide de noir de carbone. Pour de tels composites isotropes, les paramètres essentiels sont la fraction volumique en charges, la nature chimique des charges, leur surface spécifique, leur agrégation. Ainsi, les noirs de carbone, de part leurs nombreux sites actifs à la surface, se lient aisément à l'élastomère et améliorent les propriétés mécaniques. Il faut toutefois bien se garder de conclure que le simple ajout de charges suffit à renforcer les propriétés d'un élastomère : l'ajout de noir de carbone peut tout aussi bien diminuer la résistance à la rupture de certains polymères que l'augmenter pour d'autres.

Lors de l'ajout de charges dans un élastomère, les longues chaînes de polymère vont, si la nature chimique des charges le permet, se lier avec les particules. De ce fait, le matériau se trouve renforcé par l'ajout de particules : d'un point de vue moléculaire, ce renforcement peut être vu comme une diminution d'entropie conséquence des contraintes additionnelles venant des liaisons polymère-charges. Deux réseaux vont alors entrer en jeu : d'une part les chaînes de polymère réticulées, d'autre part les particules liées à l'élastomère, qui jouent le rôle de nœuds de réticulation. Reichert [14] suppose ces réseaux gaussiens et indépendants ; la contrainte macroscopique totale est alors la somme des contraintes agissant sur le réseau de polymère et sur celui engendré par les charges (de fraction volumique ϕ_c).

$$\sigma_{tot} = (1 - \phi_c) \sigma_{poly} + \phi_c \sigma_c$$

$$\text{où } \sigma_i = G_i \frac{\lambda_i - \lambda_i^{-2}}{1 - \psi(\lambda_i)} \quad (1.30)$$

en notant $\Psi(\lambda)$ la proportion de chaînes totalement étirées au taux d'élongation λ .

Si la structure primaire est une répartition isotrope de particules, la microstructure affecte aussi le comportement du matériau. Cette dernière est constituée des défauts au niveau des particules : agrégats de particules (fusionnées lors de leur élaboration), agglomérats issus de l'attraction entre particules. Une des conséquences est que l'élastomère emprisonné par un ensemble de particules agglomérées ne joue plus de rôle « élastique », et est appelé volume mort. C'est ce qu'indique Medalia dans le cas du noir de carbone [15]. Ces agglomérats sont détruits par action mécanique (malaxage), mais peuvent se reformer. La cassure de cette structure secondaire est à l'origine de l'effet Mullins.

II. Les matériaux magnétorhéologiques

1. Les matériaux actifs

Les matériaux composites isotropes à particules sont largement utilisés dans l'industrie, offrant des performances toujours plus accrues. Ces performances sont figées lors de la phase d'élaboration du matériau ; souhaité dans de nombreux cas, mais problématique dans d'autres. Par exemple, dans les systèmes soumis à des vibrations, il serait très avantageux que le dispositif amortisseur puisse adapter ses propriétés à la fréquence des vibrations. De tels matériaux existent : il s'agit des matériaux dits actifs, ou encore « intelligents ».

Ces matériaux actifs peuvent changer leurs propriétés de manière continue, rapide et réversible, sous l'effet de champs électriques ou magnétiques. De tels matériaux sont dits

électro ou magnétorhéologiques (ER ou MR). Associés à des capteurs et une électronique adaptée, de tels matériaux peuvent tout à fait répondre à des changements de leur environnement. Outre le contrôle par champ électrique ou magnétique, on distingue les matériaux liquides (ferrofluides, fluides magnétorhéologiques) et les solides (mousses, élastomères...).

Les fluides électrorhéologiques sont constitués de particules très polarisables par des champs électriques. Mais de très forts champs sont nécessaires pour engendrer une force interparticulaire non négligeable, et qui plus est, ces champs dégradent les surfactants présents en surface des particules. Des élastomères peuvent aussi être utilisés [16], mais pour que la réponse soit significative ($\Delta G'$ aux alentours de 10kPa), des fractions volumiques de 40 à 50% sont nécessaires, et la matrice doit être peu rigide [17].

La seconde grande catégorie de matériaux actifs est constituée par les dispositifs contrôlés avec un champ magnétique. Les premiers matériaux de ce type ont été des suspensions de particules magnétiques dans un fluide non polarisable. La première description en est rapportée par Rabinow en 1948 : en présence d'un champ magnétique, la force interparticulaire induite organise les particules en chaînes et augmente la contrainte de plusieurs dizaines de kilopascals. Le champ coupé, la suspension retourne à son état initial en l'espace de quelques millisecondes. Il est tout à fait possible de remplacer le fluide suspendant par un élastomère. Des particules plus grosses pourront alors être employées, mais le champ n'ayant que peu d'effet sur une structure homogène, l'organisation en colonne devra être créée avant réticulation et figée dans l'élastomère [18]. Les deux avantages d'une telle matrice rigide sont que les particules ne vont pas sédimenter ou s'agréger sous l'effet de la gravité et des forces hydrodynamiques, et qu'il n'est nul besoin d'enfermer le dispositif dans un réceptacle étanche. Les deux procédés ne sont pas pour autant concurrents, mais complémentaires : les élastomères chargés sont utilisés avant le seuil de plasticité, alors que les fluides magnétorhéologiques opèrent au-delà du seuil d'écoulement : Weiss *et al.* ont montré que les fluides MR ont un seuil d'écoulement dépendant du champ [19,20]. Ces matériaux offrent les mêmes possibilités que ceux contrôlés par un champ électrique, sans en connaître les inconvénients : des forces importantes peuvent aisément être générées, la surface des particules n'est pas dégradée, et même avec des champs magnétiques modestes, l'augmentation de module peut atteindre 35kPa [21,22].

L'effet magnétorhéologique est connu depuis plus de 50 ans, mais ce n'est qu'au cœur des années 80 qu'on a assisté au véritable essor. Les applications sont très nombreuses : l'industrie automobile a développé des suspensions, des absorbeurs de chocs [23], des amortisseurs pour sièges [24]. Un projet ambitieux concerne même les protections sismiques [25].

2. Magnétisme

a) Historique

Le phénomène d'aimantation est connu depuis l'antiquité. Une roche, riche en oxyde de fer magnétique (magnétite), pouvait attirer les objets contenant du fer. Grecs, Romains, Chinois avaient constaté qu'un morceau de fer mis au contact de cette « pierre d'aimant » acquérait ses propriétés. D'abord objet de curiosité, l'aimantation va vite jouer un rôle crucial : au XI^{ème} siècle, les Arabes l'appliquent à la navigation en inventant la boussole. Les études scientifiques attendront le XVII^{ème} siècle où William Gilbert publie « *De magnete magneticisque corporibus et de magneto tellure* » et montre que la Terre se comporte comme un aimant, tout en distinguant attraction magnétique et électrique. Comme souvent, la démarche de Gilbert a été engendrée par une constatation. En le citant :

"Un pharmacien de Mantoue me montra un morceau de fer totalement transformé en aimant, qui attirait une autre pièce de fer d'une manière comparable à ce que ferait une pierre d'aimant. Ce morceau de fer qui avait soutenu longtemps un ornement en brique au sommet de la tour de St. Augustin à Rimini, avait finalement été courbé par la force des vents et resta ainsi pendant 10 ans. Lorsque les moines décidèrent enfin que le morceau devait être remis dans sa forme originale et eurent chargé Maître Giulio Cesare d'exécuter la réparation, celui-ci constata que cette pièce se comportait comme un aimant et attirait le fer"

Les études se succèdent alors rapidement. Citons les travaux de Coulomb (qui établit que les forces magnétiques entre deux charges sont inversement proportionnelles au carré de la distance les séparant), Ørsted puis Ampère et Maxwell (relie électricité et magnétisme), Warburg (découvre en 1880 l'hystérésis issue du décalage entre l'aimantation d'un corps et le champ externe), Curie (montre en 1895 que les propriétés magnétiques dépendent de la température). Au XIX^{ème} siècle, Langevin et Weiss abordent la question du point de vue de la structure atomique. Au début du XX^{ème} siècle, Bohr expliqua à partir de la classification périodique des éléments, pourquoi le magnétisme est présent dans les éléments de transition tels que le fer et les lanthanides. Plus récemment, les recherches se sont portées sur l'optimisation des performances magnétiques des matériaux. L'industrie produit, outre les aimants classiques, des matériaux à mémoire magnétique, des actionneurs et capteurs magnétiques, sans oublier les matériaux composites magnétiques.

b) Interaction du champ avec la matière

i. Des matériaux magnétiques

- *Diamagnétisme*

Le diamagnétisme regroupe toutes les substances qui ne comportent pas d'atomes magnétiques. Un champ externe y induit un faible moment magnétique opposé à la direction de ce dernier : la susceptibilité magnétique est pour ainsi dire indépendante du champ et de la température ; l'ordre de grandeur de χ (qui traduit le degré d'aimantation d'un matériau en réponse à un champ magnétique) est -10^{-5} . Parmi ces corps repoussés par les aimants permanents, on trouve le cuivre, l'argent, le bismuth, les supraconducteurs (de susceptibilité proche de -1)...

- *Paramagnétisme*

Les corps paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en l'absence de champ magnétique extérieur : les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent librement dans toutes les directions de l'espace ; conséquence, la résultante est nulle. Placé dans un champ magnétique, la valeur moyenne de ces moments est modifiée et une aimantation induite apparaît parallèlement au champ. L'aimantation voit son intensité diminuer et se comporter plus linéairement aux températures élevées (agitation thermique).

Contrairement aux substances diamagnétiques, la susceptibilité initiale est positive (mais faible : de l'ordre de 10^{-3}), croît quand la température diminue, jusqu'au zéro absolu où elle est infinie. On classe dans ce groupe l'oxygène, le platine, l'aluminium...

- *Ferromagnétisme*

Les matériaux ferromagnétiques, comme le fer, le nickel, les terres rares, voient le moment magnétique de leurs groupes d'atomes être parallèles. Cela ne signifie pas pour autant qu'ils soient spontanément aimantés : le matériau se compose de petits domaines

magnétiques, appelés domaines de Weiss (séparés par les parois de Bloch). Chacune de ces zones est aimantée puisque les atomes les composant ont leurs moments magnétiques orientés dans la même direction. Par contre, l'orientation de ces moments varie d'un domaine à l'autre, et, au final, le moment du matériau est nul. Sous champ magnétique, les domaines tendent à s'orienter dans la même direction et le matériau acquiert une forte aimantation (leur susceptibilité magnétique est très élevée, jusqu'à 10^4), au point qu'aux plus forts champs, l'aimantation sature (pour le fer, l'aimantation de saturation M_s vaut $1,7\text{MA/m}$).

Les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques changent avec la température, suivant la loi de Curie-Weiss (Figure I-7). Au-delà d'une température critique (température de Curie T_C), la susceptibilité devient nulle, l'agitation thermique domine et l'aimantation s'annule. En dessous de T_C , une aimantation locale spontanée apparaît, et est maximale à température nulle (où tous les moments sont parallèles).

Enfin, lorsqu'on fait varier le champ entre deux valeurs extrêmes, l'aimantation suit un cycle d'hystérésis (Figure I-8). La pente initiale de la courbe de première aimantation représente la perméabilité initiale du matériau. Cette valeur de μ_i correspond à la valeur $\frac{\Delta M}{\Delta H}$ dans l'état démagnétisé. H_c est le champ coercitif, c'est-à-dire le champ à partir duquel le retournement des moments magnétiques devient possible. Parmi les éléments à fort champ coercitif (plusieurs centaines de kA/m), on compte les aimants permanents.

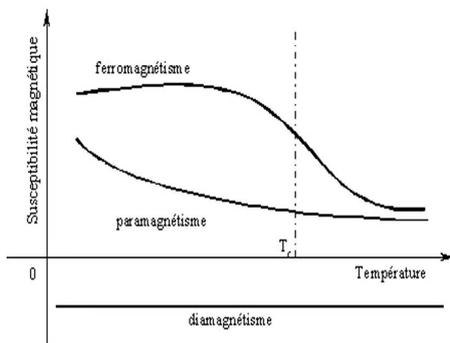


Figure I-7 - Comportement des différents matériaux magnétiques avec la température

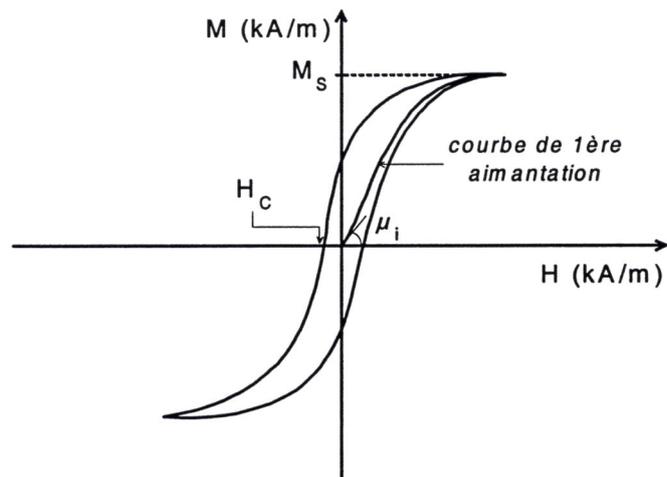


Figure I-8 - Cycle d'hystérésis de l'aimantation d'un matériau soumis à des champs magnétiques intenses

ii. Magnétostatique

• *Éléments*

Nous avons vu que les matériaux magnétiques soumis à un champ magnétique voient des dipôles de moment magnétique m orientés dans la direction du champ se créer en leur sein. La densité volumique des moments magnétiques dans le matériau est appelée aimantation, notée \vec{M} .

En l'absence de champ externe, le champ magnétique \vec{B} créé par le matériau est directement relié à son aimantation :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{M} \quad (1.31)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide ($\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ Henry/mètre)

Maintenant, si ce même matériau est placé dans un champ externe (noté par convention \vec{H}), le champ magnétique induit devient :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.32)$$

Généralement, on traduit la réponse au champ des matériaux par leur susceptibilité magnétique χ , ou encore par leur perméabilité relative μ_r :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.33)$$

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.34)$$

La perméabilité du matériau est donnée par :

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (1.35)$$

Ce qui permet d'écrire la relation liant champ induit et champ externe pour un matériau de perméabilité relative μ_r :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (1.36)$$

- *Le champ démagnétisant*

Nous avons vu que sous l'effet d'un champ externe, les matériaux magnétiques s'aimantent. Une telle aimantation peut être vue comme la formation de petits dipôles magnétiques, qui engendrent à leur tour un champ magnétique, dont la direction est opposée au champ externe. Ce champ est appelé champ démagnétisant et est noté \vec{H}_d (Figure I-9); une densité d'énergie dipolaire lui est associée, égale à $\frac{1}{2} \mu_0 H_d^2$ et pouvant atteindre 10^6J.m^{-3} !

Le champ démagnétisant ne dépend pas de la nature du matériau, mais de sa géométrie et de son aimantation. En notant \vec{N}_d le facteur démagnétisant, le champ démagnétisant et le champ externe sont donnés par :

$$\vec{H}_d = -\vec{N}_d \vec{M} \quad (1.37)$$

$$\vec{H}_{ext} = (1 + \chi \vec{N}_d) \vec{H}_{int} \quad (1.38)$$

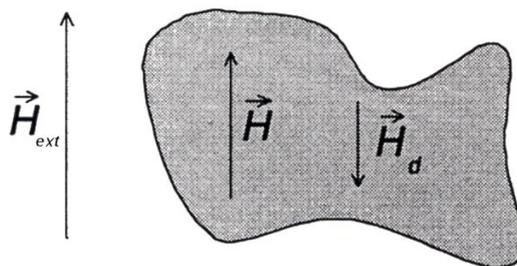


Figure I-9 - Le champ démagnétisant H_d s'oppose au champ induit H

Quelques valeurs de \vec{N}_d pour des géométries simples [26]:

- Pour un cylindre infiniment long orienté dans la direction du champ : $N_d=0$ soit $H_d=0$
- Pour une sphère, $N_d = \frac{1}{3}$ soit $H = \frac{3}{2 + \mu_r} H_0$

Conséquence, il est plus facile d'aimanter une aiguille qu'une sphère. Mais attention, ce champ démagnétisant est loin d'être anecdotique : les aimants permanents présentent une forte aimantation et un faible champ coercitif, et pour peu que le champ démagnétisant surpasse le champ coercitif, il devient impossible de conserver un moment permanent [27]! De façon plus anecdotique, les valeurs du facteur démagnétisant expliquent la forme des tout premiers aimants : des aiguilles et des formes en fer à cheval...

iii. Unités

Le système d'unité SI en magnétisme utilise l'ampère par mètre (champ et aimantation) et le tesla (champ induit). Parfois dans la littérature, on trouve le système EMU (qui pose $\mu_0=1$).

		Unité SI (M.K.S.A)	Unité EMU (C.G.S)
champ	H	A/m	Oersted (Oe)
Induction	B	Tesla (T)	Gauss (G)
Aimantation	M	A/m	Emu/cm ³
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi 10^{-7}$ H/m	1
Equations reliant les grandeurs		$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$	$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$
		Energie magnétique dans le vide	
		$E = -\mu_0\mathbf{m}\cdot\mathbf{H}$	$E = -\mathbf{m}\cdot\mathbf{H}$
		Couple magnétique dans le vide	
		$\tau = \mu_0\mathbf{m}\wedge\mathbf{H}$	$\tau = \mathbf{m}\wedge\mathbf{H}$

Le passage d'un système d'unité à l'autre utilise ces conversions :

$$1\text{Oe} = (1000/4\pi)\text{A/m} = 79.6 \text{ A/m}$$

$$1\text{G} = 10^{-4}\text{T} \text{ et } 1\text{Oe}=1\text{Gauss}$$

$$1\text{emu/cm}^3 = 1000\text{A/m}$$

c) Interactions entre particules sous champ

Les matériaux composites structurés à la base de cette étude sont constitués d'une dispersion de particules magnétiques, structurées en chaînes par un champ magnétique. Le paragraphe précédent a posé les bases de l'interaction champ-matière. L'interaction entre particules est autrement plus compliquée, en particulier à cause de l'aimantation mutuelle des particules, des interactions multipolaires...

Différents modèles s'attachent à prédire la force magnétique interparticulaire. Klingenberg a proposé un modèle analytique pour un couple de sphères diélectriques, calcul qui n'est applicable qu'aux faibles champs, où l'aimantation est linéaire. Puis d'autres modèles se sont concentrés sur le cas de N particules. Enfin, des simulations par éléments finis donnent des solutions numériques très précises, en tenant compte de la non-linéarité des matériaux magnétiques.

i. Approximation dipolaire

L'approximation dipolaire assimile les particules à des charges ponctuelles ; son domaine de validité se situe pour les particules éloignées ou de perméabilité proche de celle du milieu suspendant. Cette approximation n'est pas valide pour nos élastomères chargés à plus de 10% avec des particules ferromagnétiques, mais permet de dégager quelques grands principes.

Considérons l'énergie d'interaction magnétique entre deux particules, assimilées à des dipôles de perméabilité μ_p , dans un milieu de perméabilité μ_L .

$$E_M = \frac{m_1 \cdot m_2 - 3(m_1 \cdot \hat{r})(m_2 \cdot \hat{r})}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (1.39)$$

où m_1 et m_2 sont les moments dipolaires des particules

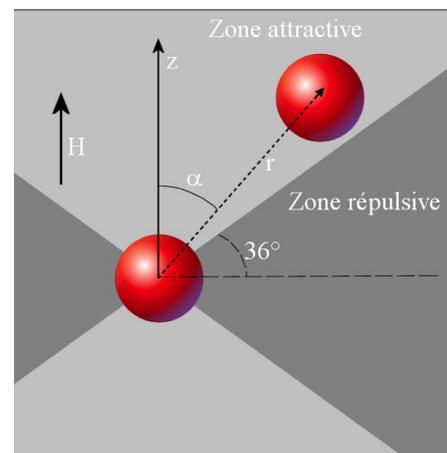
$$m_p = 4\pi\mu_0\mu_L \frac{\mu_p - \mu_L}{\mu_p + 2\mu_L} a^3 H_0 \quad (1.40)$$

En présence du champ magnétique, les moments dipolaires moyens induits des particules s'orientent dans la direction du champ ; de ce fait, (1.39) se simplifie :

$$E_m = \frac{m_1 \cdot m_2 (1 - 3 \cos^2 \alpha)}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (1.41)$$

Il apparaît que le signe de E_m est gouverné par la valeur de α ; il existe donc une zone d'attraction et une zone répulsive, moins vaste. L'attraction est la plus forte lorsque la direction joignant les centres des particules est parallèle à la direction du champ. La répulsion est la plus intense lorsque cette même direction est perpendiculaire au champ.

Figure I-10 - Soumises à un champ magnétique, deux particules vont s'attirer ou se repousser selon l'angle qu'elles présentent par rapport au champ H.



De ce fait, des chaînes de particules vont pouvoir se former en présence d'un champ magnétique, et vont se répartir de façon à peu près uniforme dans le matériau.

Un ordre de grandeur de cette énergie peut être obtenu en considérant les particules accolées ; les dipôles sont alors séparés par une distance égale au diamètre des particules. L'interaction maximale devient :

$$E_m = \frac{-2m^2}{4\pi\mu_0 (2a)^3} \quad (1.42)$$

ii. Calcul de Klingenberg

Le calcul de Klingenberg donne la force magnétique entre deux sphères de perméabilité indépendante du champ et placées dans un champ magnétique uniforme :

$$F_m = 12\pi\mu_1\beta^2 a^2 H_0^2 f_d \quad (1.43)$$

où

$$f_d = \left(\frac{a}{r}\right)^4 \left[(2f_{\parallel} \cos^2 \theta - f_{\perp} \sin^2 \theta) \hat{r} + f_{\Gamma} \sin(2\theta) \hat{\theta} \right] \quad (1.44)$$

Les coefficients f_{\parallel} , f_{\perp} et f_{Γ} sont des fonctions tabulées du rapport de la perméabilité et de r/a , qui tendent vers 1 dans l'approximation dipolaire [28]. Il faut toutefois garder à l'esprit que les matériaux magnétiques ne sont linéaires qu'aux faibles champs et que la force ainsi calculée est surestimée.

Dans le cas de chaînes orientées dans la direction du champ, (1.44) se réécrit :

$$f_d = \left(\frac{a}{r}\right)^4 2f_{\parallel} \hat{r} \quad (1.45)$$

D'où la force magnétique :

$$F_m = 24\pi\mu_1\beta^2 a^2 \left(\frac{a}{r}\right)^4 H_0^2 f_{\parallel} \hat{r} \quad (1.46)$$

Dans l'approximation des faibles champs et sans interaction de toutes les particules de la chaîne entre elles, la force magnétique varie quadratiquement avec le champ et décroît en $1/r^4$.

iii. Modèle analytique de particules fortement magnétiques

Ce modèle s'applique aux particules de forte perméabilité, c'est-à-dire que celles qui atteignent très vite leur aimantation de saturation. On distingue deux domaines dans le « gap » entre particules:

- Lorsque $r < \delta$, le champ est constant et égal à l'aimantation de saturation M_s .

$$H_g = M_s \quad (1.47)$$

- Pour $r > \delta$, le champ est donné par :

$$H_g = \frac{a + 0,5g}{h(r)} H \quad (1.48)$$

la distance séparant les sphères est :

$$h(r) = g + 2\left(a - \sqrt{a^2 - r^2}\right) \quad (1.49)$$

δ représente la distance à partir de laquelle le champ atteint M_s . On la définit en égalant (1.47) et (1.48) :

$$\delta = \sqrt{\frac{2H}{M_s} - g} \quad (1.50)$$

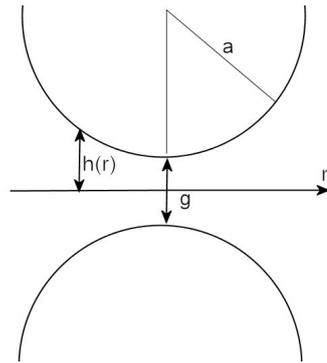


Figure I-11 - Notations utilisées

La force magnétique s'obtient en intégrant le champ selon le plan séparant les deux sphères :

$$F_m = \int_0^a (H_g - H)^2 2\pi r dr \quad (1.51)$$

Aux faibles gaps, (1.51) se réécrit en une équation qui ne dépend plus que linéairement du champ :

$$F_m = 2\pi\mu_0 a^2 M_s H \quad (1.52)$$

iv. Simulations par éléments finis (FEM magnétique)

Un logiciel FEM dédié calcule numériquement la force magnétique entre deux sphères alignées dans la direction du champ, et tient compte de la réponse non-linéaire de ces dernières au champ et de la saturation de leur aimantation. Cette force est une fonction de H^2 , et varie peu avec la distance inter-sphères lorsque le gap est très petit et le champ élevé (à cause de la saturation de l'aimantation des sphères).

3. Microstructure dans les systèmes ER et MR

Les premières théories concernant la microstructure en présence d'un champ ont été proposées par des équipes travaillant sur les fluides électrorhéologiques, tel que Halsey [29] et Tao [30], au début des années 90. Lorsque le champ augmente, les particules s'arrangent en chaînes, puis coalescent en colonnes pour minimiser leur énergie ; la difficulté est de déterminer l'arrangement de ces chaînes au sein d'une colonne. Halsey postula une structure cubique face centrée (CFC), et Tao démontra que le minimum d'énergie était atteint pour une structure BCT (body centered tetragonal). Cette structure est basée sur deux types de chaînes (notées A et B, cf. Figure I-12). Les chaînes d'un même type se repoussent, sinon elles s'attirent.

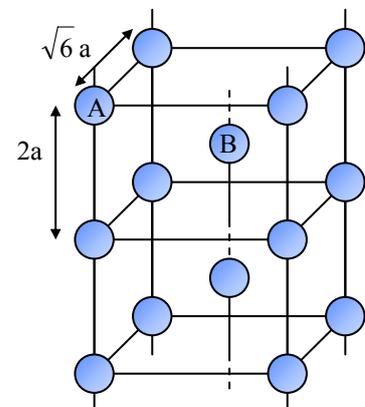


Figure I-12 - La structure BCT

Poursuivant ses travaux, Tao montra l'existence de deux champs seuil [31]. En dessous du premier seuil, le système ER est fluide. Au-delà, des chaînes commencent à se former mais restent aléatoirement distribuées. Ce n'est qu'au dessus du second seuil que la structure BCT apparaît.

Il est à noter que la littérature indique que les structures dans les fluides magnétorhéologiques sont plus complexes. Zhou a calculé que le minimum d'énergie pour les fluides MR reste la structure BCT [32], tandis que Mohebi observe une structure labyrinthe complexe en appliquant soudainement le champ : dans son fluide MR, ses particules de $0,2\mu\text{m}$ s'arrangent très rapidement en petites chaînes, alignées dans la direction du champ ($H=32\text{kA/m}$) et en l'espace de deux millisecondes, elles s'interconnectent en chaînes plus longues ; ces dernières s'attirent ou se repoussent et forment en moins d'une seconde une structure assez complexe [33]. Si le champ n'est que lentement augmenté, l'énergie d'agitation thermique joue un rôle et aide les particules à atteindre des structures plus compactes, plus longues, d'énergie plus basse [34].

En définitive, ces suspensions ont des microstructures assez différentes : plutôt BCT pour les fluides ER, et nettement plus complexe dans les systèmes MR.

Références

- [1] CHALAYE H., “Les matériaux composites, dynamisme et innovation”, Le 4 Pages des statistiques industrielles, DiGITIP, 158 (2002)
- [2] BERREUR L., DE MAILLARD B., NOSPERGER S., “L’industrie française des matériaux composites”, Etude prospective stratégique, DiGITIP (2001)
- [3] HOSLER, BURKETT, TARKANIAN, “Prehistoric polymers: rubber processing in Ancient Mesoamerica”, Science, 284 (1999), 1988-1990
- [4] BENOIT H.-C., “Les polymères”, Encyclopédie Universalis (2003)
- [5] DIANI J., “Contribution à l’étude du comportement élastique et de l’endommagement des matériaux élastomères”, Thèse de doctorat (1999) Paris
- [6] FONTANILLE M., GNAOU Y., LENG M., article “Macromolécules”, Encyclopédie Universalis (2003)
- [7] Rivlin R., “Large Elastic Deformations of Isotropic Materials I-IV” Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences, 240, **822-823** (1948) 459-490
- [8] Mooney M., “A Theory of Large Elastic Deformation,” Journal of Applied Physics, 11 (1940) 582-592
- [9] WAGNER M.H., “The origin of the C2 term in rubber elasticity”, Journal of Rheology, 38, **3** (1994) 655-679
- [10] MATHEW G., SINGH R.P., NAIR N.R., THOMAS S., “Development and characterization of novel EPDM/NR prophylactic waste composites”, Journal of Materials Science, 38, **11** (2003) 2469-2481
- [11] FERRY J., “Viscoelastic properties of polymers”, éd. Wiley (1970)
- [12] SJOBERG, KARI, « Non-linear behaviour of a rubber isolator system using fractional derivatives », Vehicle System Dynamics, 37, **3** (2002) 217-236
- [13] KOELLER R., “Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity”, Journal of Applied Mechanics, 51 (1984) 299-307
- [14] REICHERT W.F., GORITZ D., DUSCHI E., “The Double Network, a model describing filled elastomers”, Polymer, 34 **6** (1993) 1216-1221
- [15] MEDALIA A. “Effect of Black Carbon on Ultimate Properties of Rubber Vulcanizates”, Rubber Chemistry and Technology, 60 (1987) 45-61

- [16] NICHOLS M.E., GINDER J.M., ELIE L.D., PETT R.A., “Electrorheological elastomers useful as variable stiffness articles”, US Patent 5607996 (1997)
- [17] SAKURAI R., SEE H., SAITO T., SUMITA M., “Effect of matrix viscoelasticity on the electrorheological properties of particules suspensions”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 81 (1999) 235-250
- [18] MARTIN J., VENTURINI E., ODINECK J., ANDERSON R., “Anisotropic magnetism in field-structured composites”, *Physical Review E*, 61 3 (2000) 2818-2830
- [19] WEISS K. DUCLOS T., CARLSON J.D., CHRZAN M., MARGIDA A., “High strength magneto and electro rheological fluids”, *Proc. of SAE*, SAE paper n°932451 (1993)
- [20] GENC S., PHULE P., “Rheological properties of magnetorheological fluids”, *Smart Materials and Structures*, 11 (2002) 140-146
- [21] JOLLY M.R., CARLSON J.D., MUNOZ B.C., BULLIONS T.A., “The magnetoviscoelastic response of elastomer composites consisting of ferrous particles embedded in a polymer matrix”, *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures* 7 (1996) 613-622
- [22] GINDER J.M., NICHOLS M.E., ELIE L.D., TARDIFF J.L., “Magnetorheological elastomers: properties and applications”, *SPIE Conference on Smart Materials Technologies*, 3675 (1999) 131-138
- [23] OCCHIUZZI A., SPIZZUOCO M., SERINO G., “Experimental analysis of magnetorheological dampers for structural control”, *Smart Materials and Structures*, 12 (2003) 703-711
- [24] LI W.H., YAO G.Z., CHEN G., YEO S.H., YAP F.F., “Testing and steady state modelling of a linear MR damper under sinusoidal loading”, *Smart Materials and Structures* 9 (2000) 95-102
- [25] DYKE S., SPENCER B., SAIN M., CARLSON J., “Modeling and control of magnetorheological dampers for seismic response reduction”, *Smart Materials and Structures*, 5 (1996) pp.565-575
- [26] LANDAU, LIFSHITZ, PITAEVSKI, “Electrodynamics of continuous media”, 8, éd. Pergamon Press (1984)
- [27] GIGNOUX D., “Article magnétisme”, *Encyclopédie Universalis* (2003)
- [28] KLINGENBERG, “Studies on the steady behaviour of electrorheological suspensions”, *Thèse de doctorat* (1989) University of Illinois
- [29] HALSEY T.C., TOOL W., “Structure of electrorheological fluids”, *Physical Review Letters*, 65, 22 (1990) 2820-2823
- [30] TAO R. SUN J.M., “Three dimensional structure of induced electrorheological solid”, *Physical Review Letters*, 67, 3 (1991) 398-401

[31] TAO R., “Electric field induced phase transition in electrorheological fluids”, *Physical Review E*, 47, 1 (1993) 423-426

[32] ZHOU L., WEN W., SHENG P., “Ground states of magnetorheological fluids”, *Physical Review Letters*, 81, 7 (1998) 1509-1512

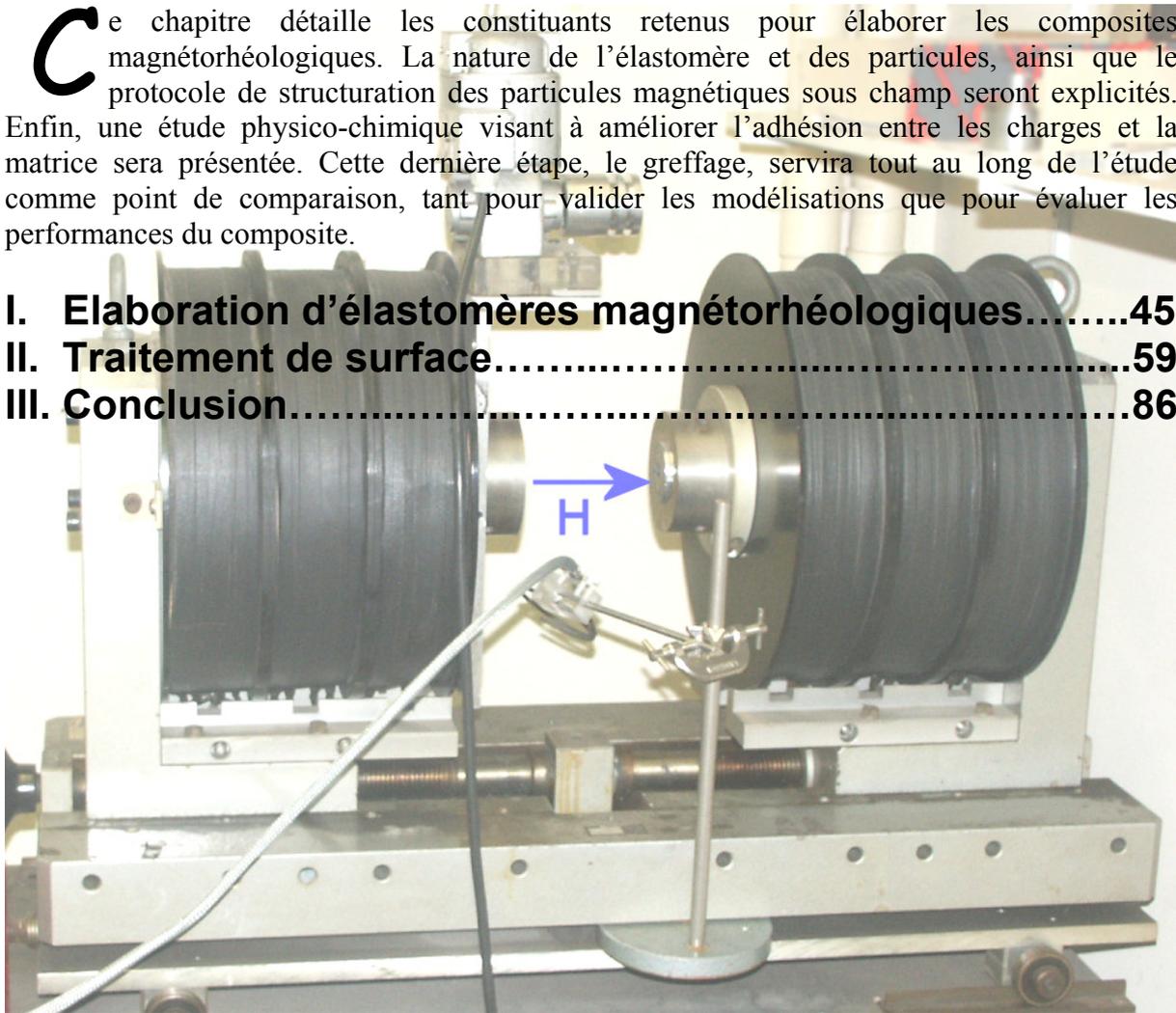
[33] MOHEBI M., JAMASBI N., “Simulation of the formation of nonequilibrium structures in MR fluids subject to an external magnetic field”, *Physical Review E*, 34, 5 (1996) 5407-5413

[34] MOHEBI M., JAAMASBI N., FLORES G.A., LIU J. “Numerical study on the role of magnetic field ramping on the structure formation in MR fluids”, *Proceedings of the 6th International conference on ER fluids, MR suspensions and their Applications* (1997) 543

Chapitre II - Elaboration du matériau

Ce chapitre détaille les constituants retenus pour élaborer les composites magnétorhéologiques. La nature de l'élastomère et des particules, ainsi que le protocole de structuration des particules magnétiques sous champ seront explicités. Enfin, une étude physico-chimique visant à améliorer l'adhésion entre les charges et la matrice sera présentée. Cette dernière étape, le greffage, servira tout au long de l'étude comme point de comparaison, tant pour valider les modélisations que pour évaluer les performances du composite.

I. Elaboration d'élastomères magnétorhéologiques.....	45
II. Traitement de surface.....	59
III. Conclusion.....	86



Chapitre II – Elaboration du matériau

I. Elaboration d'élastomères magnétorhéologiques

1. Choix des constituants

a) Matrice

La réalisation d'un matériau composite structuré ne peut se faire dans n'importe quelles conditions. Tout d'abord, l'élastomère doit présenter de bonnes propriétés mécaniques mais aussi une faible viscosité avant réticulation pour faciliter la dispersion et la structuration des charges. Une réticulation à froid ou à température modérée est un net avantage car elle facilite la mise en œuvre de la structuration sous champ. Le choix s'est porté sur deux élastomères silicones, commercialisés par Rhodorsil : le RTV 1062S et le RTV 141. Il faut noter qu'un mélange RTV1062S+huile silicone 47V20 a aussi été utilisé pour charger ce polymère à plus de 30%. Cependant, la fraction d'huile nécessaire est très élevée (60%), diminue les propriétés du polymère au point qu'il n'a pas été possible de réaliser le moindre échantillon non chargé de ce type. A l'inverse, le polymère RTV141 a une viscosité suffisamment faible pour que la dispersion de 30% de charge reste aisée, mais au détriment de ses propriétés mécaniques : très friable, au dégazage long, nous mettrons plutôt sa transparence à profit et nous réserverons à ces composites des analyses plutôt qualitatives.

RTV 1062S			
	Primaire	Catalyseur	Mélange
Viscosité (Pa.s)	45	0,09	27
Module d'Young (kPa)			230
Elongation à la rupture			500%
Temps de démoulage (h)			16
Densité			1,1
Couleur	Blanc	Vert	Vert

RTV 141			
	Primaire	Catalyseur	Mélange
Viscosité (Pa.s)	3,5	0,65	4
Module d'Young (kPa)			700
Elongation à la rupture			120%
Temps de démoulage (h)			4(60°) ou 2(100°)
Densité			1,02
Couleur	Transparent	Transparent	Transparent

Le temps de durcissement a été mesuré sur un rhéomètre Haake RheoStress 600, thermorégulé (à 20° pour le polymère RTV1062 et à 75° pour le RTV 141). A partir de 8000 secondes, la viscosité de l'élastomère 1062 croît très rapidement et l'on n'aura plus besoin de conserver un champ intense lors de la phase de structuration du composite pour maintenir la qualité de la microstructure en chaînes (Figure II-1). Le RTV141 durcit très vite sous l'effet du chauffage (500s, cf. Figure II-2). Cette dernière donnée sera importante lorsque l'on fera réticuler l'élastomère dans une petite cellule au chapitre 5.

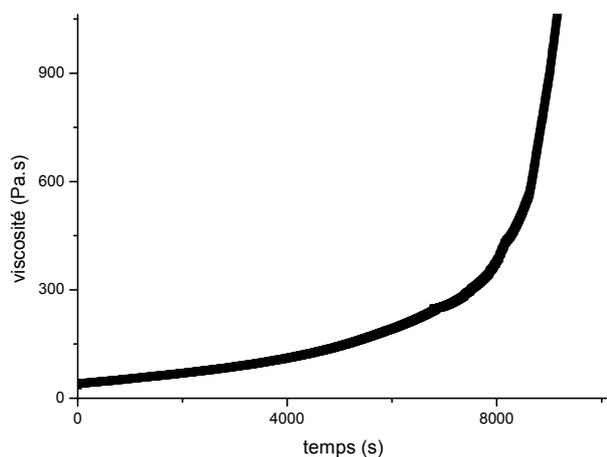


Figure II-1 - Prise de viscosité de l'élastomère RTV1062, juste après catalyse

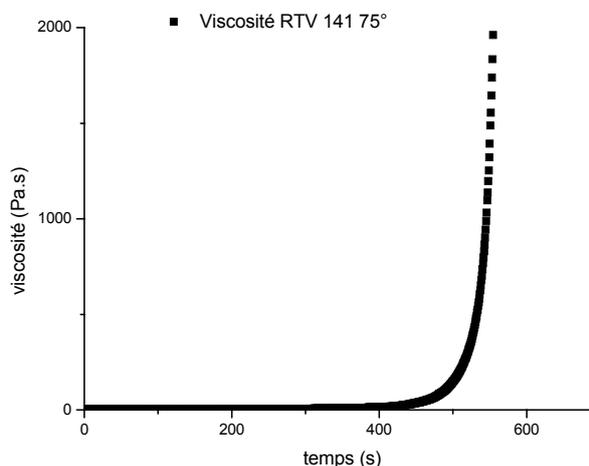


Figure II-2 - Prise de viscosité de l'élastomère RTV141, après catalyse.

i. Caractérisation - Module élastique

Pour l'élastomère RTV1062, la loi de Hook $\sigma = E\varepsilon$ est valide jusqu'à 40% de déformation mais approxime de façon satisfaisante la courbe expérimentale jusqu'à 300%. Aux plus fortes déformations, le comportement non linéaire, hyperélastique du matériau domine. La loi non linéaire néo-hookéenne (1.8) convient à l'élastomère RTV141, mais n'ajuste correctement le comportement du RTV1062 que jusqu'à 120% de déformation. La loi hyperélastique retenue est celle de Mooney-Rivlin (1.9), à 5 paramètres.

Considérons tout d'abord l'élastomère RTV1062 (Figure II-3):

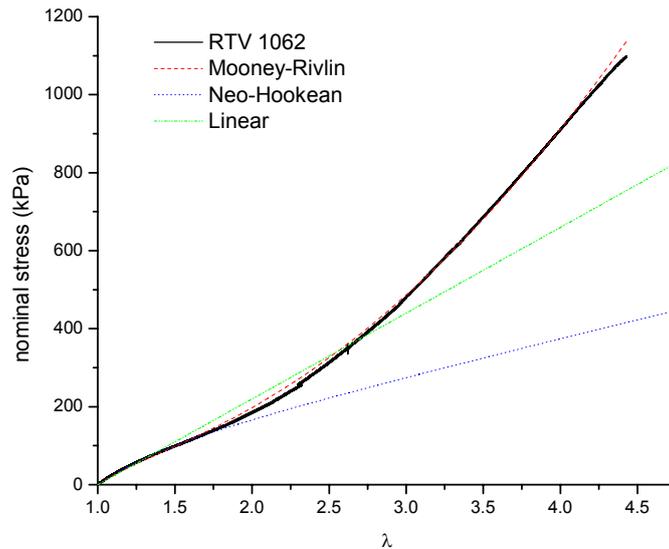


Figure II-3 - Traction uniaxiale de l'élastomère RTV 1062 et les ajustements linéaire et non-linéaires (néo-Hookeen et Mooney-Rivlin)

L'ajustement de la courbe expérimentale de traction 1D d'un cylindre d'élastomère pur aboutit aux modules suivants :

- Pour le modèle Hookéen, $E=220\text{kPa}$
- Le module de cisaillement μ , paramètre du modèle néo-hookéen, vaut 95kPa .
- Les paramètres de Mooney-Rivlin sont :
 - $C_{10}=13680\text{ Pa}$
 - $C_{01}=39000\text{ Pa}$
 - $C_{20}=C_{02}=0\text{ Pa}$
 - $C_{11}=9720\text{ Pa}$
 Les valeurs $C_1=55\text{kPa}$, $C_2=10\text{kPa}$ conduisent d'où une densité de nœuds de $\nu_{\text{phys}}=2,2 \cdot 10^{-3}$.

Pour le polymère RTV141 (Figure II-4), l'ajustement de la courbe expérimentale de traction conduit aux modules suivants :

- Pour le modèle Hookéen, $E=700\text{kPa}$
- Le module de cisaillement μ , paramètre du modèle néo-hookéen, vaut 230kPa .
- Les paramètres de Mooney-Rivlin sont :
 - $C_{10}=34475\text{ Pa}$
 - $C_{01}=95662\text{ Pa}$
 - $C_{20}=C_{02}=0\text{ Pa}$
 - $C_{11}=21704\text{ Pa}$
 soit un $\nu_{\text{phys}}=5,6 \cdot 10^{-4}$

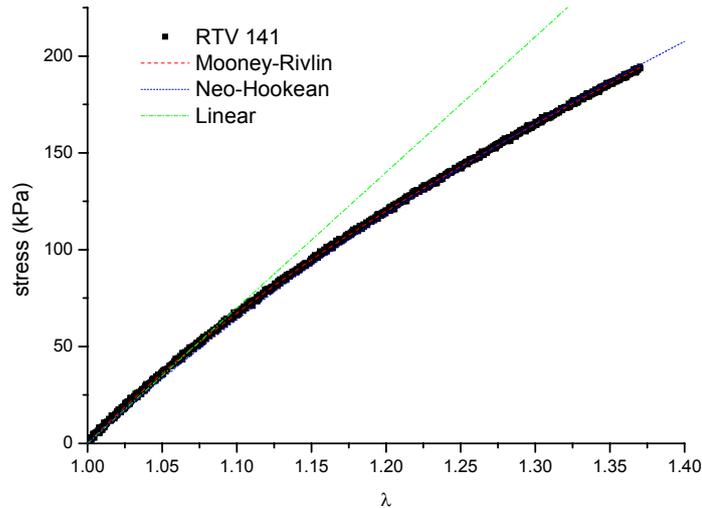


Figure II-4- Traction uniaxiale de l'élastomère RTV 141 et les ajustements linéaire et non-linéaires (néo-Hookeen et Mooney-Rivlin)

ii. Caractérisation - Module de Poisson

Pour en revenir à l'élastomère à la base de la présente étude (RTV1062), son module de Poisson a été déterminé numériquement et vérifié expérimentalement. Numériquement, des simulations par éléments finis d'un système macroscopique à deux sphères noyées dans de l'élastomère ont été entreprises (cf. paragraphe b) page 119), et ce pour différents modules de Poisson ; la comparaison aux courbes expérimentales donne le meilleur accord pour $\nu=0,493$ (Figure II-5).

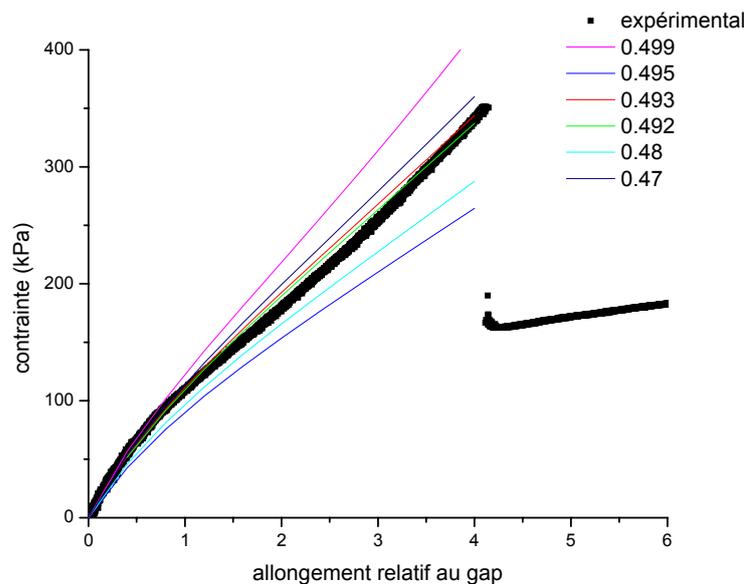


Figure II-5 - Détermination numérique du coefficient de Poisson de l'élastomère RTV1062

Pour déterminer expérimentalement le module de Poisson, il va s'agir de mesurer la variation de volume du polymère soumis à déformation. Le dispositif expérimental est le suivant : un cylindre d'élastomère, d'une géométrie bien définie ($l=50\text{mm}$ $d=7\text{mm}$), est étiré dans un bocal clos, rempli d'eau distillée. Fidèle à notre « culture magnétique », un procédé original a été mis au point : un des mors de l'éprouvette est fixé à l'enceinte, tandis qu'à l'autre extrémité, un petit disque de fer sera plaqué au fond du bocal par l'intermédiaire d'un aimant au néodyme. Un capillaire permet la mesure de la variation du volume d'eau lorsque l'élastomère est allongé.

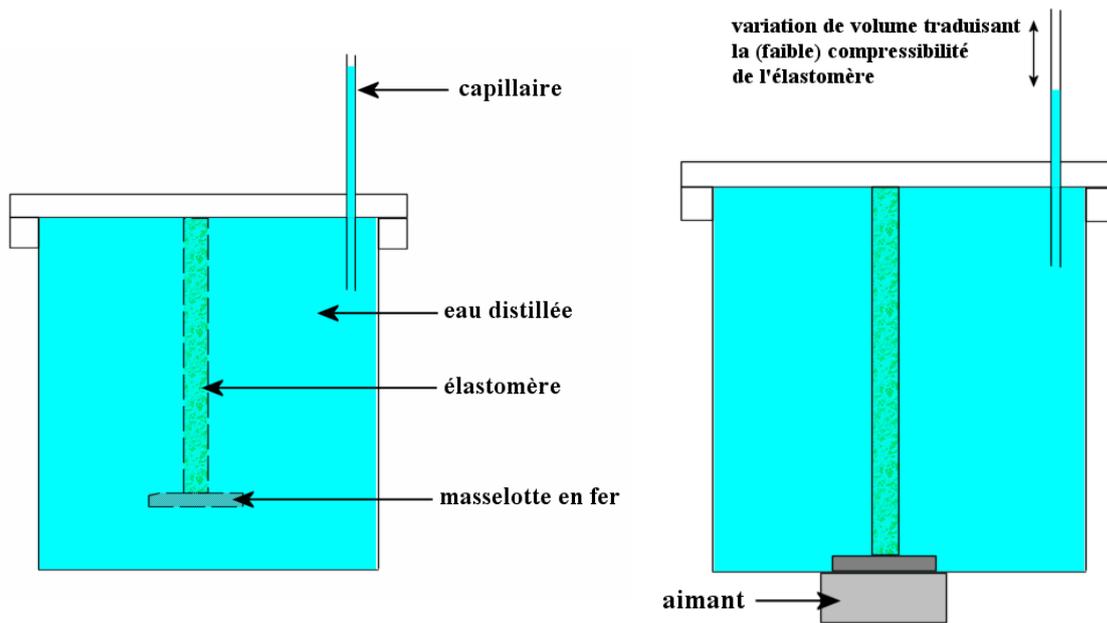


Figure II-6 - Dispositif expérimental mesurant le coefficient de l'élastomère. L'échantillon est plongé dans un liquide et étiré grâce à un aimant. La variation de volume est mesurée grâce à un capillaire.

La variation de volume est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V} &= \frac{dx}{x} + \frac{dy}{y} + \frac{dz}{z} \\ &= \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad (1.53)$$

Or l'échantillon présente une symétrie cylindrique, et est étiré dans la direction de sa longueur. Par conséquent,

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} = -\frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}} \quad (1.54)$$

en combinant (1.53) et (1.54) :

$$\frac{dV}{V} = \varepsilon_{11}(1 - 2\nu) \quad (1.55)$$

soit :

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{dV}{\varepsilon_{11}V} \right) \quad (1.56)$$

On mesure $\nu_{\text{RTV1062}}=0,495 \pm 0,004$.

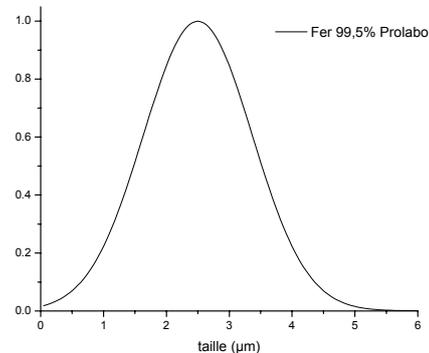
L'estimation numérique étant plus précise, il sera conservé par la suite $\nu=0,493$ comme module de Poisson de l'élastomère RTV1062.

b) Charges

Les charges se doivent d'être magnétiques, d'une taille de l'ordre du micron. Si de plus grosses particules sont employées, des problèmes de fissuration [1] et de sédimentation apparaissent tandis que le nombre de chaînes diminue : le bilan sur le plan magnétique est nul puisque la force magnétique croîtra comme le carré du rayon des charges (si elles sont en contact) mais le nombre de chaînes diminuera comme $1/a^2$. A l'inverse, des particules trop petites rendent difficile la création d'une bonne structuration. Pour faciliter les modélisations, leur morphologie devra être sphérique et peu polydisperse. Le choix des particules s'est fixé sur du fer Prolabo Normapur à haute pureté (99,5%), dont la taille moyenne est $2,5\mu\text{m}$, l'aimantation de saturation de 1800 kA/m et la perméabilité relative proche de 1000 [2]. Pour des applications bien particulières, d'autres particules seront utilisées : du nickel Prolabo Normapur (pureté de 99,5%, taille inférieure à $10\mu\text{m}$) servira aux essais de conductivité, du fer HQ BASH (fer ex-carbonyle, taille de $1,5\mu\text{m}$, perméabilité relative de 250, obtenu par décomposition du fer pentacarbonyle [3]) et des particules de latex magnétique (taille de 818nm , $\mu_r=5$) pour la création de bandes magnétiques périodiques.

	Fe %	Impuretés non solubles
Fer 99,5	99,5	0,1

a. Caractéristiques du fer 99,5



b. distribution de taille des particules

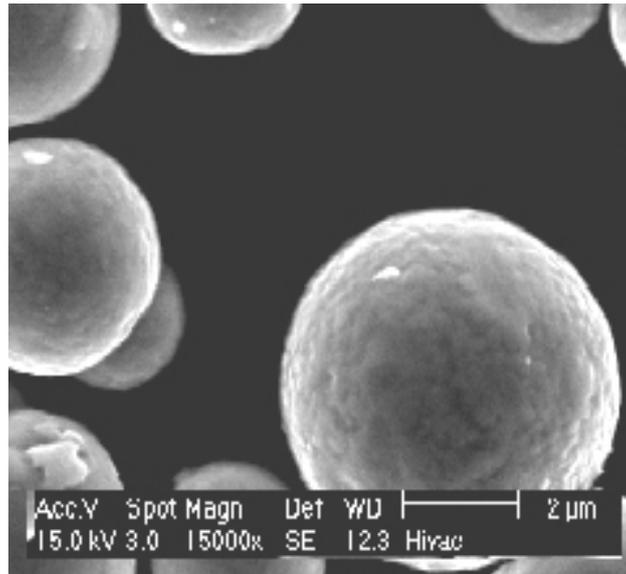
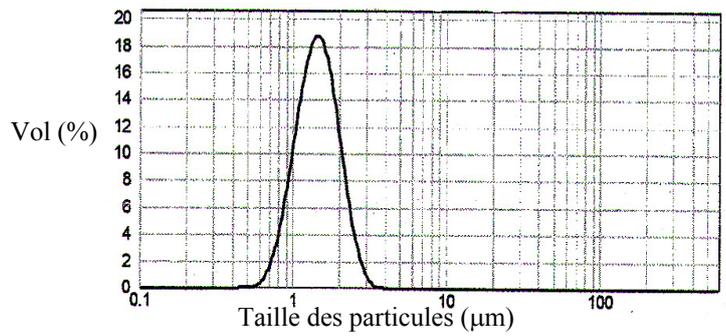


Figure II-7 - Les particules de fer Prolabo 99,5% observées en MEB

	Fe %	C %	N %	O %
Fer HQ	97	1	1	1



a. Caractéristiques du fer HQ

b. distribution de taille des particules

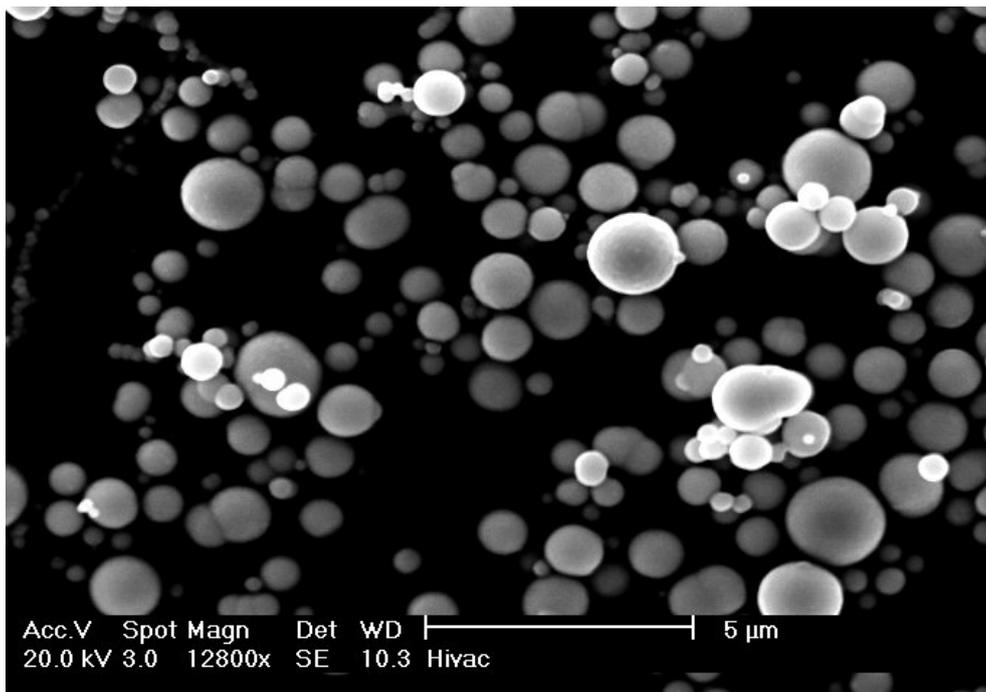


Figure II-8 - Les particules de fer HQ BASH observées en MEB

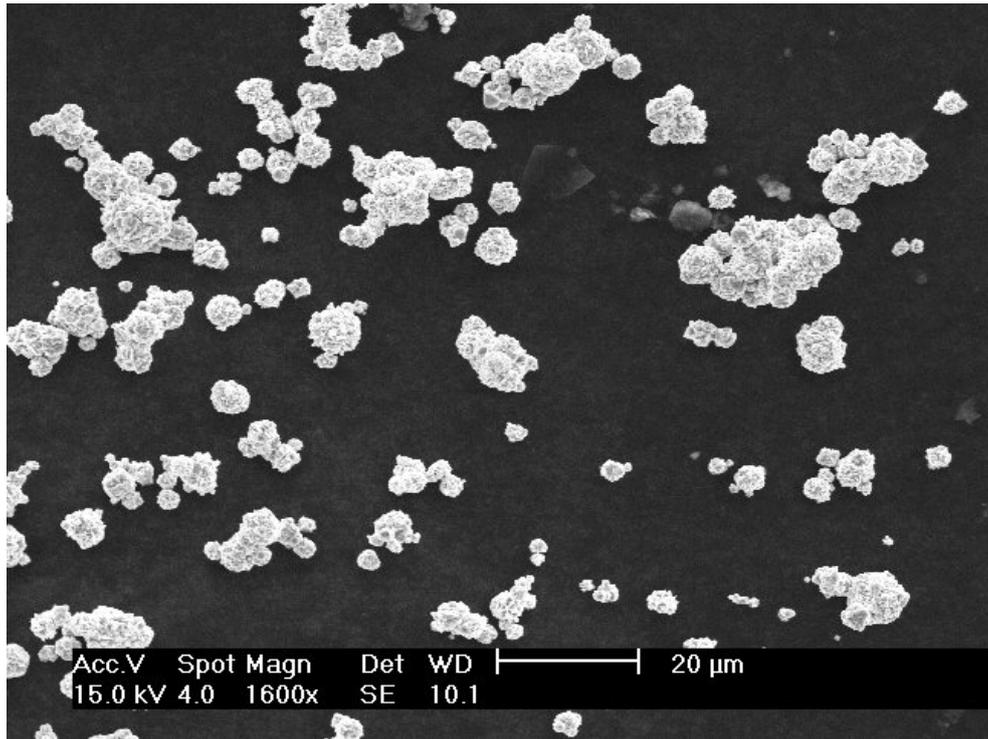


Figure II-9 - Les particules de Nickel Prolabo (MEB), assez agrégées.

2. Elaboration du composite isotrope

a) Préparation du mélange fer+polymère

L'élaboration du composite isotrope suit un protocole qui vise à disperser au mieux les particules dans la matrice, tout en cassant un maximum d'agglomérats. Dans toute la suite de l'étude, les particules retenues sont du fer Prolabo à 99,5% de pureté, de façon à faciliter les traitements chimiques des charges. La matrice est un élastomère silicone réticulant à température ambiante. Rhodia commercialise le RTV1062S, qui présente de bonnes propriétés mécaniques. L'élastomère RTV141 verra sa bonne coulabilité mise à profit pour les plus forts taux de charges ; sa réticulation est assurée par un chauffage à 70° via une résistance chauffante branchée sur un autotransformateur 0-240V. La résistance chauffante, une Acim Jouanin RCF 200W, est formable à froid et a été modelée pour chauffer de façon homogène l'échantillon.

La première étape consiste en un traitement des particules qui vise soit à greffer les particules d'un agent promouvant l'adhésion, soit à dégraisser les charges (prétraitement). Les particules sont alors dispersées dans la matrice à l'aide d'un mortier, à hauteur de 10% en volume. Le mélange est ensuite cisailé une heure à l'aide d'un « turax » pour casser un maximum d'agglomérats. Un catalyseur est ajouté au mélange pour amorcer la réticulation de l'élastomère, et le tout est dégazé sous vide durant 10 minutes. Cette dernière étape est d'importance car l'emprisonnement de petites bulles d'air dans l'élastomère nuit clairement aux propriétés mécaniques de l'ensemble. Enfin, le mélange RTV + charges est versé dans un moule en plexiglas. Pour se prémunir de tout collage intempestif entre l'échantillon et le

moule, le plexiglas est recouvert d'un agent anti-adhésif aux silicones, thermorésistant (Brenntag Sil-Vert, utilisable entre -40 et $+204^{\circ}\text{C}$). Les mors, quant à eux, sont en dural et recouvert d'un primaire adhésif (primaire 4094 A fournit par Rhodia Silicones) : il suffit d'en déposer un fin film liquide sur la zone à traiter et de laisser sécher 30 minutes avant de mouler le polymère.

Afin de s'affranchir de toute sédimentation, le système est mis en rotation durant la réticulation de l'élastomère. L'échantillon est démoulable le lendemain, et les essais mécaniques réalisés au bout d'une semaine, le temps que le polymère atteigne ses propriétés mécaniques finales.

b) Taux de charge

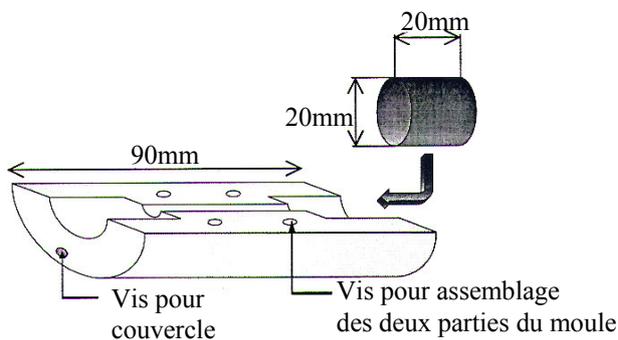
La fraction volumique ou taux de charges est le rapport du volume des charges sur le volume total du mélange :

$$\phi = \frac{V_{particules}}{V_{matrice} + V_{particules}}$$

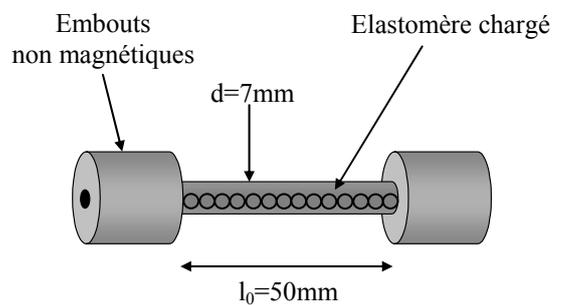
La viscosité initiale de l'élastomère RTV 1062S est assez élevée : 45 Pa.s. Il n'a pas été possible tel que d'y incorporer plus de 10% de particules en volume sans perdre la coulabilité du mélange. Pour atteindre des fractions volumiques plus élevées, il a été nécessaire d'y adjoindre une huile silicone ; Rhodia en commercialise une (référéncée 47V20) peu visqueuse (20mPa.s) et parfaitement compatible avec les élastomères silicones. Une très grande quantité d'huile a du être ajoutée à l'élastomère pour atteindre $\phi=30\%$: près de 60% en volume ! Les propriétés mécaniques du composite, qui est nettement plus mou, ne sont pas dégradées.

c) Géométrie du moule

Les éprouvettes de traction en quasistatique sont des cylindres présentant un diamètre de 7mm pour une longueur de 50mm. Le rapport l_0/d est de 7 et est suffisamment élevé pour que l'on puisse négliger la variation de section au cours de l'élongation.



a. coupe du moule en plexiglass



b. éprouvette

Figure II-10 - Le moule utilisé pour élaborer des composites testés en traction quasistatique est en plexiglas (a). L'éprouvette a la forme d'un long et mince cylindre (b)

d) Détermination de la vitesse de rotation du moule

Avant réticulation, le prépolymère est assimilable à un fluide visqueux. Un bilan des forces permet de calculer la vitesse de rotation du moule empêchant la sédimentation.

Les forces en présence sont le poids des particules (de rayon a), la poussée d'Archimède et la force de frottement visqueux de Stokes.

La loi fondamentale de la dynamique donne :

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_{fer} - \rho_{poly}) g - 6\pi\eta av \quad (1.57)$$

Les particules atteignant leur vitesse limite, la vitesse de sédimentation est :

$$v_{séd} = \frac{2a^2 g (\rho_{fer} - \rho_{poly})}{9\eta} \quad (1.58)$$

En prenant $\rho_{fer}=7,9.10^3 \text{kg/m}^3$, $\rho_{poly}=1,1.10^3 \text{kg/m}^3$, $\eta_{RTV1062}=45 \text{Pa.s}$, $a=2.10^{-6} \text{m}$, la vitesse de sédimentation vaut :

$$\begin{aligned} \text{RTV1062: } v_{séd} &= 1,3 \text{ nm.s}^{-1} \\ \text{RTV141: } v_{séd} &= 11,6 \text{ nm.s}^{-1} \end{aligned} \quad (1.59)$$

L'écoulement est à petit nombre de Reynolds ($Re = \frac{2a\rho v}{\eta}$), dont l'ordre de grandeur est

10^{-12} . Les termes inertiels sont négligeables devant les termes visqueux.

Les vitesses de sédimentations trouvées en (1.59) conduisent à des déplacements sur une distance égale au rayon des particules en quelques minutes. La vitesse de rotation choisie de 2 tours par seconde est largement suffisante, y compris pour les agrégats (qui sédimentent plus vite). Sur une période, le déplacement moyen des particules sera nul. Reste à s'assurer que la force centrifuge ne conduit pas à une migration des particules :

$$v_{cent} = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_{fer} - \rho_{poly}) \omega^2 r}{6\pi\eta a} \quad (1.60)$$

En considérant des particules positionnées en pourtour du moule ($r=3,5 \text{mm}$), l'ordre de grandeur de cette vitesse de sédimentation est de 10^{-11}m/s en début de réticulation. Cette valeur est faible, mais les particules sont continûment projetées vers le pourtour du moule. C'est sans tenir compte de la prise de viscosité du polymère. Une borne supérieure du déplacement des particules avant que l'échantillonne réticule peut être obtenue en prenant une viscosité constante $\eta=45 \text{Pa.s}$; au bout de 2 heures, le polymère est durci et les particules ne se seront déplacées que de $0,5 \mu\text{m}$. Pour l'élastomère RTV 141, la viscosité initiale est bien plus faible, mais il réticule en quelques dizaines de minutes à 70°C .

3. Elaboration du composite magnétorhéologique

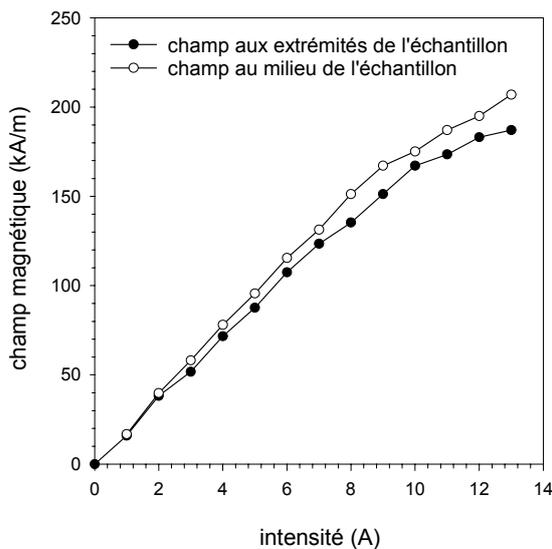
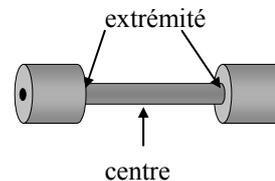
a) Protocole expérimental

L'élaboration d'un matériau composite structuré consiste en la création d'une structure type colonne de particules magnétiques la plus parfaite possible au sein de l'élastomère.

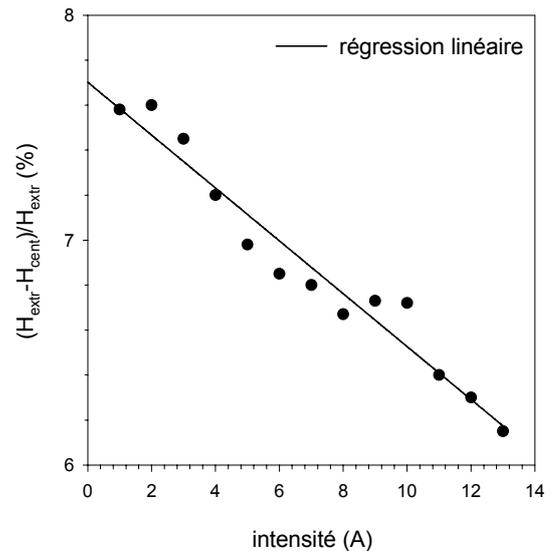
La première étape consiste dans le traitement de surface des particules et leur dispersion dans le prépolymère. Cette étape est tout à fait identique à celle décrite lors de l'élaboration du composite isotrope. Vient ensuite la structuration, au cours de laquelle les particules s'aligneront en chaînes sous l'effet du champ.

Pour ce faire, une fois le catalyseur ajouté, le mélange dégazé et moulé, le moule est fixé par deux attaches coniques entre deux électroaimants capables de générer un champ de 200kA/m. Les relevés effectués au Gaussmètre indiquent un champ pratiquement constant radialement et longitudinalement au niveau de l'échantillon.

L'intensité du champ a été relevée aux extrémités de l'échantillon et en son centre (Figure II-11).



a. intensité du champ



b. différence de champ à l'extrémité et au centre de l'échantillon

Figure II-11 - Caractéristiques de l'électroaimant

L'électroaimant est relié à une alimentation de puissance (Convergie ASF2000, 150V 20A) pilotée par ordinateur via une carte Labview. Grâce à des attaches coniques collées à l'électroaimant, le moule peut être mis en rotation pour éviter toute sédimentation.

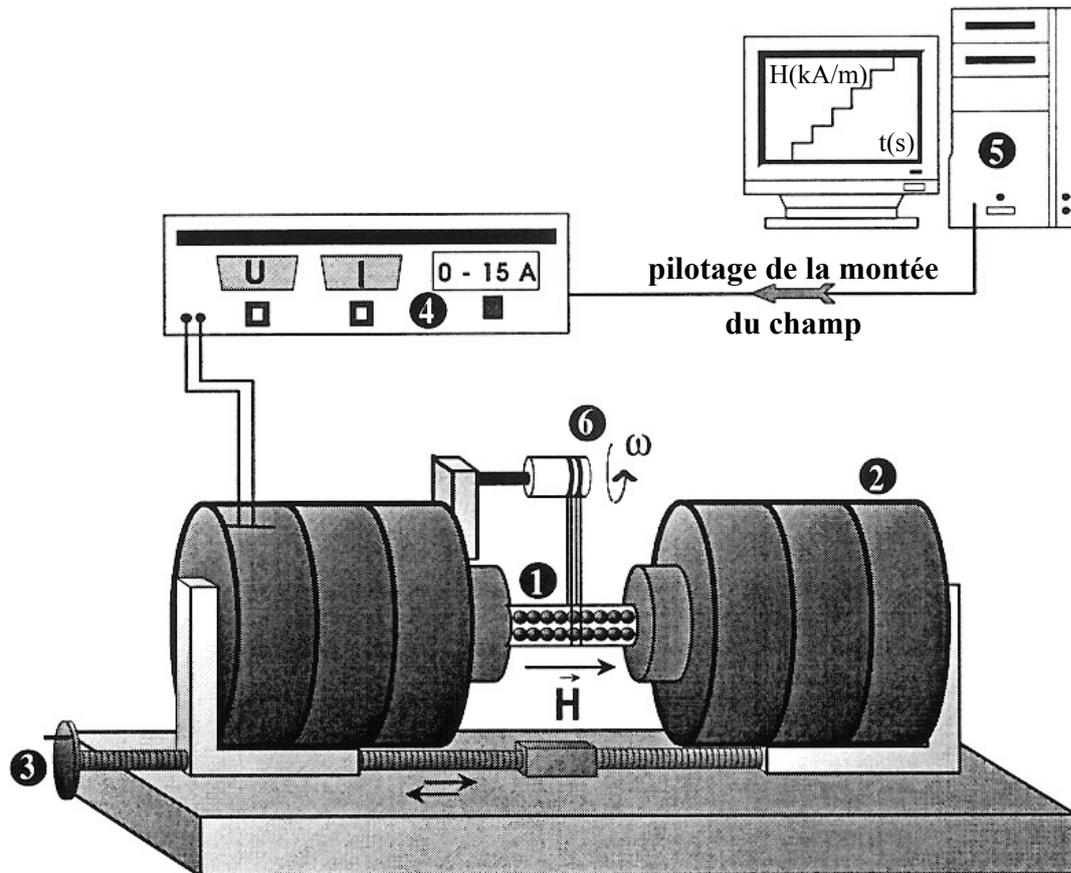


Figure II-12 - L'électroaimant utilisé pour la structuration peut générer un champ uniforme dépassant les 200kA/m. Le composite en structuration est dans son moule (1), en rotation (6), placé sous un champ intense (2). La montée du champ (4) est pilotée par ordinateur (5).

Un protocole de structuration bien précis a été mis au point, visant premièrement à favoriser la création de chaînes sans pour autant agréger les particules, et deuxièmement à conserver les structures formées [4]. Pour ce faire, le champ est augmenté selon des pentes bien définies, et le moule, mis en rotation à 2 tours par seconde, crée une petite agitation au niveau des particules qui facilite la structuration. Le champ est augmenté de la façon suivante :

1. Le champ passe progressivement de 0 à 143kA/m en 10 minutes. Le moule est en rotation à 2 tours par seconde. L'agitation subie par l'échantillon associée à la lente montée du champ provoque une structuration hors équilibre des particules.
2. L'intensité du champ magnétique croît ensuite alors 5 fois plus vite : les 200kA/m sont atteints en 7 secondes.
3. La rotation du moule est stoppée, tandis que le champ de 200kA/m fige la structuration. Cette étape dure 5 minutes.
4. La structure souhaitée a été réalisée ; il s'agit désormais de la conserver en attendant que la réticulation s'achève. Durant une heure, un champ de 143kA/m est appliqué ; le moule ne tourne plus qu'à un tour par minute pour empêcher la sédimentation.
5. Le champ est encore baissé jusqu'à atteindre 80kA/m, durant 3 heures, temps mis par l'échantillon pour être presque totalement durci.

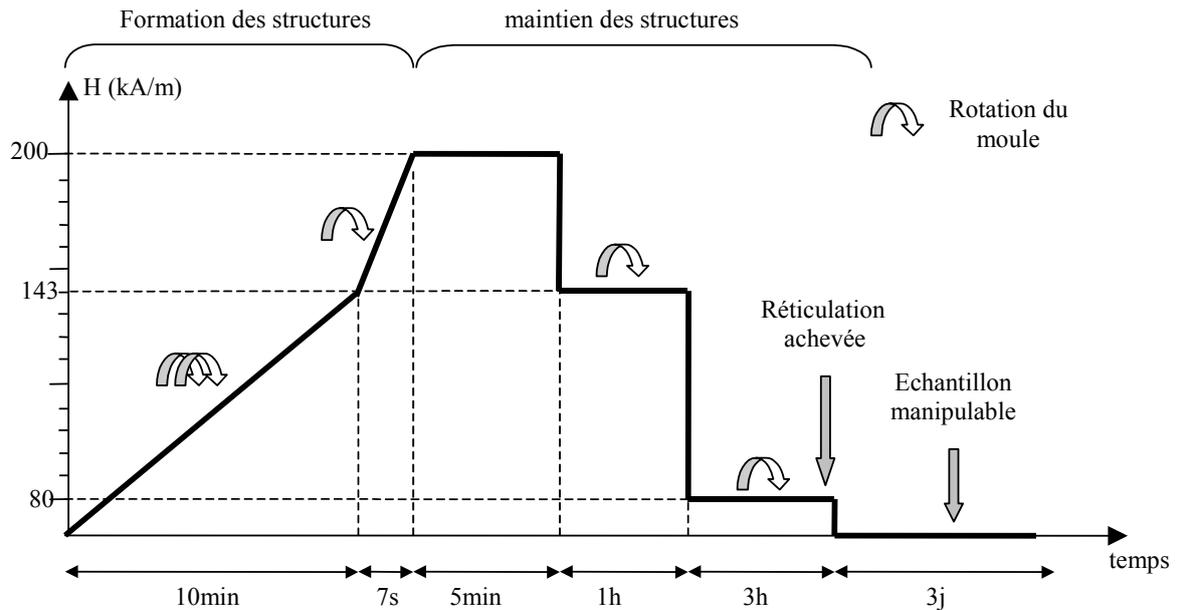


Figure II-13 - Le protocole de montée du champ conditionne pour partie la qualité de la structure obtenue. Durant les 15 premières minutes, il va s'agir de structures les particules en chaînes, puis après de maintenir les chaînes en attendant que la matrice ait fini de réticuler.

Néanmoins, la structure ainsi formée n'est pas parfaite : les colonnes ne sont pas réparties uniformément dans la matrice, ne vont pas d'un bout à l'autre de l'échantillon...

b) Observation

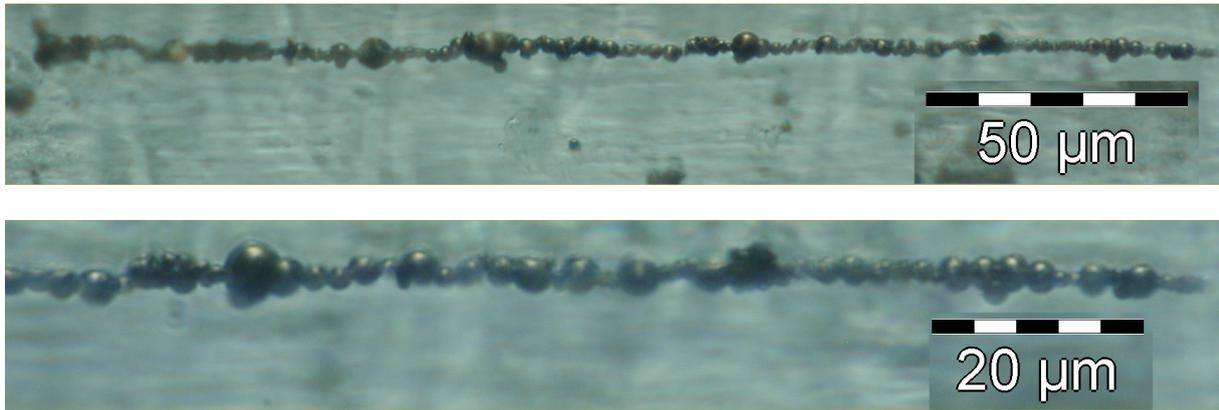
L'observation des structures formées dans l'élastomère n'est pas chose aisée, notamment à cause de la difficulté à réaliser des coupes planes et fines du caoutchouc. Deux types d'observations ont été réalisés :

1. Une observation sur un élastomère transparent faiblement chargé (2%) à l'aide d'un microscope optique à réflexion
2. Une observation en microscopie optique et électronique d'une coupe fine d'un élastomère chargé à 10%

Les observations en microscopie optique ont été réalisées sur un Olympus IX70 ; ce microscope dispose d'un mode transmission et réflexion inversée. Les grossissements possibles vont du x10 au x150. Un logiciel d'acquisition et de traitement d'image AnalySIS peut prendre des clichés N&B à partir d'une caméra ou couleurs en haute résolution à l'aide d'un appareil photo numérique pilotable Olympus C3030 3,2Mpixels.

i. Observation en microscopie optique à réflexion

Le microscope optique en réflexion permet des observations de surface d'objets ; le microscope utilisé, un Olympus IX70, dispose d'une large gamme de grossissements. Un appareil photo numérique haute résolution garantit des clichés de haute qualité.



Aux faibles fractions volumiques (2%), de belles chaînes sont visibles ; peu de défauts sont apparents. Cette technique d'observation n'est possible qu'aux faibles chargements, sur un élastomère transparent.

ii. Observation de coupes

L'observation en microscopie optique en transmission d'un caoutchouc opaque comme le RTV 1062 nécessite la réalisation de couches très fines. Le caoutchouc est très mou : le couper tel quel ne donnerait que des coupes très aléatoires et peu planes. Il est nécessaire de durcir le composite à l'azote liquide, et de le couper à très basse température. Le centre commun de microscopie dispose d'un ultracryomicrotome, parfait pour le cas présent, mais l'épaisseur maximale d'une coupe est inférieure à la taille des particules ! Un dispositif hybride a été employé : l'échantillon est découpé à -40° en tranches de 5 à 50 µm d'épaisseur. L'observation en microscopie optique à transmission a été effectuée avec un microscope Olympus relié à une caméra et à un logiciel. On remarque des agrégats colonnaires formés de plusieurs épaisseurs de particules (Figure II-14). La zone la plus fine a pu être observée en microscopie électronique et la zone séparant les particules grossie.

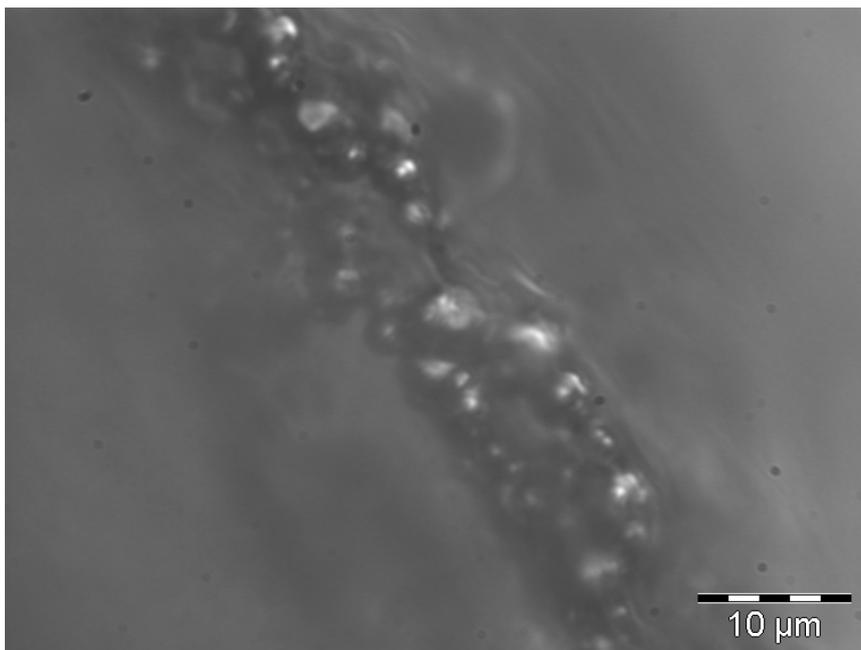


Figure II-14 - Coupe du composite structuré ($\phi=10\%$) observé en microscopie optique

II. Traitement de surface

Le composite structuré est un mélange de particules qui sont organisées en chaînes sous l'effet d'un champ magnétique. L'obtention d'une bonne structure est conditionnée par la qualité de la dispersion initiale : des agrégats ou une mauvaise homogénéisation de la suspension vont sans nul doute conduire à des défauts dans les chaînes. D'autre part, les chaînes de particules ne jouent véritablement leur rôle de pseudo-fibres (avec ou sans champ) que si la sollicitation ne détruit pas les chaînes, c'est à dire si l'adhésion entre les charges et le polymère est forte. L'optimisation va se faire par le biais d'un traitement de surface des particules qui va d'une part faciliter la dispersion, d'autre part proposer des fonctions actives vis-à-vis du polymère à la surface des particules [5,6].

Ce traitement de surface consiste à recouvrir (greffer) les particules avec un agent couplant doté de groupes fonctionnels comme l'amine et l'hydroxysilane. L'analyse qui sera développée porte sur deux systèmes : un premier, constitué par des plaques de fer, de mise en œuvre simple servira à la mise au point du greffage ; puis les particules à la base du composite. Plaques et poudres sont toutes deux fournies par Prolabo, leur pureté en fer est de 99,5%.

Il va alors s'agir dans un premier temps de déterminer l'état de surface des plaques et particules, puis de quantifier la qualité du greffage du point de vue physico-chimique. Mais l'étude des surfaces et interfaces est un peu à l'image de ses techniques d'investigation : complexe. Déduire à partir des concentrations des éléments présents en surface la bonne adhérence des charges au polymère est délicat. Un essai mécanique simple a alors été mis au point : un arrachement. La mesure de la force d'arrachement sera couplée avec des analyses de surface pour faciliter les interprétations.

1. La surface du fer

La réussite d'un traitement de surface est très dépendante de l'état des surfaces à traiter : l'adsorption de composés organiques est fortement liée à la nature des oxydes de l'extrême surface du fer, à leur propriétés chimiques et leur composition relative [7]. L'investigation se fera par le biais d'une analyse de la surface du matériau, d'abord sur plaques puis sur poudres.

a) Préparation des surfaces

Les plaques et poudres sont soumises à un prétraitement mécanique et chimique afin de travailler sur des surfaces reproductibles : les surfaces seront dégraissées, décapées et lavées ; un oxyde naissant se forme alors à la surface, en milieu aqueux (pour l'interaction avec l'agent couplant).

i. Prétraitement mécanique

Sur plaques, ce processus est très classique : la surface est polie par des disques au carbure de silicium, de grade de plus en plus fin (jusqu'au grade 4000), avant de passer au lavage chimique. Les poudres, quant à elles, ne peuvent bien entendu pas être abrasées de cette façon et seront lavées par sonification.

ii. Prétraitement chimique

Le prétraitement chimique est une étape de nettoyage des surfaces par différents solvants. Le pH de la solution traitante peut être neutre ou acide, selon la réactivité souhaitée des surfaces.

- *pH neutre*

Les particules sont nettoyées chimiquement au trichloréthylène (2 fois 7mn) puis au méthanol (2 fois 10mn) en utilisant un sonificateur 20kHz Branson B30 avec une sonde à base titane de 2cm de diamètre. La puissance des ondes mécaniques du sonificateur permet d'enlever de la surface une partie des oxydes et les additifs industriels stabilisant ces particules [8]. Les plaques sont lavées à l'aide des mêmes solvants mais en cuve à ultrason classique. Les poudres et les plaques ainsi traitées sont ensuite lavées 3 fois à l'eau distillée puis à l'éthanol avant d'être séchées plusieurs heures sous vide.

- *pH acide*

Prétraitement acide (pH3) : les plaques sont nettoyées avec la méthode indiquée ci-dessus, puis placées dans une cuve à ultrason et attaquées par une solution d'acide acétique pH3 durant 1h30. Elles sont ensuite lavées à l'eau distillée et au méthanol avant d'être séchées sous vide. Les particules sont traitées de la même manière en utilisant le sonificateur B30 de manière à ce qu'elles soient dispersées dans le liquide durant le traitement acide, ce qui favorise l'homogénéité de la surface obtenue.

Pour l'attaque acide par HCl 20% la technique est la même, l'attaque cependant se limite à 10 minutes, sans sonifier.

Ce type de traitement est connu pour permettre la formation d'oxydes naissants (sur 3nm) sur les plaques et poudres, exposées à l'air et à l'eau. Ici, les groupes hydroxyles (-OH) actifs des oxyhydroxydes (FeOOH) seront les sites d'adsorption de nos molécules greffantes.

b) Techniques d'investigation

L'analyse des surfaces fait appel à des instruments spécifiques. Seront ici utilisés : XPS, ToF-SIMS, et infra-rouge, dont les caractéristiques sont les suivantes :

i. XPS

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) est la technique par excellence d'analyse des extrêmes surfaces (c'est-à-dire les premiers nanomètres au-delà de la surface à proprement parler), qui permet d'obtenir sa composition chimique (pourcentage atomique, type de liaisons) sur une profondeur d'environ 10nm. L'appareil employé, un RiberMac 2, bombarde la surface à analyser avec des photons d'énergie 1486,6eV (Al K α : $\lambda=7.10^{-10}$ m), qui ionisent les atomes ; des électrons sont donc éjectés. L'énergie cinétique de ces électrons est mesurée, et l'énergie de liaison détectée par l'XPS est $E_b=1486,6-E_c$. Le spectre est constitué d'un certain nombre de pics, dont l'énergie est associée à un type d'atomes. Plus précisément, ces pics peuvent présenter un petit décalage, caractéristique du type de liaison et de l'élément auquel cet atome est lié.

D'un point de vue pratique, l'analyse se passe sous ultravide (moins de 10^{-6} Pa). Cette dernière se déroule en deux grandes étapes : l'acquisition d'un spectre large (donne une vue

d'ensemble de l'état de la surface), puis plusieurs spectres à haute résolution (fenêtres centrées sur les pics des atomes d'intérêt) pour déterminer le type des liaisons.

Au final, l'XPS nous renseigne sur la composition exacte de la surface des particules de départ (via l'analyse de plaques ou poudres non traitées) et des particules greffées. L'aire des pics, pondérée par un facteur de sensibilité atomique [9], donne les concentrations des éléments présents en surface.

ii. ToF-SIMS

Le ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) est un spectromètre de masse qui analyse les deux premières couches atomiques de la surface d'un matériau (avec une sensibilité de 100% pour la première, 30% pour la seconde couche). La surface est bombardée par des ions primaires, éjectant des particules et émettant des photons. Ce spectromètre détecte les ions secondaires et mesure le temps qu'ils mettent pour arriver au détecteur, le top de départ étant donné par les impulsions très courtes (1ns) des ions primaires envoyés sur la surface. Le temps de vol mesuré ne dépend que de la masse, une calibration donne accès aux constituants de l'extrême surface. A l'inverse de l'XPS, cette technique n'est pas quantitative, seule des comparaisons qualitatives peuvent être faites entre les différents constituants détectés, mais sa sensibilité est très grande. Ces deux derniers instruments ont été mis à notre disposition par le CEMEF (Ecole des Mines de Paris) et pilotés par R. Combarieu.

iii. Infrarouge

La spectrométrie infrarouge effectue une analyse dans le volume d'un matériau (polymère...). L'appareil est un Perkin-Elmer qui sera utilisé :

- en transmission (FTIR, pour analyser le polymère liquide déposé en un fin film sur des supports en KBr)
- en réflexion-absorption (RAIR) pour les plaques, grâce à un jeu de miroirs. L'angle d'incidence est de 28° lorsqu'il s'agit d'analyser des couches épaisses, et 70° pour les couches minces.
- en réflexion diffuse (RDIR) pour les poudres.

En préalable aux mesures, ces adaptateurs sont ajustés de sorte que l'énergie recueillie par le détecteur soit maximisée. Typiquement, une analyse consiste à balayer la plage 400-4000 cm^{-1} au minimum 64 fois. Ce nombre de balayages est suffisant pour obtenir un rapport signal/bruit convenable, une bonne détection des « petits pics », et une durée d'analyse acceptable (quelques dizaines de minutes). La première étape de l'analyse est d'acquérir un « background ». Dans ce but, une plaque de fer simplement prétraitée sert de « blanc » : son spectre sera systématiquement retranché à ceux des échantillons. Les échantillons sont alors analysés tour à tour.

c) Analyse de surface

Les surfaces prétraitées (en milieu neutre ou acide) sont analysées par spectrométrie de photoélectrons X (XPS). En fait, l'état de surface qui sera analysé ne correspond pas tout à fait à la surface de greffage car les échantillons sont analysés après 24 heures (le temps que l'ultravide s'établisse –pouvant par là même désorber certains composés présents en surface du fer–) et l'oxyde naissant évolue dans le temps.

Intéressons nous aux oxydes présents à la surface des échantillons ; le spectre XPS de l'oxygène de plaques et de poudres prétraitées va nous renseigner sur leur nature : selon l'élément auquel l'oxygène est lié, l'énergie de liaison du pic est plus ou moins décalée. La contribution totale du spectre de l'oxygène est la superposition des pics des oxygènes liés aux divers éléments présents en surface. Il va donc s'agir de déconvoluer les pics, par des ajustements Gaussiens-Lorentziens (les pics sont à 80% gaussiens, 20% lorentziens, ce qui convient pour la source employée par l'XPS) ; l'emplacement des pics est comparé via la littérature, qui donne les énergies auxquelles sortent les liaisons des différents éléments qui nous intéressent avec l'oxygène.

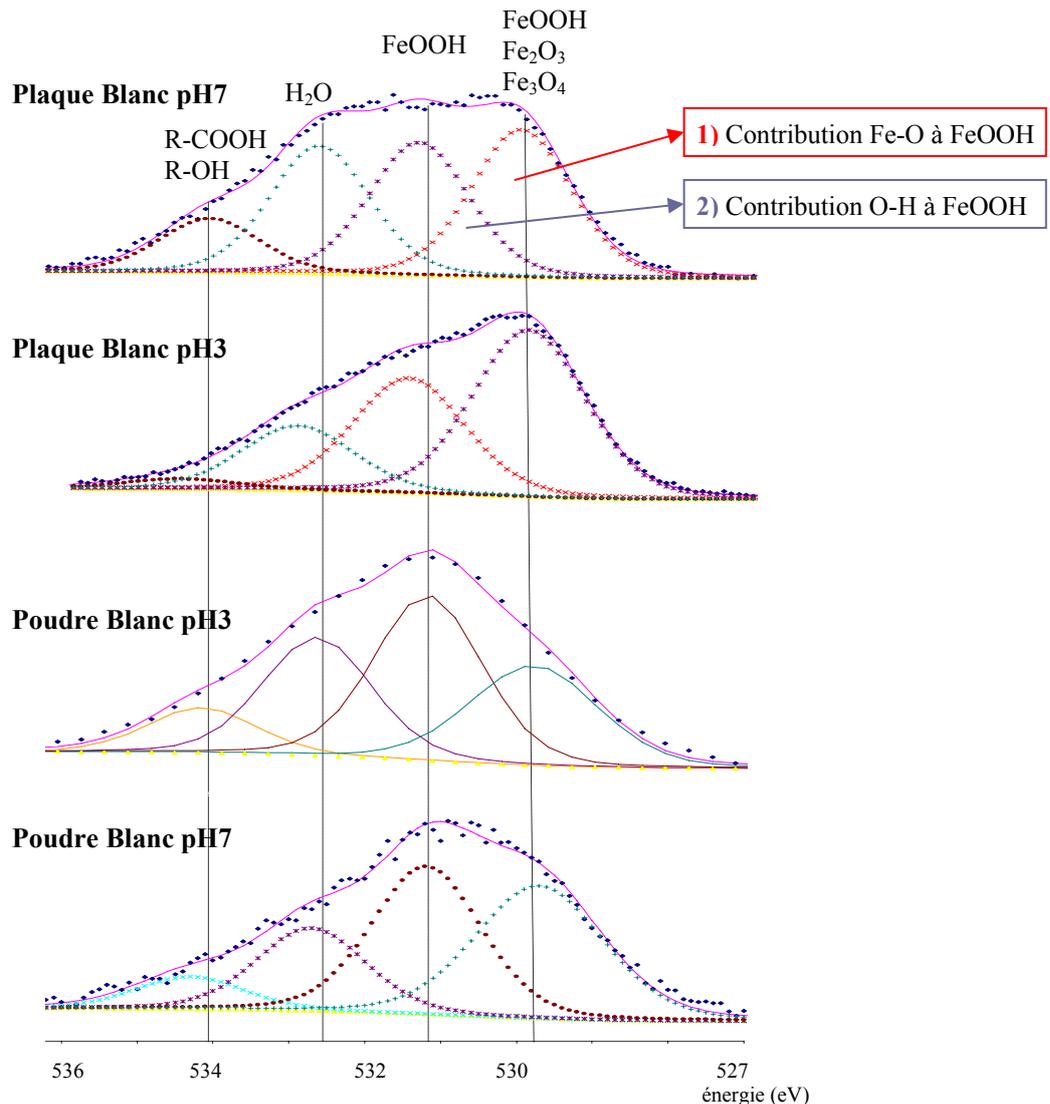


Figure II-15 - Spectre XPS de l'oxygène, de plaques et poudres prétraitées pH neutre et acide

Le spectre de l'oxygène reporté Figure II-15 laisse entrevoir quatre pics. Celui de plus basse énergie (à 530eV, référencé **1**) correspond aux liaisons Fe-O et comprend les contributions des oxydes FeOOH, Fe₂O₃... A 531eV, l'important pic **(2)** correspond aux liaisons O-H de FeOOH. Enfin, les deux autres pics révèlent des pollutions (eau à 532eV, malgré le dégazage, et à 534eV une pollution organique et gazeuse). Dorés et déjà, deux régimes se distinguent :

- A pH7, l'intensité des deux premiers pics est similaire sur les plaques et les poudres, l'oxyde majoritaire est FeOOH.
- A pH3 (acide acétique) le pic **1** est prédominant pour les plaques par rapport au **2** (FeOOH): l'oxydation se dirige plutôt vers Fe₂O₃, alors que Fe(OH)_n est majoritaire sur les poudres. Cette dissemblance entre plaques et poudres peut venir de leur préparation (sonification, séchage...) différente.

La surface est donc constituée de fer recouvert d'une fine couche d'oxydes (à l'échelle nanométrique dans la mesure où le pic du fer est toujours visible). Mais si la nature des oxydes est similaire entre plaques et poudres à pH neutre, l'évolution de l'état de surface est légèrement différente en milieu acide, où l'on forme plutôt Fe₂O₃ sur les plaques.

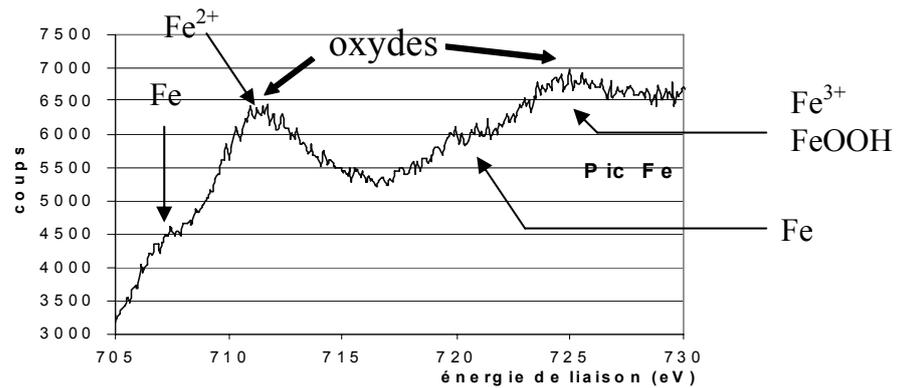


Figure II-16 - Pic XPS du fer, poudre 99,5 pH neutre

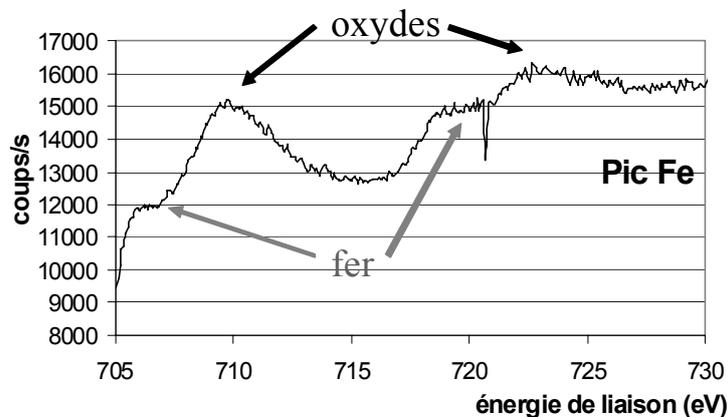


Figure II-17 - Pic XPS du fer, plaque 99,5 pH neutre

Le spectre du fer des plaques et poudres préparées à pH neutre n'apporte que peu de renseignements supplémentaires : on y distingue la contribution des ions métalliques (Fe_{2p}^{3/2} et Fe_{2p}^{1/2}, respectivement à 707 et 720 eV), des oxydes et oxyhydroxydes de Fe³⁺, qui traduisent l'évolution à la surface au contact de l'air (Figure II-16 et Figure II-17). Dans le cas du prétraitement acide (pH 3), le pic du fer est plus faible, ce qui laisse supposer la présence d'une couche d'oxydes plus importante.

Tous ces résultats concordent avec les concentrations atomiques des éléments présents en surface (Tableau II-1). Le carbone détecté est un contaminant issu du polissage et du nettoyage au méthanol et à l'acide acétique. Le ratio C/Fe diffère entre plaques et poudres

(respectivement 2,8 et 0,84), l'action des solvants étant favorisé par l'agitation au sonificateur.

Tableau II-1 Concentrations atomiques en surface de lots lavés

	Fe	O	N	C	Si	S
Poudre lavage acide	6,3	26,9	0,2	64,1	2,35	0,2
Plaque lavage acide	14,4	63,4	0,7	15,1	0	0

En résumé, la surface sur laquelle le primaire d'adhésion va être greffée est recouverte par les oxydes de fer. Pour une préparation à pH neutre, la nature des oxydes des plaques et des poudres est très voisine, alors qu'en milieu acide il y a un excès de FeOOH et de Fe(OH)₃ sur les poudres, et de Fe₂O₃ sur les plaques.

2. Interface fer-molécule greffante

a) Le greffage

Comme nous l'avons dit précédemment, le bon maintien de la structure des composites MR, notamment lors des sollicitations, impose que les particules adhèrent bien au polymère. Les tests d'adhérence porteront sur le système modèle des plaques attaquées mécaniquement et chimiquement (le prétraitement), que l'on comparera avec les mêmes échantillons mais cette fois recouverts d'un agent promouvant l'adhésion (le greffage).

i. Protocole de préparation de surface

Tous les lots de fer subissent un prétraitement afin de travailler avec des surfaces reproductibles et d'en augmenter la réactivité, en suivant le protocole décrit plus haut (II-1a)). Les plaques et poudres ainsi nettoyées peuvent alors être greffées.

ii. Promotion d'adhésion : principes et méthodes

Le greffage vise à améliorer l'adhérence entre l'élastomère et la surface du fer en utilisant des molécules organiques fonctionnelles. Celles-ci possèdent des fonctions susceptibles d'interagir avec la matrice (à base de polydiméthylsiloxane : PDMS) et la surface métallique, et seront greffées sur la surface du fer [10]. Nous utiliserons ici des silanes organofonctionnels ; ils possèdent des groupes méthoxysilanes [Si(O-CH₃)] qui après hydrolyse pourront se lier chimiquement aux sites actifs du polymère et de la surface du fer. Leur second groupe, amine (NH₂) ou thiol (SH) est actif avec les surfaces métalliques.

Nous testerons diverses molécules commerciales : deux aminosilanes (γ APS et γ AEAPS), un thiosilane (γ MPES) et un disilane (BTSE).

BTSE: Bis(triethoxysilyl)ethane	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O})_3\text{-Si-(CH}_2)_2\text{-Si-(O-CH}_2\text{-CH}_3)_3$	(I)
γ APS: 3-aminopropyltrimethoxysilane	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-Si(O-CH}_3)_3$	(II)
γ AEAPS: 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane ou 3-(2-aminoethylamino)propyltriethoxysilane		
$\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$	$\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$	(III)
γ MPES: 3-mercaptopropyltrimethoxysilane	$\text{SH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$	(IV)

Par la suite, par soucis de simplification nous appellerons I disilane, II aminosilane, III diaminosilane et IV thiosilane.

Ces molécules vont former sur la surface du fer des couches qui pourront être minces ou épaisses, selon l'interaction avec le substrat et les interactions intra-moléculaires, contrôlée par le mode opératoire (en particulier la concentration de l'agent dans la solution, ainsi que le séchage). Il est à noter que les agents de couplage à base de silane ne s'adsorbent pas en monocouches sur le substrat mais plutôt forment une interphase avec des couches liées chimiquement ou physiquement [11].

Les molécules peuvent se greffer de plusieurs manières. La Figure II-18 montre l'exemple de l'aminosilane, où les liaisons hydroxysilane peuvent former des liaisons stables avec le fer (R-Si-O-Fe), tout comme le groupe amine NH₂, cette fois en formant des liaisons hydrogène avec les groupements OH de l'oxyde de la surface du fer.

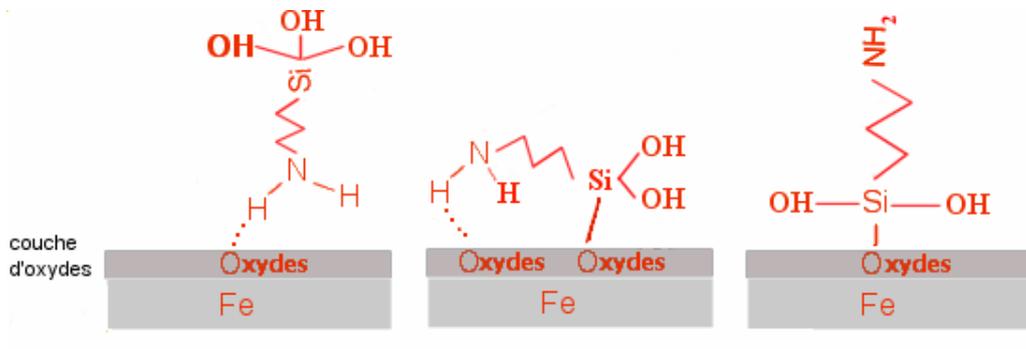
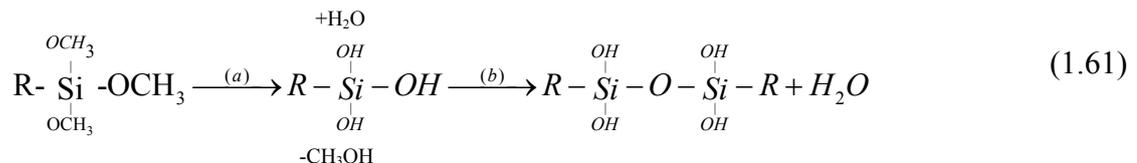


Figure II-18 - différents greffages du diaminosilane

Pour être tout à fait précis, il faut savoir que le dépôt de nos silanes obéit à l'équation-bilan (1.61), qui décrit une évolution en deux étapes. La réaction (a) est l'**hydrolyse** du produit greffant, catalysée en milieu acide. Les sites OH ainsi libérés pourront se lier au polymère ou aux hydroxyles des oxydes de fer. Maintenant, une réaction plus lente peut avoir lieu (b), appelée **condensation**, qui se traduit par une polymérisation via les groupes Si. Cette dernière, assez lente, n'intervient pas majoritairement dans le composite greffé dans la mesure où les particules sont incorporées à l'élastomère moins de 5 heures après le greffage. Néanmoins, divers facteurs peuvent accélérer cette polymérisation, notamment :

- un dégazage poussé (qui désorbe H₂O)
- une couche greffée épaisse (davantage de sites Si-OH actifs pouvant réagir avec ses voisins)
- par catalyse



Cette équation-bilan indique clairement que le greffage en couche mince (Figure II-18) va se complexifier. Ainsi, les molécules pourront polymériser à la surface du fer (interactions latérales, cf. Figure II-19). A cette configuration vient s'ajouter une polymérisation sur plusieurs couches, ou encore la polymérisation linéaire de chaînes entre elles pour créer des molécules plus longues.

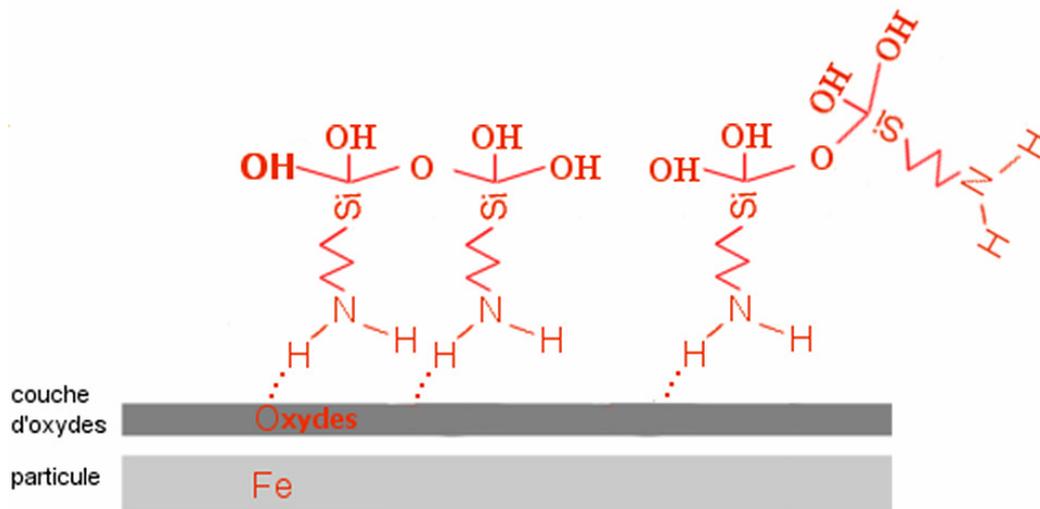


Figure II-19 - Polymérisation d'un diamino à la surface du fer

L'adhésion à la matrice élastomère silicone résulte de son interaction avec les groupes fonctionnels de nos molécules, à savoir la création de liaisons fortes Si-O-Si (via le groupe organofonctionnel), mais aussi l'interaction acido-basique à partir des groupes aminofonctionnels qui forment des groupes NH_3^+ agissant avec la matrice. Un autre processus contribue (au moins indirectement) à l'adhésion charge/matrice : l'interphase. Lorsque les molécules greffantes polymérisent entre elles, on obtient des molécules plus longues, qui vont s'interpénétrer avec le réseau formé par les longues chaînes d'élastomère (*interpenetrating polymer network* ou IPN). Ce nouvel enchevêtrement n'améliore pas l'adhésion à lui seul, comme l'indique Harding : les paramètres importants sont la longueur des molécules greffantes et surtout sa compatibilité avec le polymère car elle conduit à un renforcement de l'adhésion grâce à des liaisons acide/base (Lewis) [11,12].

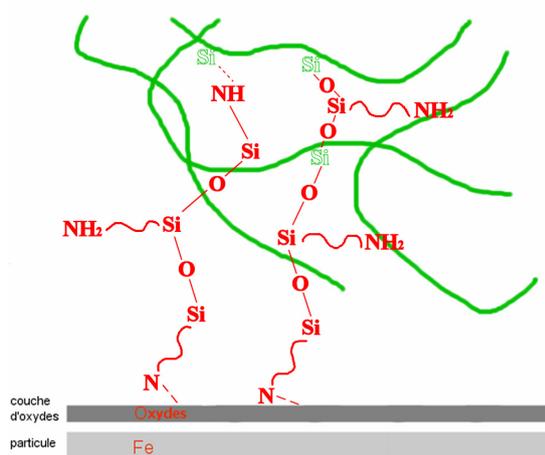


Figure II-20 - Formation d'une interphase par enchevêtrement des molécules greffantes avec les chaînes d'élastomère.

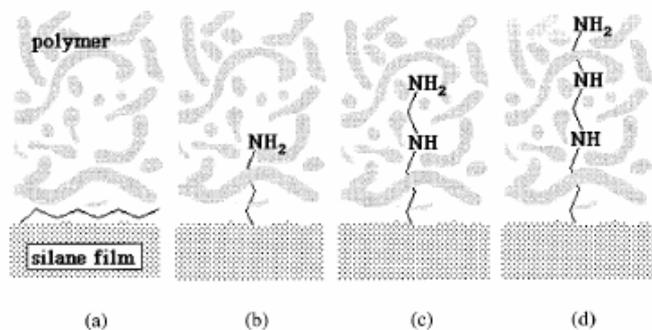


Figure II-21 – Conformation de molécules de silane, d'après [11]. En (a), la molécule n'est pas polaire et étant exclue de la matrice ne contribue pas à l'adhésion. En (b), l'aminosilane ou (c) le diaminosilane non seulement pénètre dans la matrice, mais forme avec elle des liaisons acide/base.

Des mesures d'adhésion, réalisées en observant le décollement d'une particule de silice traitée isolée dans la matrice (diamètre 650 μ m) indiquent un renforcement de l'adhésion pour (b), (c) et (d), de façon plus prononcée pour les deux derniers car ils peuvent polymériser en surface et créer un meilleur attachement que (b) [13,14].

Notre but est de privilégier le premier type de greffage afin de conserver des groupements Si-OH et SiOCH₃ réactifs avec le polymère. Nous avons dans un premier temps effectué les greffages en milieu anhydre (toluène) afin d'éviter l'hydrolyse avant le greffage et l'association des groupes Si(OH) entre molécules. Nous avons également hydrolysé I, II, III et IV avant de greffer sur le fer.

Après le prétraitement, les plaques et les particules sont immédiatement recouvertes par une solution de 5% en silane dans l'éthanol et agitées 15 minutes. Pour le composé IV la réaction est effectuée à l'abri de l'air afin d'éviter l'oxydation du groupement SH. On hydrolyse ensuite en plongeant dans l'eau et en rinçant deux fois à l'éthanol. Plaques et poudres sont alors séchées sous vide.

Signalons que des couches épaisses peuvent être créées en laissant le primaire d'adhésion polymériser quelques heures à l'air libre.

b) Techniques d'investigation

La qualité des différents types de greffage est analysée par les techniques d'analyse de surface (XPS et infrarouge) et des essais mécaniques d'arrachement sur plaques. L'XPS donnera des indications très sensibles sur les éléments présents à l'extrême surface, tandis que l'infrarouge, de mise en œuvre plus aisée, donne l'état de surface des plaques et poudres au moment du moulage dans l'élastomère (le temps d'analyse est très court) et permet de suivre dans le temps l'évolution du système greffé. Par l'intermédiaire des spectres XPS, les concentrations en atomes présents en surface seront calculées et reportées dans les tableaux. Le rapport des concentrations Si/(Si+Fe), qui correspond au taux de recouvrement [15], donne une idée de la qualité du greffage.

i. Diaminosilane

Le produit greffant, en recouvrant largement la surface des plaques et poudres, diminue l'intensité du pic du fer par rapport au prétraitement (« blanc »). La couche créée reste relativement mince (dizaine de nm) puisque l'XPS détecte toujours du fer. Si l'on crée maintenant des couches épaisses en laissant le primaire d'adhésion polymériser, le fer est totalement masqué et le pic disparaît... Parallèlement, les intensités de l'azote et du silicium croissent, preuve du dépôt du γ AEPS.

L'épaisseur de la couche se déduit aussi du pic de l'oxygène (Figure II-22): en comparaison d'une couche fine, les oxydes sont moins visibles (530eV), alors que la contribution du pic Si-O augmente fortement (532eV). On assiste donc à un important dépôt du produit greffant dans le cadre de la couche épaisse.

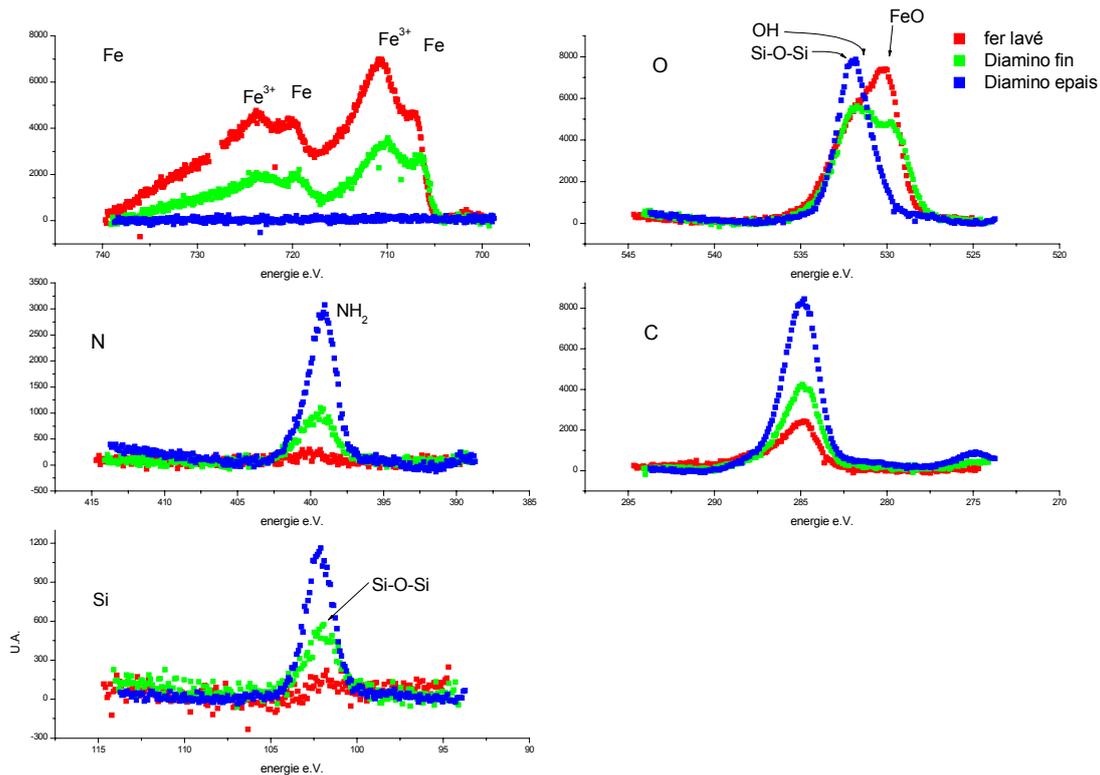


Figure II-22 - Spectres XPS du fer, l'oxygène, l'azote, le carbone et le silicium de plaques lavées et greffées (au diaminosilane). Alors qu'un greffage en couche mince n'atténue que modérément le pic du fer, un greffage épais empêche les photons d'atteindre le fer des poudres.

Tableau II-2 - Particules de fer

	Fe	O	N	C	Si	S	Cl	Taux de recouvrement
Fer prétraité	43,9	24,9	0,64	28,6	1,18	0,56	0,12	
Greffage diamino pH neutre	32,2	29,1	3,57	31,0	3,54	0,25	0	11%

Tableau II-3 - Plaques de fer

	Fe	O	N	C	Si	S	Taux de recouvrement
Prétraitement pH3	10,8	40,4	1,7	41,1	4,1	1,8	
Greffage amino	13,9	41,5	3,4	31,4	9,4	0,5	40%
Greffage diamino	7,2	33,1	4,9	47,5	6,9	0,5	49%
Greffage diamino épais	0,4	39,4	19,3	31,2	7,8	0	95%

Considérons dans un premier temps un greffage diaminosilane en milieu neutre ; le Tableau II-2 présente l'ancrage du diaminosilane en surface des particules via les concentrations en N et Si qui atteignent respectivement 3,6% et 3,5% (contre 0,6% et 1,2% en l'absence de greffage).

→ Le taux de recouvrement indicatif Si/Fe atteint 11% (mais du silicium est présent dans le blanc). Il faut toutefois garder à l'esprit que l'XPS a une grande sensibilité, mais que ses résultats sont semi-quantitatifs. De la même façon, l'XPS analyse en profondeur (jusqu'à 50 Å), et l'on doit avoir une sur-réponse en fer. C'est pour cela que ce taux de recouvrement

ne nous permet que de comparer la qualité du greffage par rapport aux autres échantillons [16].

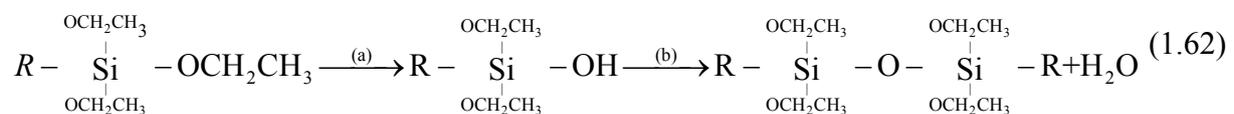
Pour confirmer les résultats XPS, un spectromètre plus sensible (mais aux résultats uniquement qualitatifs) a été employé. Il va s'agir de bombarder la surface avec des ions et de détecter les ions secondaires éjectés de la toute première couche atomique. Au ToF SIMS, ces mêmes échantillons ont été analysés. Nous nous intéressons plus particulièrement aux masses 28 (Si), 56 (Fe) et 100 (Fe-O-Si) [16]. Il apparaît que :

- Le rapport 28/100 (concentration en Si par rapport aux liaisons Si-O-Fe) est plus important dans l'échantillon greffé au diamino que dans le blanc : il y a eu un greffage au moins partiel par le silane
- Le rapport Si/Fe est plus fort dans les échantillons greffés
- Ceux de NH₃ et NH₄ sur Fe sont élevés dans l'échantillon diaminosilane. Parallèlement, Si/NH₄ baisse par rapport au blanc, indiquant un greffage, plutôt par le groupe amine [9]

Le Tableau II-3 reportant les concentrations en éléments présents à la surface des plaques reflète bien l'évolution du greffage entre couche mince et couche épaisse. Ainsi, la concentration en azote double pour un greffage en couche mince d'un aminosilane, un peu plus pour un diaminosilane (qui a deux sites amine par molécule), et est multipliée par dix pour un greffage en couche épaisse. Dans ce dernier cas, la concentration en fer devient presque nulle, signe que les molécules greffées ont certainement polymérisé. D'autre part, sur les plaques de fer 99,5%, le greffage en milieu acide est bien plus efficace : les taux de recouvrement approchent de 50%.

Ces résultats s'expliquent à partir de l'équation-bilan (1.61), qui décrit une évolution en deux étapes : (a) est l'hydrolyse de la molécule, tandis que (b) correspond à une polymérisation. C'est ici que les spectres infrarouge vont être d'une grande utilité à la fois pour suivre l'évolution du greffage dans le temps, mais aussi pour détecter son éventuelle polymérisation.

Ainsi, le spectre infrarouge présenté (Figure II-23) reflète-t-il l'évolution du greffage au cours du temps : 30 minutes après greffage, l'intensité du pic Si-OCH₂CH₃ (le produit de départ, vers 970cm⁻¹, cf. Figure II-24) reste faible, sans disparaître au bout de 18 heures. Autrement dit, la réaction d'hydrolyse (a) a été très rapide tout comme la réaction de condensation (b) très largement entamée à 30 minutes (pics Si-O-Si très intenses). L'amine favorise cette réaction, et il est d'ailleurs à remarquer qu'un greffage à l'aminosilane accélère la polymérisation de l'élastomère. La comparaison aux spectres IR des autres molécules greffées indique que l'amine est responsable de l'accélération de (b). Au bout de 18 heures, le pic à 1160cm⁻¹, qui recouvre la contribution de Si-O-CH₂CH₃ et de Si-O-Si, voit son intensité légèrement diminuer. La diminution de ce pic ne peut être expliquée uniquement par la poursuite de la réaction (a), la contribution des Si-OH au spectre étant très faible dès 30 minutes (la composition de la surface à ce moment étant des Si-OCH₂CH₃, des Si-O-Si et quelques Si-OH). Une hypothèse est que la réaction de polymérisation (b) est poursuivie, si l'on suit une réaction partielle comme (1.62), où l'on n'élimine qu'une partie de ces groupements O-CH₂CH₃.



Evolution de la surface d'une poudre greffée à l'aminosilane au cours du temps

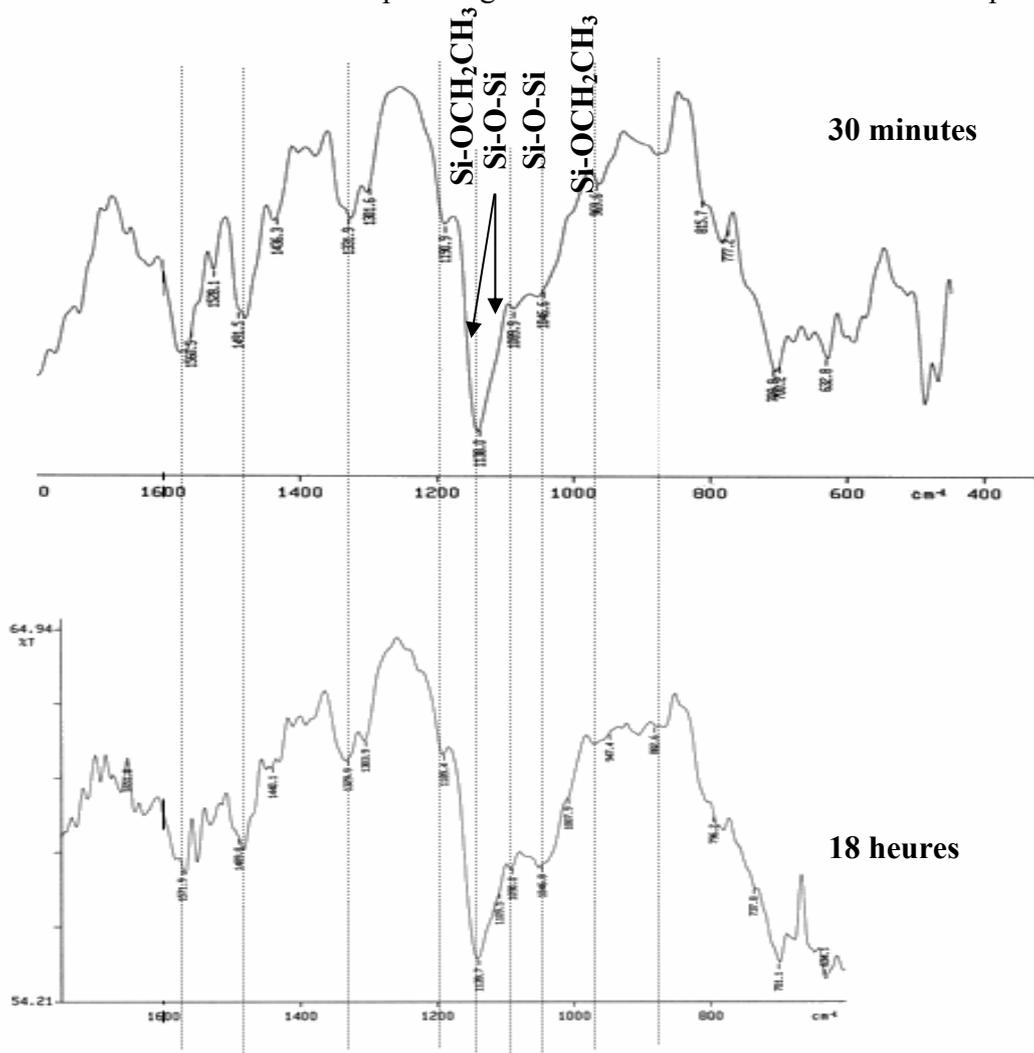


Figure II-23 - Le spectre infrarouge de poudres greffées à l'aminosilane. L'évolution de la surface au cours du temps indique une diminution de l'intensité des Si-O-CH₂CH₃ au profit de Si-O-Si, c'est-à-dire un début de polymérisation sans doute catalysée par les fonctions amine que l'on a greffé.

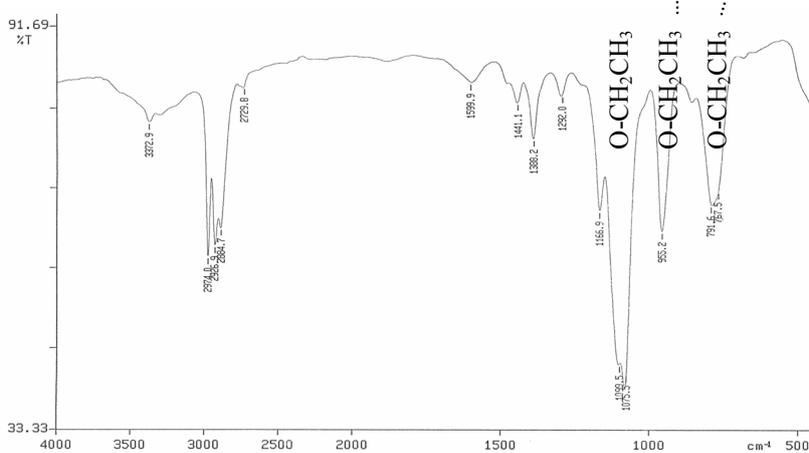


Figure II-24 - Spectre FTIR de l'aminosilane pur

La Figure II-25 compare l'évolution de la surface à 18 heures dans le cas d'un prétraitement acide ou neutre. Les spectres, très différents, montrent à pH3 une présence plus prononcée des Si-O-Si au détriment des Si-O-CH₂CH₃. Autrement dit, le prétraitement acide accélère la réaction (a) ; ceci révèle le rôle crucial que joue l'état de surface vis-à-vis de la qualité et de l'évolution du greffage.

Comparaison de l'évolution de la surface de poudres greffées à l'aminosilane
pH3 et pH7 après 18 heures

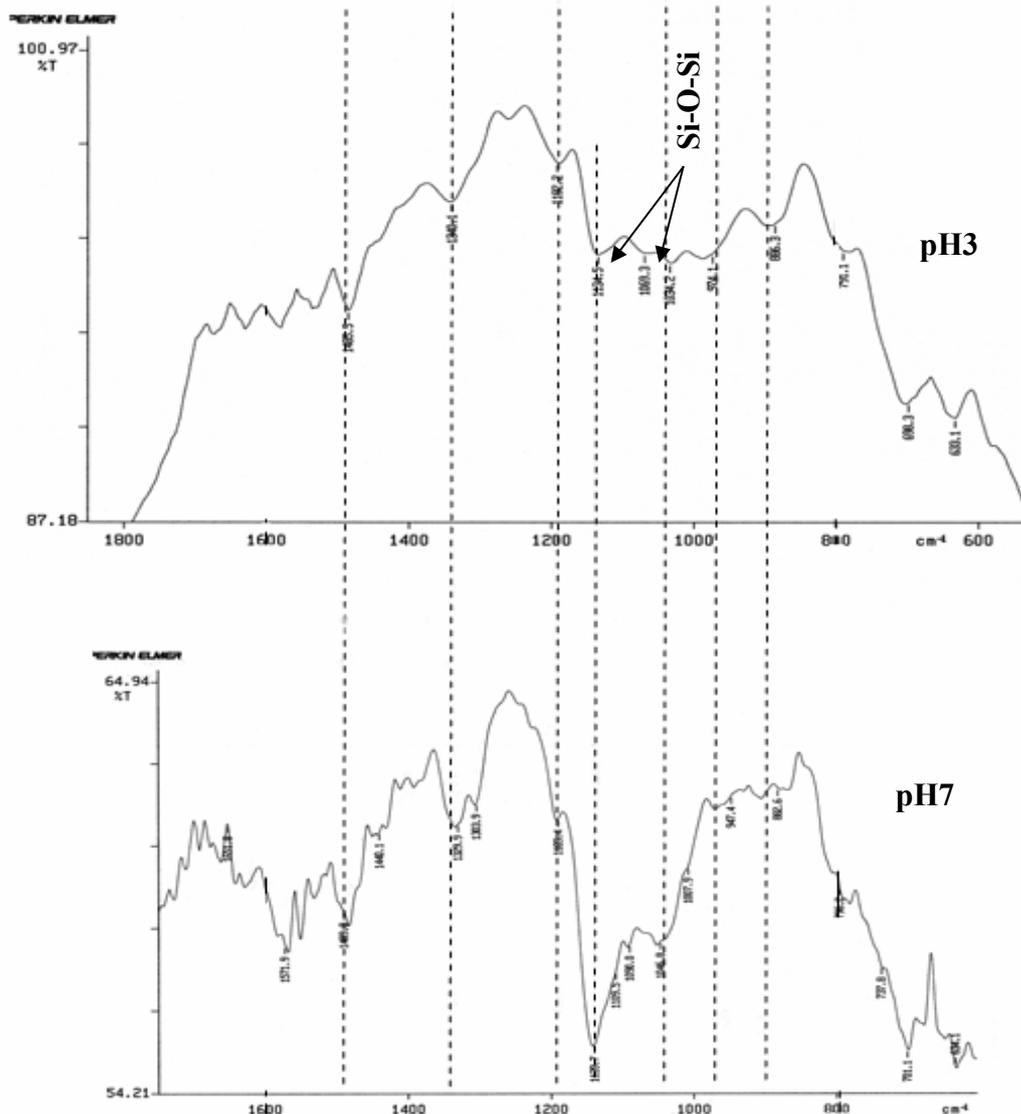


Figure II-25 - Différence entre les spectres infrarouge d'un greffage sur une surface préparée à pH3 (en haut) et pH7 (en bas). La préparation acide semble favoriser la polymérisation

Terminons l'analyse du greffage à l'aminosilane par une comparaison des spectres XPS de l'oxygène de plaques greffées (Figure II-26). Tout d'abord, un greffage en couche mince laisse entrevoir un état de surface oxydée très proche du blanc (modulo le pic à 532eV qui, sur le système greffé inclue la contribution de l'eau adsorbée et des Si-O-Si), nouvelle

preuve de la très faible épaisseur des couches du primaire greffé. A l'inverse, un greffage épais atténue totalement les pics des oxydes, écrasés par la forte contribution à 532eV des Si-O-Si (c'est-à-dire le primaire polymérisé). A noter que l'élastomère donne un pic Si-O-Si très intense...

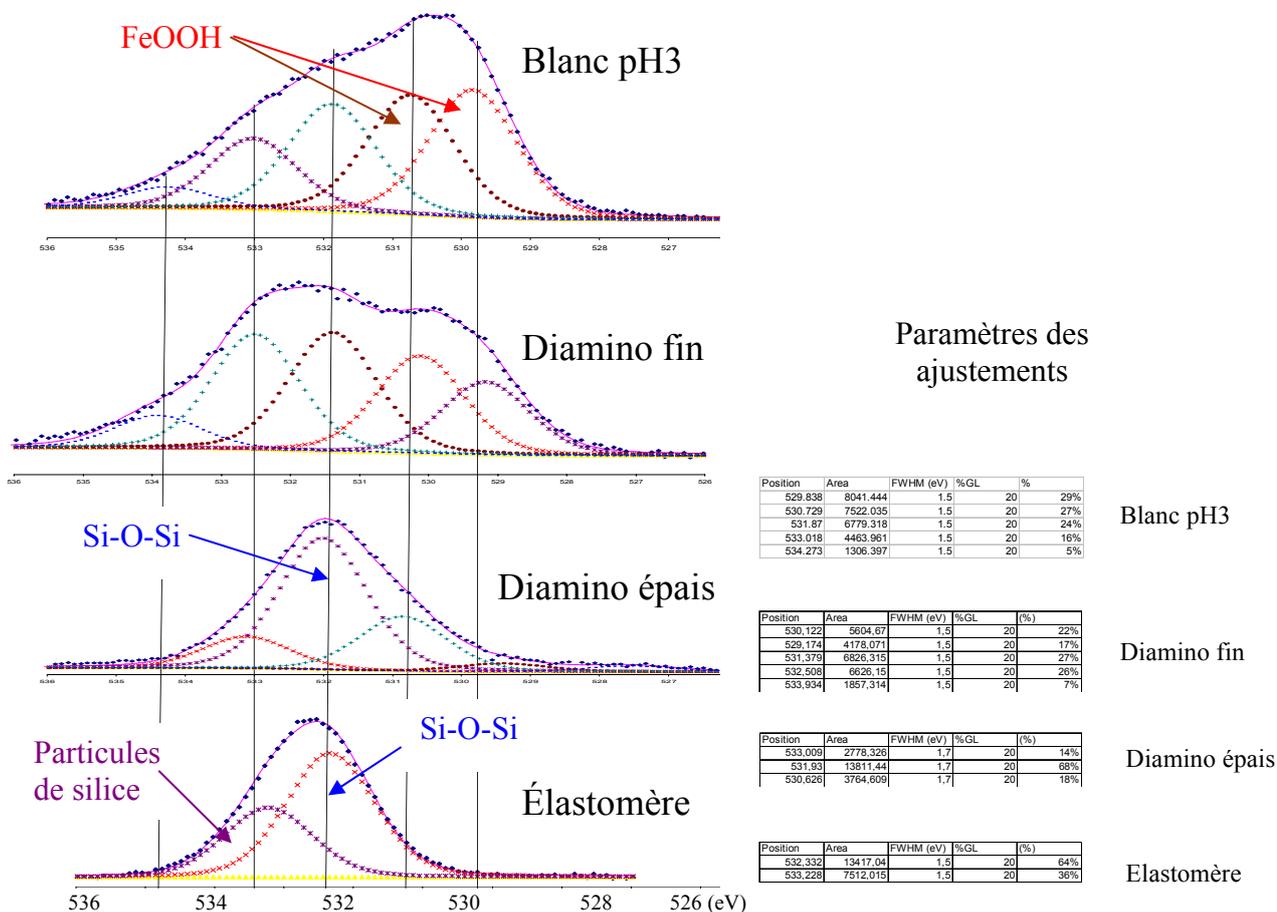


Figure II-26 - Spectres XPS de l'oxygène d'une surface préparée à pH3, greffée au diamine silane (en couches minces ou épaisses), comparées à l'élastomère 1062

Enfin, la comparaison en infrarouge des spectres de plaques et de poudres greffées à l'aminosilane révèle un état de surface très similaire, confirmant que les raisonnements sur plaques et sur poudres sont transposables (pics Si-O-Si et Si-OCH₃ identiques, cf. Figure II-27).

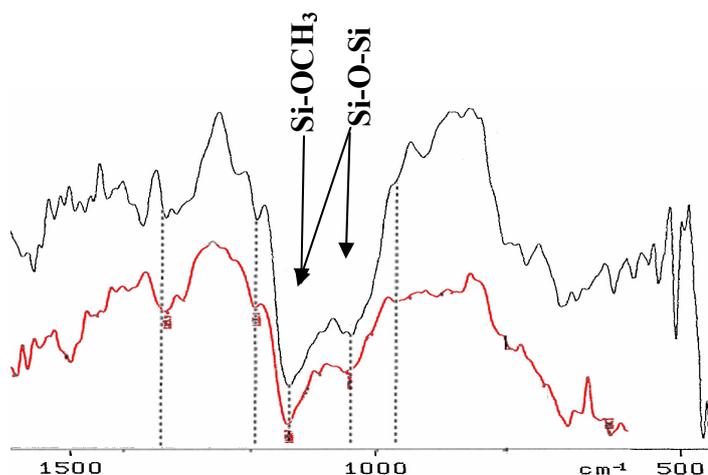


Figure II-27 - Comparaison des spectres RAIR de plaques (en haut) et RDIR de poudres (en bas), greffées à l'aminosilane

Le greffage de molécules d' amino ou de diaminosilane a été réalisé avec succès sur des plaques et des poudres de fer. Les analyses ont montré que le greffage de ce type de molécule évoluait avec le temps, d'abord en s'hydrolysant (ce qui libère des sites actifs, prêts à réagir avec ses congénères ou l'élastomère), puis en polymérisant. En l'occurrence, la première réaction est très rapide et dès la première demi-heure, la seconde réaction est largement entamée, catalysée par les groupements amine de la molécule. L'efficacité de la réaction est encore accrue en milieu acide (meilleure polymérisation). Enfin, la réalisation de couches « épaisses » renforce la polymérisation avant le moulage dans l'élastomère (Figure II-28 : pics Si-O-Si très intense à 1050 et 1140 cm^{-1} , pics Si-O-CH₃ très faibles), mais se fait peut-être au détriment des enchevêtrements molécule greffée/élastomère.

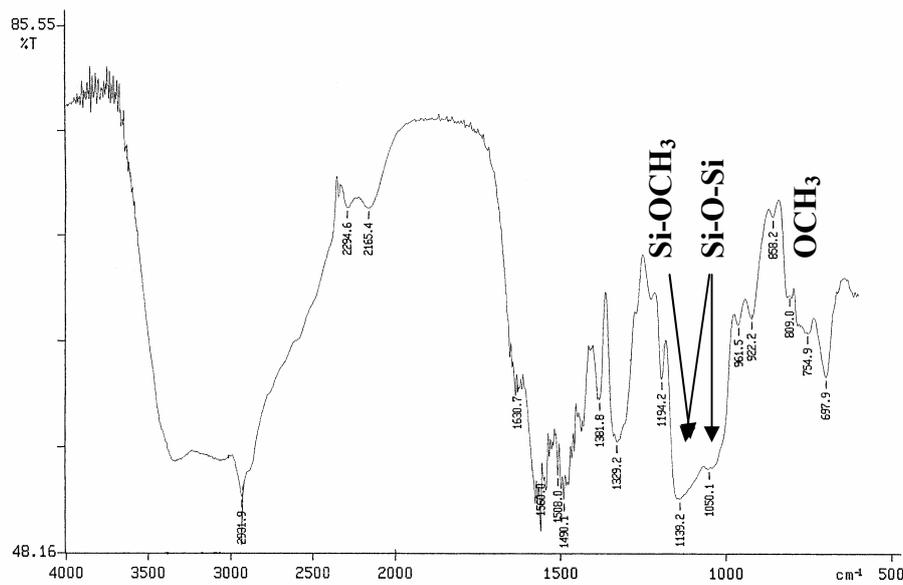


Figure II-28 - Spectre RAIR d'une plaque greffée à l'aminosilane en couche épaisse. Les pics de Si-OCH₃ très ténus et ceux de Si-O-Si très intenses traduisent la polymérisation de la couche épaisse.

ii. Disilane

Le greffage du disilane est étudié comme précédemment par analyse XPS de plaques et de poudres. Commençons par le spectre XPS de l'oxygène d'une plaque prétraitée neutre et greffée au disilane (Figure II-29). Ce greffage se traduit par un accroissement du pic à 532eV ; sur la plaque prétraitée, ce pic correspond aux molécules d'eau adsorbées, alors que sur la plaque greffée, il se superpose à la contribution des liaisons Si-O-Si ; toujours est-il que l'accroissement de ce pic sur la surface greffée traduit le greffage de BTSE.

Le spectre du silicium révèle des liaisons Si-O-Fe à 101eV, tout à côté des liaisons Si-O-Si à 102,4eV. En effet, des liaisons hydrogène peuvent se former entre le groupe hydroxyle de FeOOH et les groupes silanol du primaire d'adhésion ; des liaisons covalentes Fe-O-Si peuvent aussi se former au fil du temps.

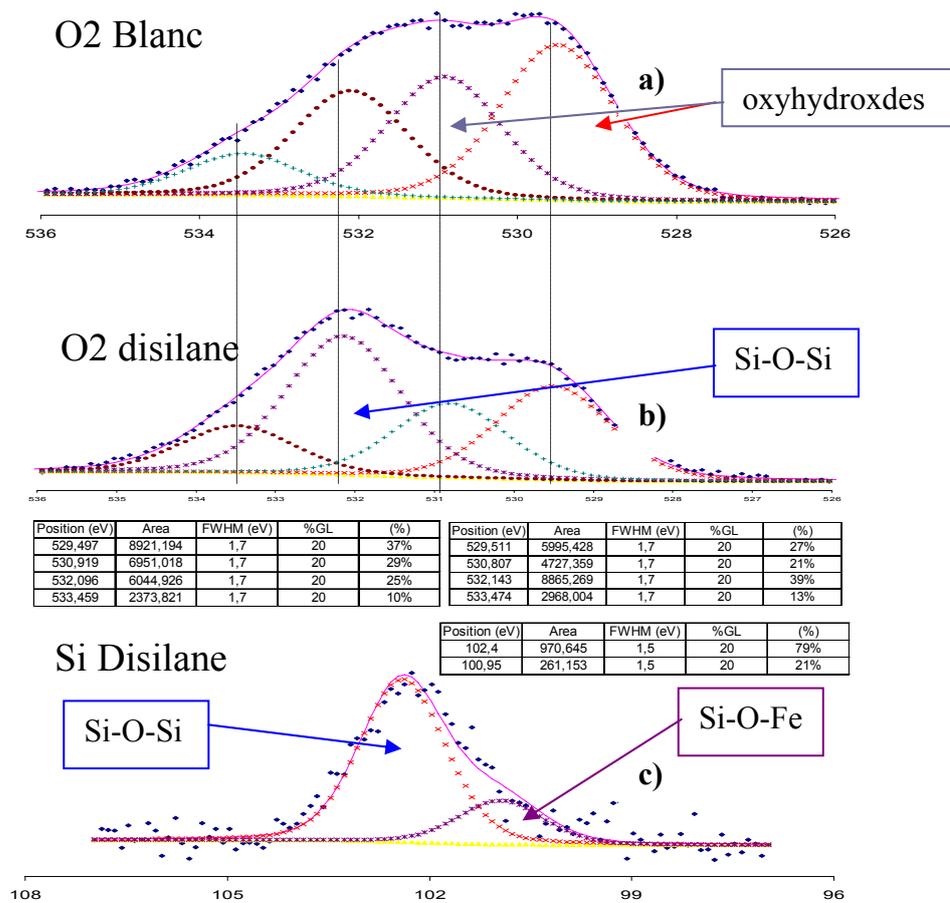


Figure II-29 - Spectre XPS de l'oxygène d'une plaque (a) prétraitée puis (b) greffée au disilane. En (c) le spectre du Silicium de la même plaque greffée

Examinons à présent le spectre infrarouge (Figure II-30). Quelques 5 minutes après greffage, et à la différence des greffages à l'aminosilane, les pics Si-OCH₂CH₃ et Si-OH (que l'on observe clairement sur le spectre FTIR du primaire d'adhésion brut) apparaissent très prononcés. Toujours en s'appuyant sur l'équation-bilan, on déduit que la réaction (b) de condensation est lente (alors qu'elle était précédemment catalysée par l'amine).

Il est à noter que cette surface évolue au cours du temps : après 24 heures, le spectre infrarouge laisse entrevoir une polymérisation avec un pic Si-O-Si plus prononcé, via la transformation du triéthoxysilane en trihydroxysilane, sans pour autant que la réaction (a) s'achève (les pics Si-OCH₂CH₃ sont atténués mais toujours présents et ceux de Si-O-Si sont encore très intenses).

Evolution de la surface de poudres greffées au disilane, et comparaison au primaire brut

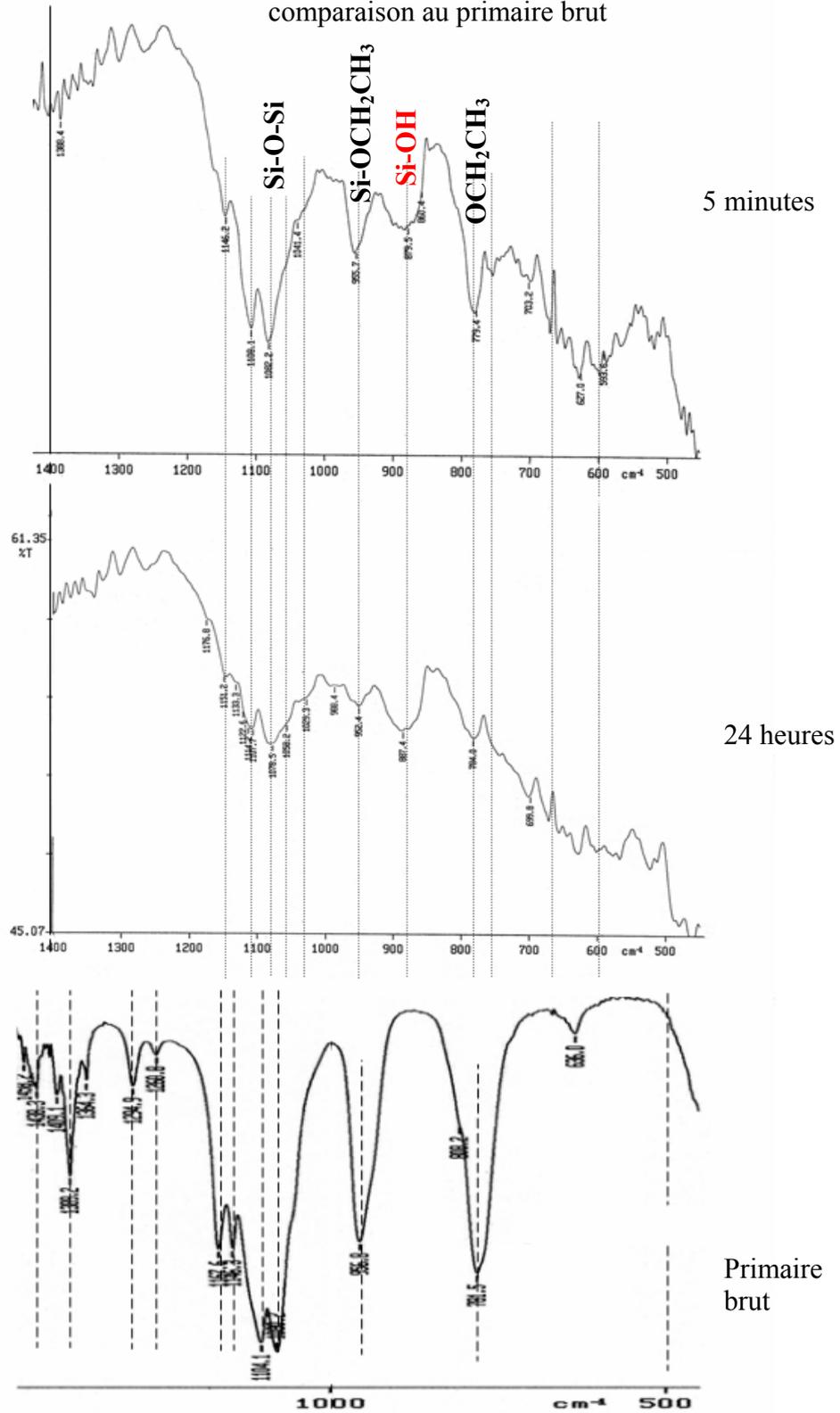


Figure II-30 - Spectre infrarouge de poudres greffées au disilane et son évolution au cours du temps.

Tout comme l'aminosilane, le greffage d'un disilane polymérise avec le temps. Mais là où la réaction de condensation était très rapide, on assiste plutôt ici à un processus lent, faute de la catalyse fournie par le groupe amine.

iii. Thiosilane

Les publications font état de bon greffages du thiol sur des substrats de fer prétraités électrochimiquement, sur des nanoparticules amorphes et sur certains oxydes [17]. Néanmoins, la réalisation de ce greffage est bien plus délicate et complexe que les autres (préparation sous azote...). Nous cherchons ici à améliorer l'ancrage des molécules greffantes : le thiol se lie fortement à la surface du fer par l'intermédiaire de liaisons S-Fe [18], a contrario des liaisons Si-O-Fe (ou de celles réalisées par l'intermédiaire du groupe amine).

Tableau II-4 - Concentration en éléments présents en surface de plaques de fer greffées au thiosilane (XPS)

	Fe	O	N	C	Si	S	Cl	Taux de recouvrement
Greffage thio	26,45	25,7	0,99	41,8	2,97	1,27	0,8	10%

Deux types de surfaces à greffer ont été préparées : avec le prétraitement neutre usuel, et un prétraitement acide HCl. La différence en termes de qualité de greffage est très nette : dans le premier cas, la concentration en soufre est de 1,2% et le taux de recouvrement indicatif de 10% (Tableau II-4). Si maintenant la surface est prétraitée acide, la concentration en soufre passe de 0,5% (pollution initiale de la surface) à 5,1%, le taux de recouvrement atteint 61% (Tableau II-5). La qualité du greffage dépend donc fortement de l'état de la surface à greffer...

Tableau II-5 - Plaques de fer, greffage thiosilane

	Fe	O	N	C	Si	S	Taux de recouvrement
Prétraitement HCl	8,0	35,6	0,2	52,8	2,9	0,5	
Greffage thio	4,9	31,5	0,9	49,8	7,8	5,1	61%

Examinons plus en détail le spectre XPS du soufre (Figure II-31). Deux pics se détachent. Tout d'abord un pic secondaire, vers 169 eV, correspondant aux thiolates SO_2^- et SO_3^- . Ensuite, un pic principal pouvant se séparer en deux contributions : une déconvolution à partir de gaussiennes indique une première contribution à 162,3eV des S-Fe, et une seconde à 164,2eV pour les SH libres. L'emplacement des pics contribuant à ce spectre est en bon accord avec les données de la littérature [17]. Plus précisément, le temps de réaction conduit à des greffages très différents (Figure II-32) : plus le temps de la réaction de la solution de thiol dilué avec les plaques est longue, plus on forme de sulfonates et de sulfates (molécules de thiol oxydé : SO_2^- , SO_3^-). Si l'on compare aux données de la littérature (Figure II-33), on arrive, avec un temps de réaction de 10 minutes, à éviter la formation de ces thiols oxydés, au profit des thiolates (molécules greffées par le groupement S-Fe, configuration de 30% des molécules greffées) et des thiols libres (molécules liées par Si-O-H ou Si-O-Si, 70% des cas). Ces rapports concernent la couche mince (2-3 couches de primaire thiol) que l'on crée ; de ce

fait, les thiols libres qui seront détectés à l’XPS regrouperont à la fois les molécules greffées aux oxydes de la surface du fer (Si-O-H) et les molécules polymérisées (Si-O-Si).

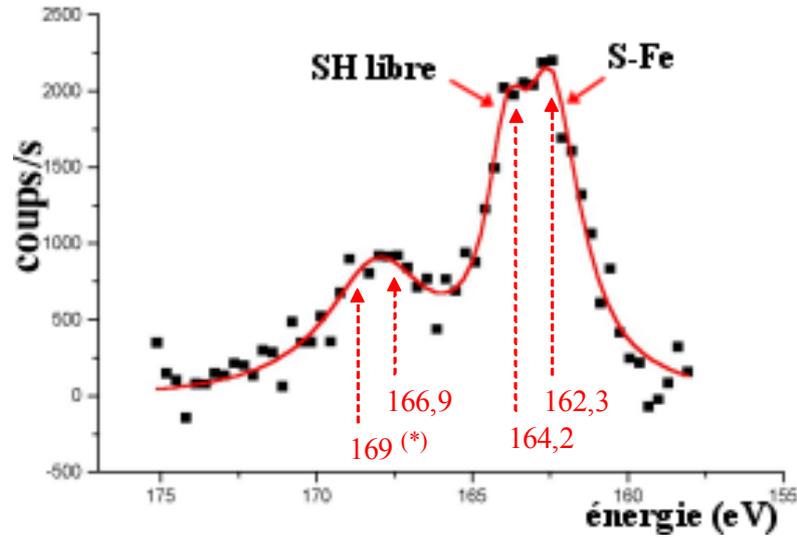


Figure II-31 - Pic soufre du thiol sur plaque de fer (temps de réaction : 30 minutes)

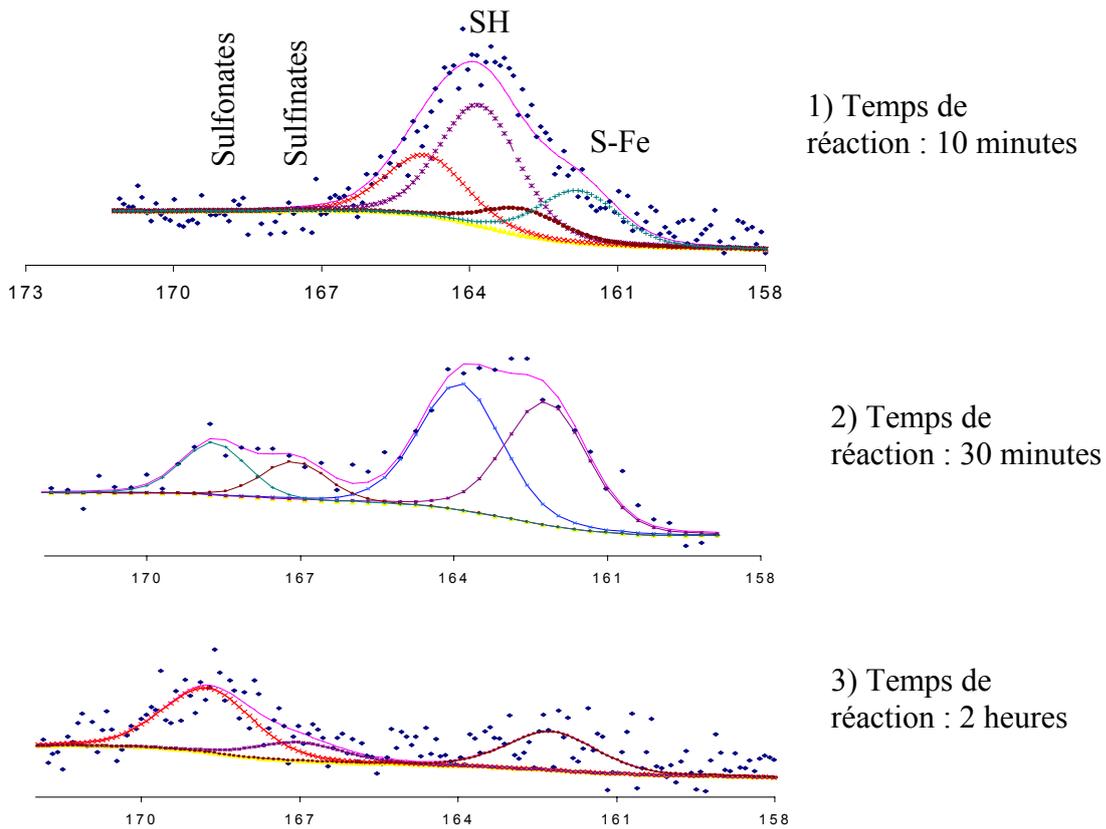


Figure II-32 - Le greffage au thiosilane dépend fortement du temps de la réaction thiol dilué/plaques. Plus ce temps est plus long, plus on forme des thiols oxydés.

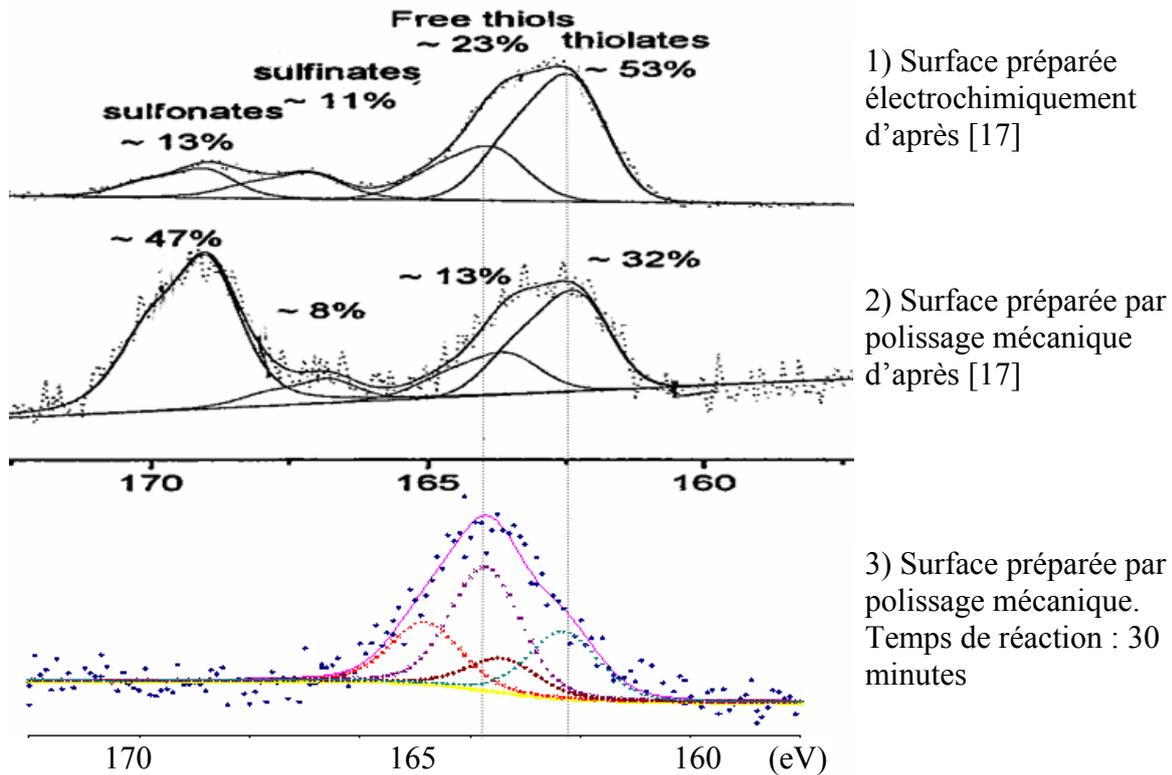


Figure II-33 - Un temps de réaction de 30 minutes conduit à un très bon greffage, avec 30% de thiolates greffés à la surface, 70% de thiols libres, et pas de thiols oxydés (sulfonates et sulfinates)

Cette absence de thiols oxydés peut être reliée à la présence de groupements Si-OCH_3 des molécules utilisées ici. Ces groupes triéthoxysilanes tendent à interagir avec les oxydes OH présents à la surface du fer, empêchant ces derniers de casser la molécule et de former des SO^{2-} et SO^{3-} (Figure II-33).

iv. Conclusion

Des produits greffants (amino et diaminosilane, disilane, thiosilane) ont été greffés sur la surface du fer de plaques et de poudres. L'analyse réalisée en XPS a donné une vision très précise de l'état de surface des plaques et poudres greffées, qui a été complétée par infrarouge. Cette dernière technique d'analyse peut être réalisée dans l'heure suivant la préparation, ce qui permet d'accéder à l'état de surface que verra l'élastomère moulé lors de la réalisation des composites. On assiste à une grande diversité de la fonctionnalisation des couches ainsi greffées. On distingue en particulier une différence d'hydrolyse, de polymérisation, de liaisons entre le fer et le primaire greffé (uniquement par Si-OH pour le disilane, avec possibilité de liaisons S-Fe pour le thiol et via NH pour l'amine).

L'état des surfaces après 30 minutes est constitué principalement de :

- Pour les dérivés amine : groupes Si-OCH_3 ou $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ (peuvent interagir avec l'élastomère) et Si-O-Si
- Pour le disilane : Si-OH , $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ (peuvent interagir avec l'élastomère), Si-O-Si, Si-O-Fe. Le disilane possède donc davantage de groupements réactifs que l'aminosilane.

On s'attend donc à ce que les interactions avec l'élastomère soient très différentes. Pour déduire l'intensité de cette interaction, des essais mécaniques d'arrachement seront entrepris.

3. Interface molécule greffante-élastomère

L'interface entre la surface du fer greffé et l'élastomère est sans conteste la plus facile à étudier du point de vue de l'adhérence, mais laisse place à une différence de comportement entre les élastomères.

a) Description de l'essai

Des tests d'arrachement sont effectués au moyen de plaques traitées puis moulées dans de l'élastomère ; la comparaison des forces d'arrachement recueillies pour diverses plaques traitées indique quel traitement de surface procure la meilleure réactivité ; les énergies d'adhésion seront alors mesurées et serviront de référence lors des modélisations proposées au sous-chapitre 3-IV.

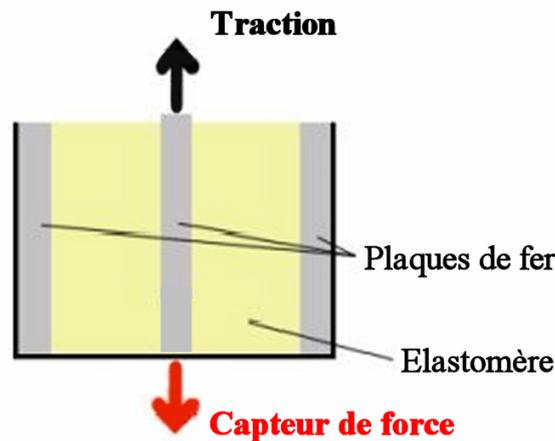


Figure II-34 - Montage expérimental

Le dispositif d'arrachement (Figure II-34) nécessite trois plaques, bien polies, prétraitées comme indiqué précédemment, et éventuellement greffées. Deux de ces plaques (mesurant 5x1,6cm) sont solidaires des parois d'un moule en forme de U. Deux embouts en téflon ferment le moule latéralement et en assure l'étanchéité. De l'élastomère, préalablement mélangé à son catalyseur puis dégazé, est ensuite coulé. Dès lors, la troisième plaque est placée au centre, plus en hauteur que ses congénères, et procure une surface de contact de 16cm² avec le polymère. Les deux plaques extrêmes ne sont là que pour empêcher le détachement en bloc du polymère du moule.

Les essais sont réalisés au bout de trois jours, le temps que l'élastomère atteigne ses performances mécaniques optimales.

Le dispositif est fixé à un appareil de traction : le moule est relié à un capteur de force FGP 200daN, tandis que la plaque centrale est tirée à la vitesse de 220µm/s. L'élongation est mesurée par un capteur de déplacement 5cm. Le tout est relié à un logiciel HP-VEE pour l'acquisition.

Pour chaque essai, on veille à ce que la vitesse de traction soit identique et peu élevée; en effet, aux faibles vitesses de propagation de fissures, les chaînes de polymère enchevêtrées ne donnent qu'un faible renforcement, alors qu'une fissuration plus rapide peut activer des processus de dissipation viscoélastique augmentant grandement l'énergie d'adhésion mesurée [19].

Outre la comparaison entre les différents greffages, ce test permet le calcul de l'énergie d'adhésion par unité de surface G_a (J/m²). Si l'on suppose qu'à l'arrachement, toute l'énergie élastique arrache tout l'élastomère des plaques, on peut calculer une valeur approximative de G_a . Comme la densité d'énergie élastique est :

$$\Sigma = \frac{1}{2} G \gamma^2 \quad (1.63)$$

avec G le module de cisaillement de l'élastomère et γ_c le cisaillement à la déchirure, on calcule alors G_a par :

$$G_a = \Sigma \frac{\text{volume}}{\text{surface}} = \frac{1}{2} G \gamma_c^2 h_0 \quad (1.64)$$

en notant h_0 la distance interplaques (qui est ici de 5mm).

En fait, lors des arrachements, la cassure ne rompt pas complètement le système ; les G_a mesurés sont donc sous-estimés.

Pour fiabiliser le test, deux types d'élastomère ont été utilisés (Tableau II-6):

- Rhodorsil RTV 573
- Rhodorsil RTV 1062S

L'élastomère RTV141 n'a pas été retenu en raison de sa grande fragilité. L'élastomère RTV573 a été délaissé au profit du 1062 pour les essais sur composites.

Tableau II-6 - Propriétés des élastomères utilisés

RTV	573	1062
Allongement à la rupture	280%	500%
Résistance à la rupture	2,3MPa	4MPa

Plusieurs arrachements ont été réalisés pour chacun des couples polymère/molécule greffante, ce afin de minimiser l'incertitude de mesure et de s'assurer de la reproductibilité du test.

b) Résultats

Les tests d'arrachement effectués sur les surfaces prétraitées révèlent une force d'arrachement modeste, voisine de 40N (Figure II-36). De plus, l'analyse en infrarouge de la plaque arrachée ne fait ressortir aucun des pics du polymère (Figure II-35).

On ne peut donc pas compter sur une bonne adhésion charge matrice uniquement en activant la réactivité de la surface du fer.

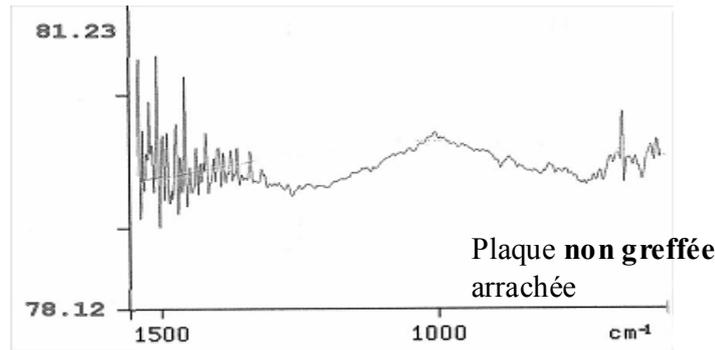


Figure II-35 - Spectre RAIR d'une plaque non traitée arrachée. Aucun pic caractéristique de l'élastomère n'est décelable.

Des arrachements sont alors effectués sur plaques greffées: cet essai montrera si le greffage améliore ou pas l'adhérence entre la plaque et le polymère et indiquera quels greffages conviennent à nos fins. Pour cela, diverses préparations ont été réalisées :

- Un simple lavage chimique (prétraitement neutre) : ce sera notre « blanc »
 - Un prétraitement acide (pour créer une couche d'oxydes)
 - Un greffage de diaminosilane en pH neutre et acide
 - Un greffage d'aminosilane
 - Un greffage de thiosilane
 - Un greffage de disilane
- Sur des plaques de fer 99,5%
 - Avec les élastomères RTV 573 et RTV 1062

Les résultats sont reportés Figure II-36 pour le RTV 573. La force d'arrachement est lue au maximum de ces courbes.

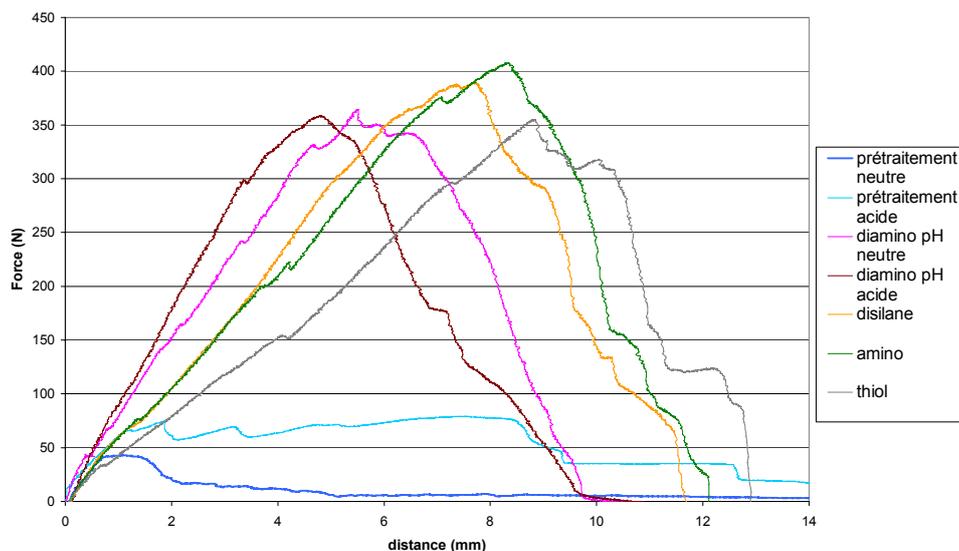


Figure II-36 - Résultats des essais d'arrachement (RTV573)

Nous distinguons deux domaines :

- Une « droite » de pente positive : le polymère est cisailé : on mesure son module de cisaillement
- Un brusque changement de pente : des ruptures ou des détachements se produisent. La plaque se dégage peu à peu de l'élastomère, la force de rappel décroît linéairement avec la diminution de la surface de contact plaque-élastomère. Il y a eu rupture !

L'essai sur une plaque uniquement prétraitée neutre (courbe bleue) avait révélé une force d'arrachement de 40N (soit $\sigma=28\text{kPa}$). L'énergie d'adhésion sur plaques non greffées, calculée à partir de (1.63) donne un G_a d'environ 17J/m^2 pour le polymère RTV1062 (en prenant $\sigma_c=28\text{kPa}$, $\gamma_c=0,24$, cf. Figure II-39). Cette même expérience répétée avec des plaques greffées amène cette force à 360N (490kPa) pour le RTV 573 et à 270N (290kPa) pour le RTV 1062 !

Pour l'élastomère RTV 573, cette valeur ne varie pas selon les différents greffages, et pour cause : la plaque n'est pas arrachée, c'est le polymère qui se déchire dans son volume (photo 1)! Cet essai a été répété de nombreuses fois, conduisant à des résultats similaires pour tous les revêtements chimiques.

En repérant le cisaillement critique sur les courbes (Figure II-39), on obtient une énergie d'adhésion pour ces plaques greffées d'environ 700J/m^2 pour les plaques greffées moulées dans un élastomère RTV573, et 720J/m^2 pour l'élastomère RTV1062 (avec $\gamma_c=1,5$, $\sigma_c=180\text{kPa}$), et ce quel que soit le primaire greffé sur les plaques. Dans le cas où l'élastomère casse dans son volume, l'énergie d'adhésion trouvée correspond à l'énergie de déchirement de l'élastomère, et donne une borne inférieure à G_a .



Photo II-37 - Plaque centrale greffée arrachée du RTV 573

Le RTV 1062 présente aussi des forces d'arrachement similaires pour les différents produits greffés, mais aucun reste de polymère n'est visible à l'œil nu (Photo II-38). Une analyse en infrarouge s'impose.

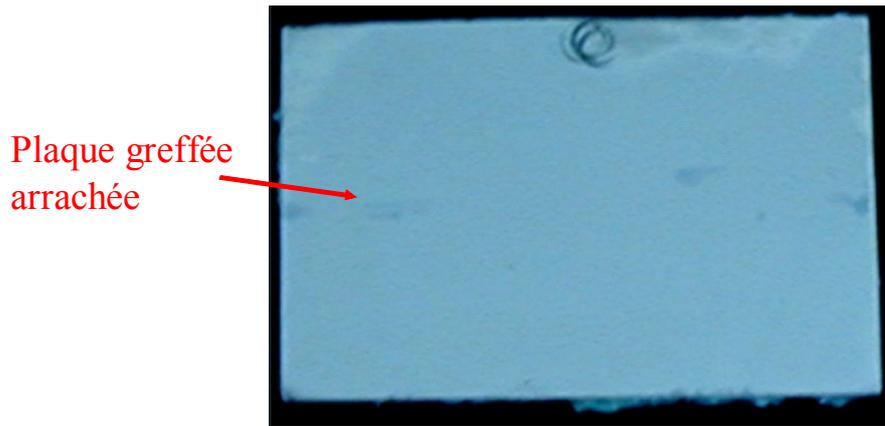


Photo II-38 - Plaque centrale arrachée du RTV 1062

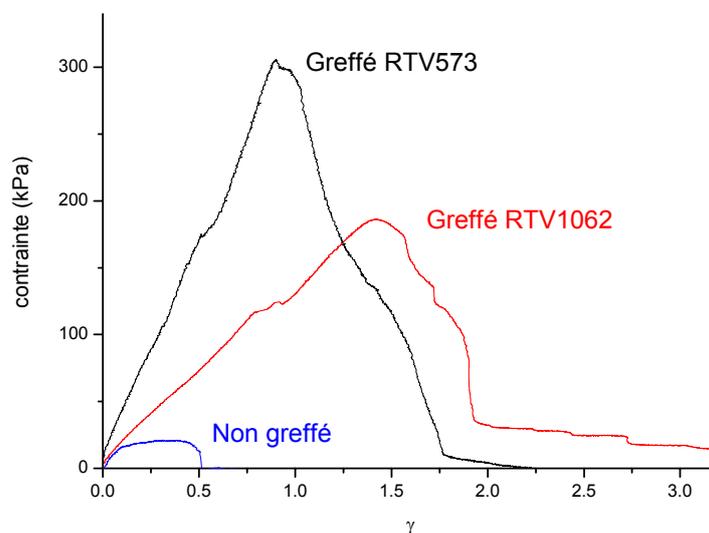


Figure II-39 - Arrachements, cas d'un greffage diaminosilane

c) Interface molécule greffante-polymère

Au vu de la photographie 1, il est tout à fait clair que les liaisons entre l'élastomère RTV573 et des surfaces greffées sont plus intenses que les liens au sein même de ce polymère. L'interprétation n'est pas aussi immédiate pour le polymère 1062 ; pour lever le voile, seront mises à profit des analyses en infrarouge des plaques 99,5% greffées arrachées de l'élastomère RTV 1062.

L'analyse infrarouge RAIR fait ressortir une différence flagrante entre plaques non greffées et greffées après arrachement (Figure II-35) car dans ce dernier cas, seuls les pics correspondant à ceux de l'élastomère sont visibles (Figure II-40). Il reste donc plusieurs centaines de nm d'élastomère sur les plaques. La couverture de RTV est totale sur cette plaque puisqu'une analyse de surface en XPS (Figure II-42 et Tableau II-7) ne fait apparaître aucun pic du fer, ni du groupement amine.

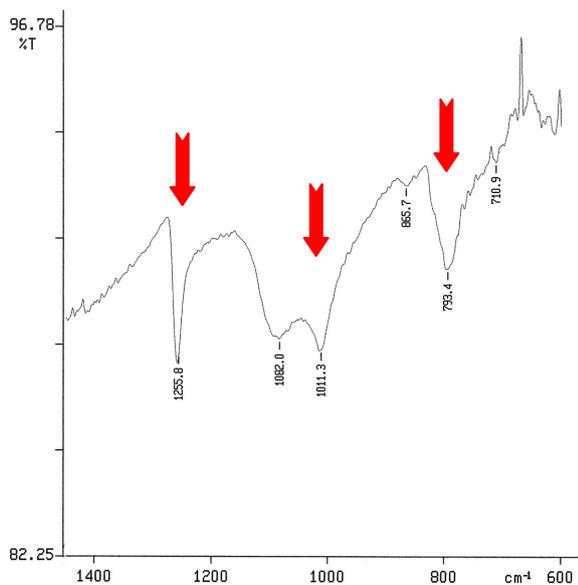


Figure II-40 - Spectre IR d'une plaque greffée arrachée

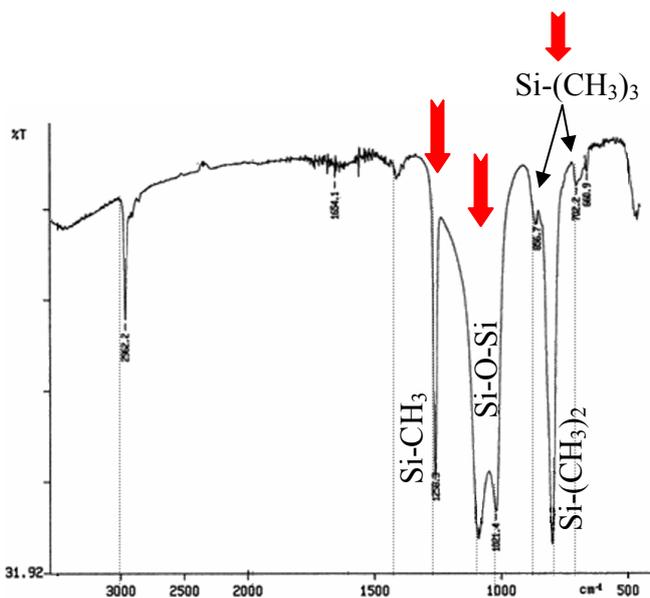


Figure II-41 - Spectre IR de l'élastomère RTV1062 brut

Spectre XPS du RTV et d'une plaque arrachée

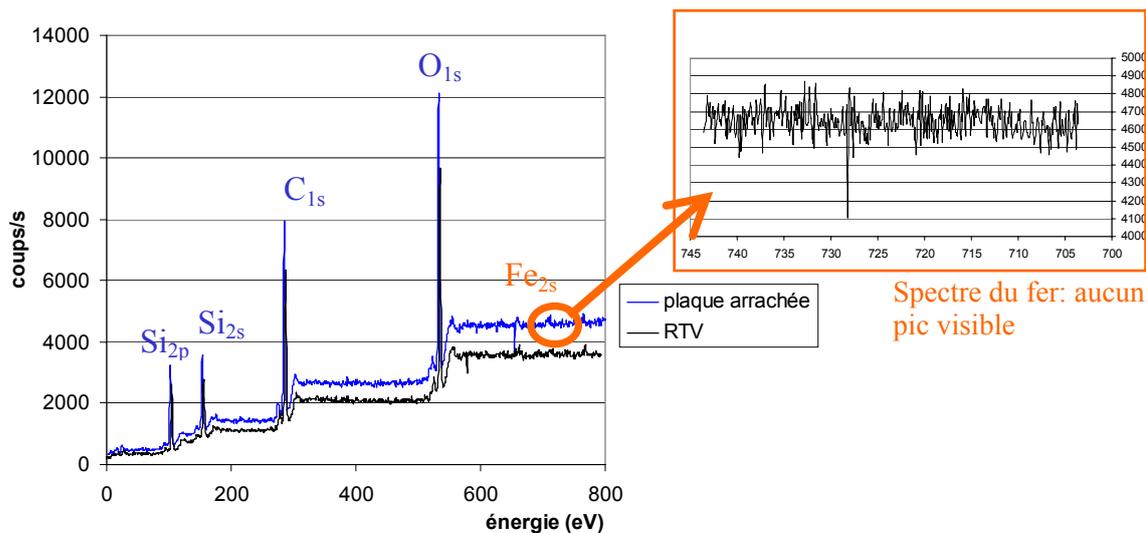


Figure II-42 - Spectre XPS du RTV1062 et d'une plaque greffée arrachée

Tableau II-7 - Composition (en pourcentage atomique) des plaques greffées après arrachement (XPS)

	Fe	O	N	C	S	Si
Polymère RTV	0.4	49.1	0	21.2	0	29.3
diamino greffé fin	0.8	51.9	0	18.1	0	28.5
diamino greffé épais	0	48.2	0	20.5	0	28.8
thio silane	0.7	52	0	19.1	0	28.2

Par conséquent, l'arrachement d'une plaque greffée moulée dans un élastomère RTV 1062 entraîne une rupture cohésive de ce dernier, comme pour le RTV573, mais la fracture a lieu près de la surface des plaques, dans l'interphase (Figure II-43). On ne peut ici qu'avancer des

hypothèses sur le comportement de cet élastomère commercial : le catalyseur peut être gêné par la proximité de la surface, éventuellement associé à une limitation de l'enchevêtrement des chaînes, (et donc un certain éloignement des sites actifs réticulables), ou une organisation du polymère lié à la surface différente de celle qu'il aurait dans le volume, une composition chimique de l'élastomère comportant des sites moins réactifs ou en plus petit nombre, ou encore un catalyseur moins efficace vis-à-vis de Si-OH et Si-OCH₃ (et qui polymériserait mal la zone d'interpénétration élastomère/agent couplant)...

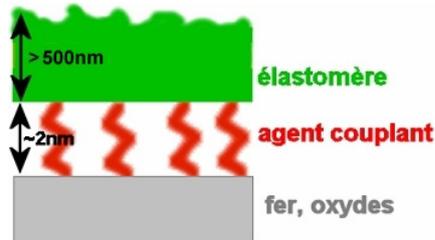


Figure II-43 - Etat d'une plaque après arrachement

III. Conclusion

Les matériaux composites magnétorhéologiques que nous allons utiliser sont constitués de particules de fer d'une taille de quelques micromètres, dispersées dans une matrice élastomérique et structurées en chaînes grâce à un champ magnétique intense appliqué alors que le polymère est en cours de réticulation. Ce protocole, bien établi, crée une structure anisotrope, constituée de colonnes de particules, facilement observables aux plus faibles fractions volumiques (2%), bien qu'au-delà, la structure des chaînes se complexifie, rendant toute observation très difficile. Des molécules couplantes ont pu être greffées sur des surfaces de fer (oxyde naissant). La préparation a été mise au point d'abord sur des plaques puis sur poudres. Des essais mécaniques d'arrachement ont vérifié l'amélioration de l'adhérence ; ces résultats macroscopiques vont dans le même sens que les microanalyses XPS, et confirment qu'il y a eu un greffage aussi bien sur les poudres que sur les plaques. Il est à noter que les molécules peuvent se lier au fer de différentes manières, par exemple pour l'aminosilane par la liaison H de NH_2 et par Si-O-Fe.

Concernant les liaisons primaire/polymère, la comparaison entre les différents produits greffant a systématiquement conduit à une rupture cohésive de l'élastomère. Sur les poudres, on peut penser que les particules (dont la surface est considérablement plus importante que celle des plaques) présentent une réactivité vis-à-vis du polymère plus renforcée que ce que laisse supposer les tests d'arrachement. Néanmoins, nous verrons que quel que soit le produit greffant utilisé, l'amélioration de l'adhésion (qui se traduit par une rigidification du matériau, tout du moins concernant sa 1^{ère} traction) est identique, comme le laissaient présager les essais sur plaques. Parallèlement, l'effet magnétorhéologique n'est pour ainsi dire pas accru dans les composites greffés par rapport aux non traités (Figure III-16, page 107) ; le greffage à lui seul ne semble pas améliorer la qualité de la microstructure en chaîne de particules. Cette dernière dépendant de l'état initial de dispersion des particules dans le polymère non encore réticulé, greffer les particules ne semble pas modifier les propriétés mécaniques globales du composite, dès la seconde traction quasi-statique. Le greffage jouera tout son rôle dans le volet modélisation de ce travail, car il permettra la validation d'un modèle sur des matériaux de différentes énergies d'adhésion.

Toutes les molécules greffantes testées conduisant à des performances similaires, le greffage au disilane sera retenu pour sa facilité de mise en œuvre, et aura comme principal intérêt de faciliter la compréhension et la modélisation du mécanisme du décollement charge/matrice, finalité du chapitre suivant...

Références

- [1] DUTTA N., TRIPATHY D., “Effects of types of fillers on the molecular relaxation characteristics, dynamic mechanical, and physical properties of rubber vulcanizates”, *Journal of Applied Polymer Science*, 44 (1992) 1635-1648
- [2] WEAST R., *Handbook of chemistry and Physics 60th edition*, (1980) éd. CRC Press
- [3] ROUSSELLE D., RAVEL F., “Etude du rôle de la microstructure sur les propriétés électromagnétiques du fer ex-carbonylé”, *Journal de Physique IV*, colloque C3 2 (1992) 65-71
- [4] ABBO C., “Etude et réalisation de matériaux composites adaptatifs”, Thèse de doctorat, Nice (1999)
- [5] LEBLANC J., “Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds”, *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 627-687
- [6] LEGER L., RAPHAEL E., HERVET H., “Surface-anchored polymer chains: their role in adhesion and friction”, *Advances in Polymer Science*, 138 (1999) 185-225
- [7] JOHANSSON E., NYBORG L., “XPS study of surface-active organic compounds on fine ferrous powder”, *Surface and Interface Analysis*, 30 (2000) 333-36
- [8] RUIZ N., SEAL S., REINHART D., “Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation”, *Journal of Hazardous Materials*, B80 (2000) 107-117
- [9] LIN T., SESHADRI G., KELBER J. A., “A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces”, *Applied Surface Science*, 119 (1997) 83-92
- [10] DIGBY R., SHAW S., “The international collaborative programme on organosilane coupling agents: an introduction”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18 (1998) 261-264
- [11] HARDING P., BERG J., “The adhesion promotion mechanism of organofunctional silanes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998) 1025-1033
- [12] MILLER A., BERG J., “Predicting adhesion between a crystalline polymer and silane-treated glass surfaces in filled composites”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16, 14 (2002) 1949-1956
- [13] MILLER A., BERG J., “Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix”, *Composite A*, 34 (2003) 327-332

- [14] MILLER A., BERG J., “The prediction of adhesion between polymer matrices and silane-treated glass surfaces in filled composites”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16, 5 (2002) 495-507
- [15] QUINTON J. S., DASTOOR P. C., “Influence of surface electrokinetics on organosilane adsorption”, *Surface and Interface Analysis*, 28 (1999) 12-15
- [16] QUINTON J. S., DASTOOR P. C., “Conformational dynamics of γ -APS on iron oxide surface : an adsorption kinetic study using XPS and ToF SIMS”, *Surface and Interface Analysis*, 30 (2000) 21-24
- [17] PIRLOT C., DELHALLE J., PIREAUX J., MEKHALIF Z., “Surface modification of polycrystalline iron surfaces by n-dodecanethiol: an XPS investigation ”*Surface and Coating Technology*, 138 (2001) 166-172
- [18] STRATMANN M., “Chemically modified metal surfaces – A new class of composite material”, *Advanced Materials*, 2, 4 (1990) 191-195
- [19] CRETON C., “Quelques problèmes d’adhésion aux interfaces polymères”, *Actualités GFP*, 95 (2003) 11-21

Chapitre III - Le matériau composite en quasi-statique

Ce large chapitre est consacré aux propriétés quasi-statiques des composites magnétorhéologiques. L'objectif est de développer un modèle analytique prenant en compte l'évolution de la microstructure tout au long de la déformation, par l'intermédiaire d'un décollement de l'élastomère de la surface des inclusions. Après avoir introduit les matériaux composites à particules, les propriétés élastiques et magnétorhéologiques des composites structurés seront évoquées. Afin de faciliter la modélisation et pour renforcer davantage le matériau, le traitement de surface des particules renforçant l'adhésion avec l'élastomère sera appliqué. Le comportement du matériau sera alors simulé et modélisé, en s'appuyant sur un système macroscopique, autorisant la prédiction de l'effet Mullins.

I. Principe.....	91
II. Le matériau composite isotrope.....	95
III. Le composite structuré en quasistatique.....	99
IV. Mécanisme du décollement.....	142
V. Conclusion.....	193
VI. Annexe – Logiciels FEM utilisés.....	198

Chapitre III - Le matériau composite en quasi-statique

I. Principe

La caractérisation des matériaux polymère se fait par l'intermédiaire d'essais mécaniques, qui donnent accès aux composantes du tenseur des contraintes : traction, compression, flexion, cisaillement, torsion...

L'objectif de l'étude en quasi-statique est d'une part d'évaluer l'effet du traitement de surface sur le comportement rhéologique du composite (avec et sans champ), d'autre part d'interpréter la différence de comportement entre 1^{ère} et 2nd tractions (effet Mullins) en termes de rupture d'adhésion entre les charges et l'élastomère. Pour simplifier l'analyse et se placer dans des conditions idéales pour la magnétorhéologie, le matériau actif est analysé par l'intermédiaire de tests de traction quasi-statique, à vitesse constante. Des courbes contrainte/allongement relatif sont obtenues.

1. Définitions

La contrainte nominale est définie comme le rapport de la force F mesurée sur l'éprouvette par sa section initiale S et s'exprime en Pascal :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.65)$$

La déformation nominale, ou allongement relatif, est le rapport de l'accroissement de longueur de l'échantillon Δl sur la longueur initiale de l'échantillon. Ce nombre sans dimensions est noté ε ; on rencontre parfois l'étirement λ , qui est relié à ε par :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} = \lambda - 1 \quad (1.66)$$

2. Dispositif expérimental

Un appareil de traction a été conçu au sein du laboratoire pour caractériser le comportement magnétorhéologique des composites. Il s'agit d'un système majoritairement conçu en dural (métal non magnétique), laissant une large place pour manipuler les bobines générant un champ magnétique homogène au niveau de l'échantillon. Le principe est le suivant : un moteur, relié à une vis sans fin, fait se déplacer un petit chariot. L'échantillon est vissé par l'intermédiaire de deux tiges d'une part au capteur de force, d'autre part au chariot mobile (Figure III-3).

La motorisation est assurée par un moteur pas à pas équipé d'un tachymètre (Cerclet 4260CT). Un réducteur 1/100 (Cerclet R65 1:100) autorise des vitesses de déformation inférieures à $5\mu\text{m/s}$, de sorte que le composite puisse relaxer. Un variateur Cercelet V990 contrôle la vitesse de rotation du moteur. De façon générale, la vitesse des essais sera fixée aussi faible que possible, pour rester dans les conditions d'un essai quasi-statique, a fortiori lorsqu'il s'agira d'étudier le décollement charge/matrice. Par conséquent, la vitesse ne dépassera pas les $20\mu\text{m/s}$.

La mesure des forces est assurée par trois capteurs FGP FN 3148 interchangeables, dont les gammes sont 0-1daN, 0-10 et 0-200daN. Fonctionnant aussi bien en traction qu'en compression, le constructeur garantit une précision au minimum de 0,05% de l'étendue de mesure. La mesure des déplacements est effectuée par un capteur capacitif Fastar 1970, mesurant des déplacements allant jusqu'à 5cm et doté d'une bonne précision ($<0,05\%$). Un second capteur se charge des déplacements les plus grands : le TWK RP12 est un capteur résistif d'une étendue de mesure de 30cm, mais sa précision n'est au mieux que de 0,25%.

Les signaux émanant de ces capteurs sont recueillis par une carte d'acquisition NI DAQ 6014 (entrées et sorties d'une résolution de 16bits) et enregistrés sous un logiciel réalisé avec Labview.

Ce dispositif expérimental, grâce à ses axes en dural (non magnétiques), permet des mesures de magnétorhéologie en soumettant le composite à un champ à une bobine pouvant générer un champ homogène à l'échelle de l'échantillon allant jusqu'à 123kA/m (environ 0,15 Tesla) via une alimentation de puissance Convergence ASF2000 (150V, 20A). Cette bobine possède un cœur thermostaté : il ne faudrait pas que l'échauffement de cet électroaimant ne modifie les propriétés mécaniques du polymère !

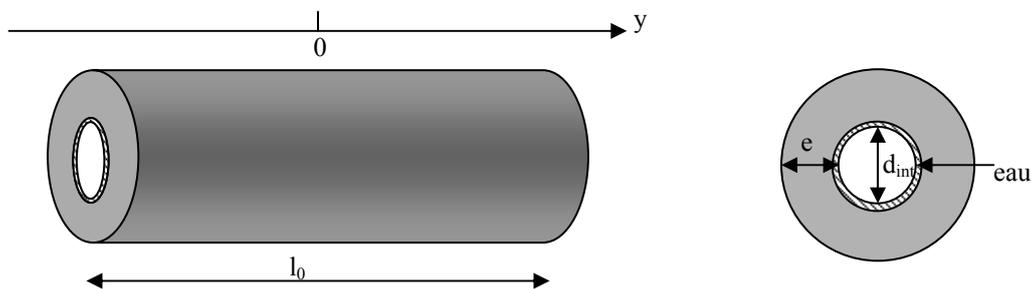


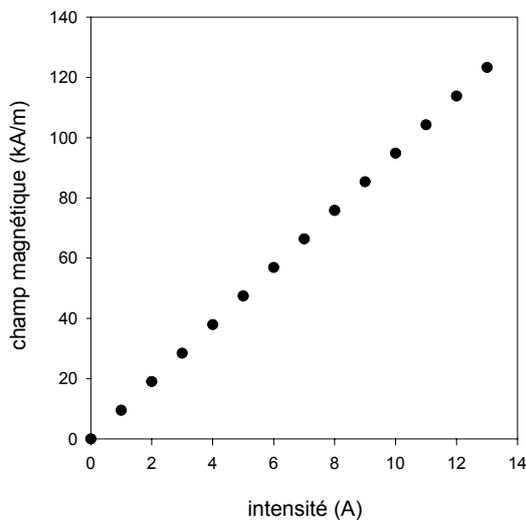
Figure III-1 - Géométrie du solénoïde utilisé pour les essais en quasistatique.

Les caractéristiques de ce solénoïde sont les suivantes:

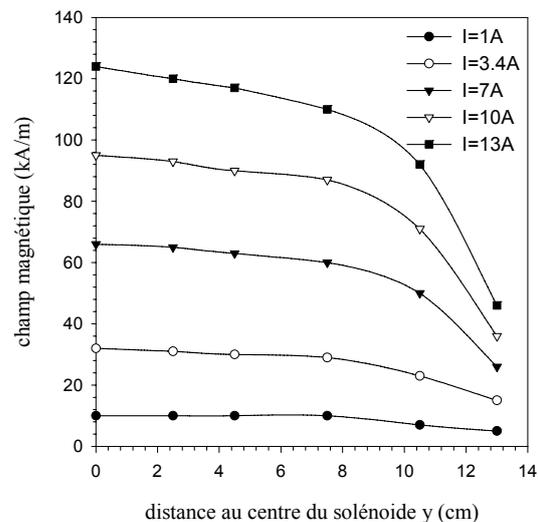
- longueur $l_0 = 250\text{mm}$
- diamètre interne $d_{int} = 45\text{mm}$
- épaisseur de bobinage $e = 35\text{mm}$

- diamètre du fil de cuivre $d_{\text{fil}} = 1,86\text{mm}$
- résistance $R = 4\Omega$ (mesuré à l'ohmmètre)
- inductance $L = 96\text{mH}$ (mesuré au pont d'impédance)

Aux plus forts champs, la puissance dissipée par cette bobine par effet Joule est importante, près de 700W. La bobine s'échauffe donc, et afin de protéger tant le solénoïde contre les courts-circuits et l'échantillon contre les fluctuations thermiques, un espace est ménagé au cœur de la bobine où circule un liquide régulé en température à environ 15°. La longueur importante du solénoïde permet d'avoir une composante longitudinale du champ constante sur toute la longueur de l'éprouvette et de négliger les variations radiales de l'intensité du champ.



a. champ fonction de l'intensité



b. champ fonction de la longueur

Figure III-2 - Etalonnage de la bobine.

Enfin, concernant le protocole de mesure pour toute série d'essais, on étirera préalablement le composite une fois pour s'affranchir du comportement singulier de la première traction.

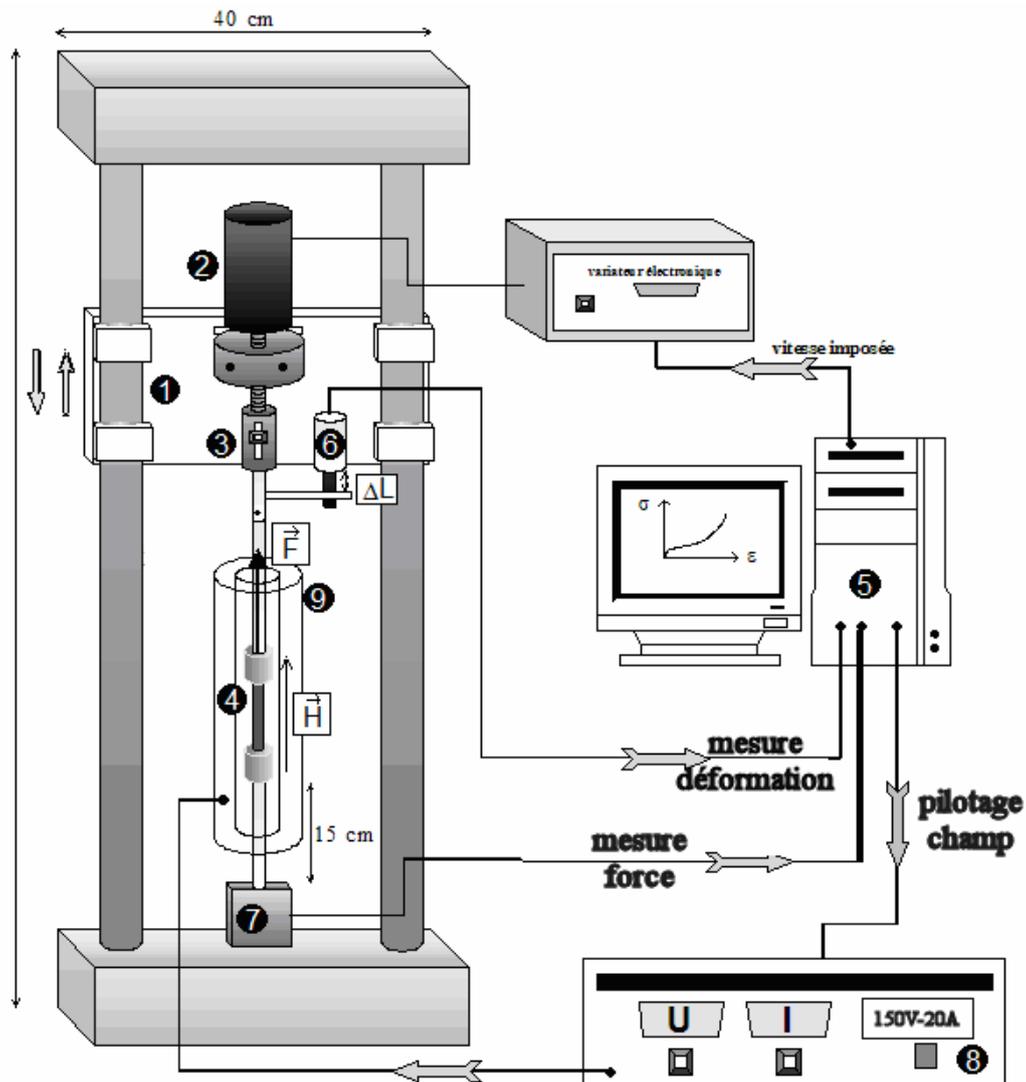


Figure III-3 - L'appareil de traction quasi statique. La bobine (9) peut appliquer un champ intense sur le composite (4); les courbes contrainte/déformation sont enregistrées (5) via les capteurs de force (7) et de déplacement (6). Un moteur pas à pas (2), associé à un réducteur, autorise des vitesses allant de quelques $\mu\text{m/s}$ à plusieurs mm/s .

II. Le matériau composite isotrope

1. Modélisation aux faibles fractions volumiques

De nombreux modèles ont été proposés pour les composite isotropes à particules. Christensen a développé un modèle pour le cas dilué ($\phi \ll 1$) [1]. Une solution générale du champ de déplacement a été postulée :

$$\begin{aligned} u_r &= U_r(r) \sin^2 \theta \cos 2\phi \\ u_\theta &= U_\theta(r) \sin \theta \cos 2\phi \\ u_\phi &= U_\phi(r) \sin \theta \sin 2\phi \end{aligned} \quad (1.67)$$

Les expressions de u_r , u_θ et u_ϕ ont été explicitées à l'aide des équations d'équilibre. En identifiant l'énergie de déformation de ce système à un système homogène de module G^* , et aux faibles fractions volumiques, le module effectif du système isotrope est :

$$G^* = G_m \left(1 - \frac{15\phi(1-\nu_m)(1 - G_i/G_m)}{7 - 5\nu_m + 2(4 - 5\nu_m)G_i/G_m} \right) \quad (1.68)$$

où G_m , G_i sont respectivement les modules de la matrice et de l'inclusion. ν est le coefficient de Poisson de la matrice.

Ces modules de cisaillement sont donnés en fonction du module d'Young par :

$$G_m = \frac{1}{2} \frac{E_m}{1 + \nu_m} \quad (1.69)$$

Remarquons que dans la limite de particules parfaitement rigides et d'une matrice incompressible ($\nu=0,5$), on retombe sur l'équation :

$$G^* = G_m(1 + 2.5\phi) \quad (1.70)$$

Cette relation (1.70), appliquée aux fluides visqueux, n'est autre que la célèbre formule définie par Einstein en 1905. Cette analogie entre le comportement d'un fluide visqueux et d'un solide élastique souffre d'importantes limitations, puisque il n'y a pas de passage aisé entre une suspension de particules élastiques dans un fluide et des mêmes particules dans un milieu entièrement élastique.

Une telle approche suppose une répartition homogène, sans défauts, des particules dans la matrice. Pour tenir compte des interactions entre particules dans la matrice, Guth et Gold, en 1938, ajoutèrent à (1.70) un terme quadratique :

$$G^* = G_M (1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \quad (1.71)$$

Pour les fortes fractions volumiques, en considérant des charges rigides sans interactions avec la matrice polymère, Ferry [2] propose un module effectif donné par :

$$E^* = E_M \left(1 + 1,25 \frac{\phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_{Max}}\right)^2} \right) \quad (1.72)$$

où Φ_{max} est la fraction volumique maximale correspondant à un empilement compact et vaut entre 0,74 et 0,8.

2. Essais de traction en quasistatique

Les courbes contrainte/déformation de composites isotropes chargés à 10% sont comparées (Figure III-4). Sur cette figure, deux types de charges sont considérées : des particules de fer brut et des charges traitées chimiquement. Dans ce dernier cas, on greffe sur la surface des charges de petites molécules chimiques (ici un disilane) qui vont promouvoir l'adhésion entre la charge et l'élastomère.

Nous ne nous intéresserons ici qu'à l'élastomère RTV1062 chargé à 10% en fer (Tableau III-1). La vitesse de traction est de 20 μ m/s. Au besoin, un cycle complet de traction/compression est effectué pour évaluer l'énergie dissipée au cours de l'essai.

Tableau III-1 - Mémo essai

Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique
RTV1062	Fer 99,5%	sans ou disilane	10%

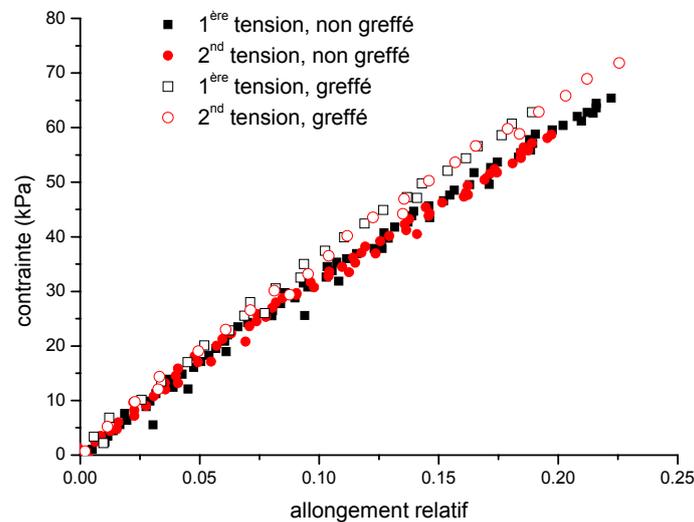


Figure III-4 - Courbes de traction d'un composite isotrope à matrice RTV1062 chargé à 10% en particules de fer dont la surface aura été ou pas modifiée chimiquement. On note la faible hystérésis et le peu de différence entre les systèmes traités et non traités.

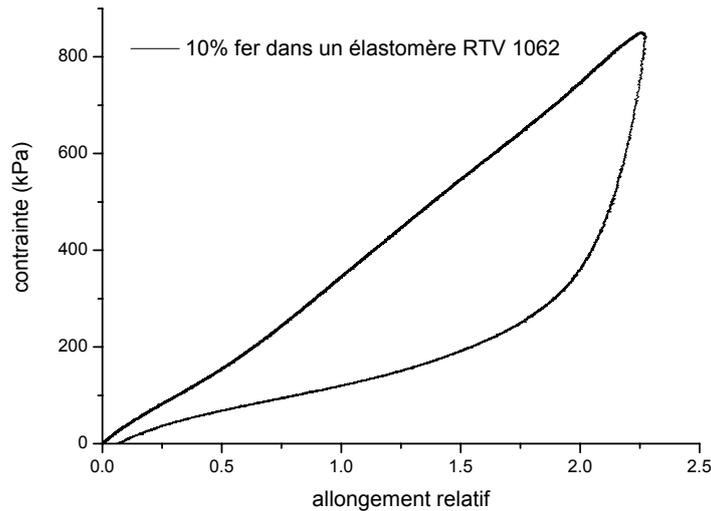


Figure III-5 - Courbes de traction d'un composite isotrope à matrice RTV1062 chargé à 10% en particules de fer. Aux très fortes déformations (250%), de nombreux défauts sont créés (microfissures...) et l'on observe de fait une forte hystérésis.

Première constatation, les courbes de 1^{ère} et 2nd traction sont pour ainsi dire identiques : pour une fraction volumique de 10%, les particules, supposées parfaitement dispersées, sont séparées de trois fois leur rayon ; à 20% de déformation, l'élastomère situé juste au milieu des particules n'est déformé que de 34%. La contrainte locale au niveau des particules est très faible et n'engendre que peu de cassures au sein du réseau. Ceci explique aussi que l'effet du greffage est modeste, en n'empêchant le décollement de l'élastomère des charges que dans quelques cellules très contraintes. Nous verrons par la suite qu'il en va tout autrement dans le matériau composite structuré.

Si maintenant le cas des fortes élongations est considéré (Figure III-5), une importante hystérésis voit le jour : à ces taux d'élongations, les contraintes critiques d'endommagement des cellules ou de rupture de l'élastomère sont atteintes. Ces phénomènes seront étudiés plus en détail sur les composites structurés.

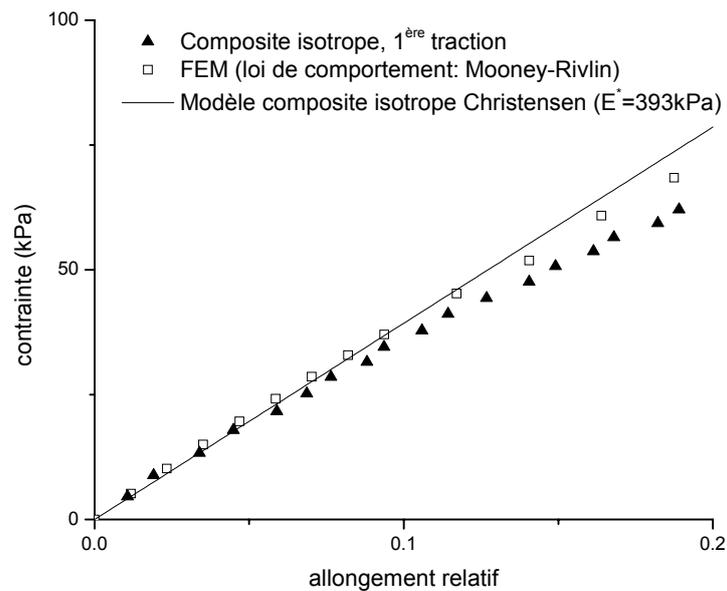


Figure III-6 - Comparaison entre expérience, modèle et simulations du matériau composite isotrope ($\phi=10\%$).

En considérant l'élastomère comme ayant un comportement linéaire ($E=315\text{kPa}$ aux très petites déformations), quasi incompressible ($\nu_m=0.493$), chargé avec des particules de fer pur ($E_i=196\text{GPa}$, $\nu_i=0.29$), on obtient à partir de (1.68) un module effectif $E^*=393\text{ kPa}$, qui correspond bien à l'expérience. Les particules étant parfaitement rigides en comparaison de la matrice, l'approximation décrite en (1.70) s'applique et donne elle aussi un module effectif de 393kPa .

3. Conclusion

Un protocole expérimental a été établi pour élaborer et tester en traction uniaxiale des matériaux composites isotrope dont la matrice est un élastomère réticulant à température ambiante (RTV). Sur ce système peu chargé, et aux petites déformations, le traitement de surface n'a révélé aucun changement. En utilisant une loi de comportement linéaire, la relation contrainte-déformation du matériau chargé à 10% a été établie. L'intérêt de charger en fer un élastomère ne réside pas dans cette microstructure isotrope, mais dans l'utilisation des propriétés magnétiques des charges pendant et après la phase de structuration, pour réaliser des matériaux actifs, objet de la section suivante.

III. Le composite structuré en quasistatique

Cette section concerne les essais mécaniques sur les composites structurés, aussi bien en traction qu'en compression. Le comportement magnétorhéologique en traction a déjà fait l'objet d'études essentiellement qualitatives au sein du laboratoire [3, 4]; l'analyse sera ici prolongée, en comparant ce qui se passe en traction et en compression, en interprétant les courbes expérimentales en termes d'adhésion charge-matrice et surtout en développant des modèles analytiques prédisant tant le comportement élastique que magnétorhéologique, dans le cas de ces composites aux charges greffées.

1. Comportement en traction

Le comportement mécanique (avec et sans champ) des composites structurés a été étudié en traction. Les éprouvettes sont des cylindres d'un diamètre de 7mm pour une longueur de 5cm. La vitesse de traction est de 10 μ m/s, de sorte à négliger les effets inertiels et visqueux. Le test est dit quasi-statique.

Les échantillons analysés sont (Tableau III-2) :

Tableau III-2 - Mémo essai

	Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique	Courbe
(a)	RTV1062	Fer 99,5%	sans ou disilane	10%	Figure III-8
(b)	RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	30%	Figure III-13
(c)	RTV141	Fer 99,5%	sans	10%	Figure III-14
(d)	RTV141	Fer 99,5%	sans	30%	Figure III-14

Plusieurs composites (greffés ou non) sont réalisés et testés au bout du même laps de temps pour s'assurer de la reproductibilité de l'essai.

Intéressons nous dans un premier temps uniquement aux échantillons (a) chargés à 10% en fer, avec pour matrice du RTV1062. Sur les courbes de 1^{ère} traction, la différence de comportement entre les composites aux particules traitées et non traitées est très nette : avec les particules traitées, le module est de 750kPa, contre seulement 390kPa en l'absence de greffage, et l'on peut remarquer que le module du composite structuré non greffé (à $\phi=10\%$) a un module très proche du composite isotrope (Figure III-7). Cette différence de plus de 80% traduit le renforcement de l'adhésion charge-élastomère. Toutefois, si l'on tire à nouveau le composite, le comportement du système non traité ne semble pas changer, alors qu'on assiste à une brutale chute du module du système traité, au point qu'il ne dépasse plus que de 20% celui du composite non greffé (Figure III-8). Ceci va de pair avec l'énergie dissipée au sein des premières et secondes tractions qui chute d'un ordre de grandeur entre les cycles de 1^{ère} et 2nd traction (Tableau III-3); entre le système non greffé et le greffé, l'énergie dissipée varie du simple au triple et reflète les différents mécanismes d'endommagement entrant en jeu :

décollements ou cassures. Cette densité d'énergie dissipée s'obtient facilement en intégrant l'aire délimité par la courbe $\sigma(\varepsilon)$ traction/rétraction :

$$\Delta E = \underbrace{\int \sigma d\varepsilon}_{\text{traction}} - \underbrace{\int \sigma d\varepsilon}_{\text{rétraction}} \quad (1.73)$$

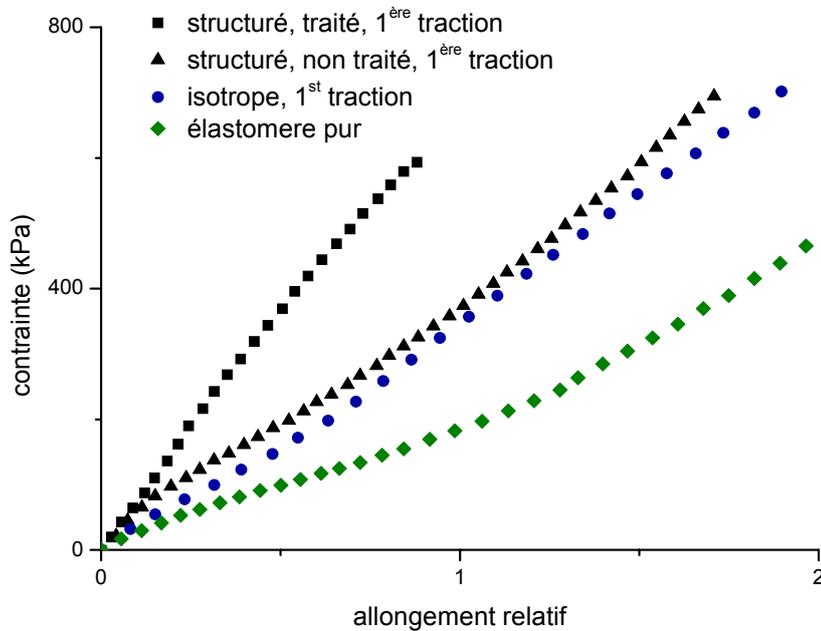


Figure III-7 - Comparaison des premières tractions de composites chargés à 10% (matrice RTV1062). Les charges greffées conduisent à des modules d'Young plus élevés qu'en l'absence de traitement.

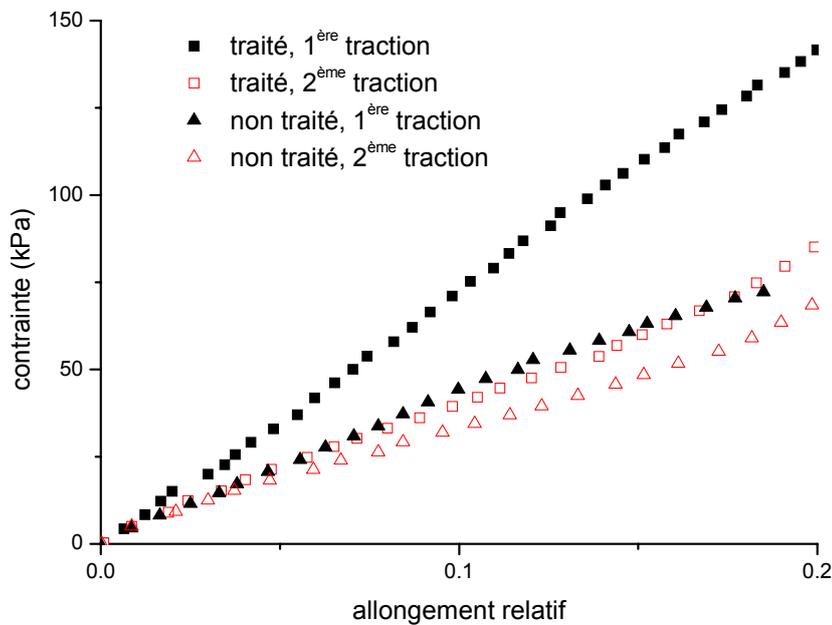


Figure III-8 - Comparaison des premières et secondes tractions pour des charges greffées ou non. $\varphi=10\%$, matrice RTV1062.

Tableau III-3 – Densité d'énergie dissipée au cours de la 1^{ère} et de la 2^{ème} traction, selon le greffage

	1 ^{ère} traction	2 ^{ème} traction
Greffé	5205	680
Non greffé	1755	385

Le comportement est donc très différent de celui enregistré sur le système isotrope, et la raison en revient à la nature de la microstructure créée. Le composite structuré comporte des particules arrangées en chaînes unidirectionnelles, et du fait des forts champs mis en jeu lors de la structuration, la distance séparant deux particules au sein d'une même chaînes (le gap) est faible. Donc, à déformation égale, les contraintes locales seront bien plus fortes dans le composite structuré (nous verrons par la suite que ce facteur peut atteindre 50), et l'on atteindra très rapidement les contraintes critiques de rupture des liaisons charge/matrice, voire même de rupture cohésive (dans l'élastomère). Ainsi, aux faibles fractions volumiques, à 20% de déformation, l'effet du greffage sur le composite isotrope n'est pas visible alors que son rôle devient important pour le matériau structuré. L'analyse de l'évolution de la microstructure permettra de comprendre la différence de comportement entre 1^{ère} et 2nd traction.

Enfin, remarquons que ce phénomène est réversible au bout d'un certain laps de temps, au cours duquel les liaisons se reforment (Figure III-9). Le processus de polymérisation des monomères initié par le catalyseur ne lie donc pas tous les sites actifs ; le polymère reste donc actif après catalyse, bien que cette réaction soit très lente...

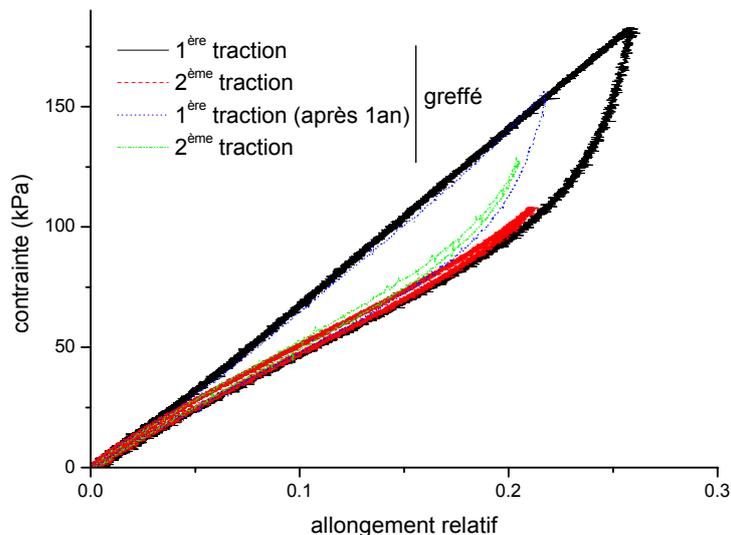


Figure III-9 - Evolution au cours du temps du composite. Au bout d'un an, on recouvre les propriétés mécaniques de la première traction (le module du polymère brut n'ayant que peu évolué sur ce laps de temps).

a) Cas des particules non greffées

Les analyses en infrarouge de la surface de plaques et de particules de fer (toutes deux à 99,5% de pureté) laissent entrevoir des états de surface très proches. Les tests d'arrachement ayant prouvé la faiblesse des liaisons polymère/fer, on s'attend à ce que les liaisons entre la surface des particules de fer et la matrice soient très faibles, et rompent rapidement à la contrainte critique locale σ_c . C'est ce phénomène que l'on observe tout au long de la courbe

de première traction : à une déformation donnée, la contrainte σ_c est atteinte dans une chaîne, là où les particules sont très proches ; les liaisons vont alors progressivement se rompre sur les particules incriminées. La conséquence en est une légère diminution de la contrainte macroscopique. Ce processus se répète tout au long de la traction. Néanmoins, le comportement mécanique du composite est linéaire (au moins jusqu'à 20% de déformation) : il y a compétition entre le processus de rupture de liaisons et la relaxation du composite (qui tend à davantage déformer les cellules décollées pour minimiser l'énergie élastique). Ce processus est progressif dans la mesure où la distance entre particules n'est pas identique partout.

Supposons que le matériau n'ait été déformé que jusqu'à 20%. Seule une fraction Φ_{20} de particules ont été décollées. Lorsque la sollicitation est relâchée, les cavités se referment mais les ouvrir à nouveau ne nécessite plus qu'une faible énergie : c'est pourquoi la courbe de 2nd traction (toujours en se limitant à une déformation de 20%) suit de près la courbe de rétraction de la 1^{ère} traction (Figure III-10).

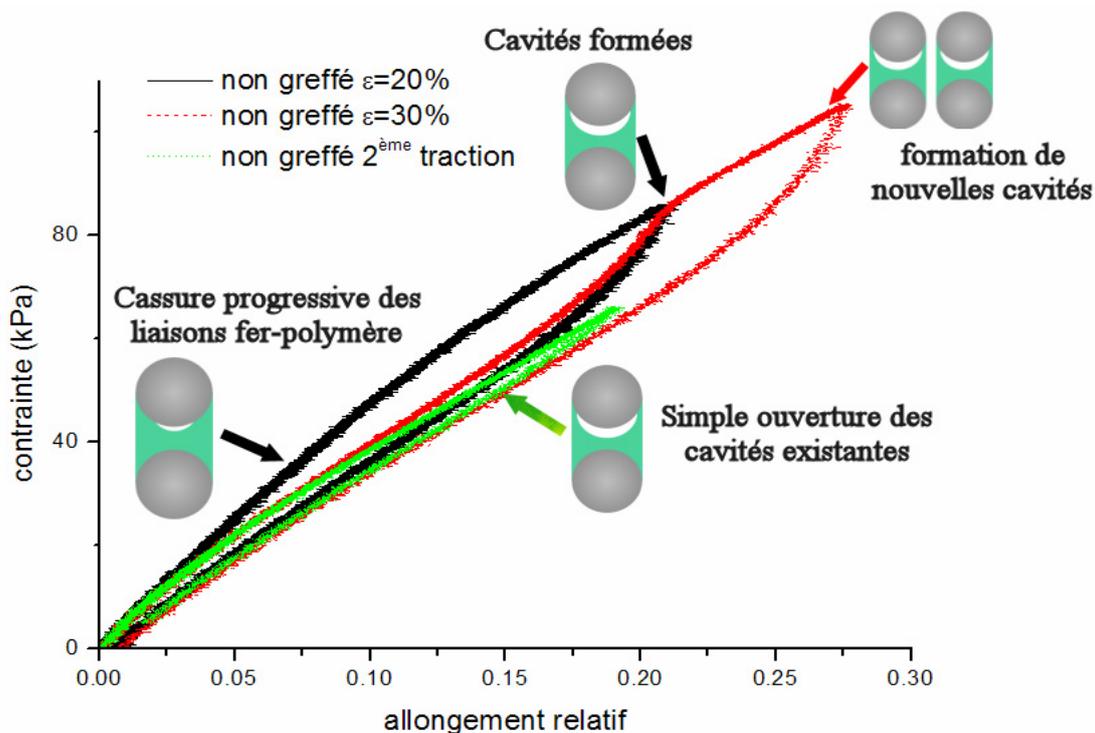


Figure III-10 - Formation de zones décollées à la surface des particules non greffées.

Bien sûr, si l'on poursuit la déformation (disons jusqu'à 30%), on va accéder aux contraintes critiques de nouvelles particules. La courbe d'élongation suivra tout d'abord la courbe de 2nd traction jusqu'à $\varepsilon=20\%$, et au-delà poursuivra la courbe de 1^{ère} traction.

b) Cas des particules greffées

Le processus d'évolution du matériau est globalement le même que pour le système non traité. La différence tient dans le renforcement des liaisons entre la surface du fer et l'élastomère, comme l'ont montré les essais d'arrachement sur plaque. De ce fait, la contrainte critique d'endommagement local du composite est accrue, au point que l'on casse dans l'élastomère (ou tout du moins dans son interphase pour le polymère RTV1062). La

conséquence en est qu'il faudra étirer davantage le système traité pour endommager le même nombre de cellules [5]. Moins de cellules endommagées signifie un module macroscopique plus élevé. Une fois la sollicitation relâchée, les cavités formées dans l'élastomère se referment ; lors de la seconde traction, le système atteint son minimum d'énergie en rouvrant les cavités existantes sans en créer de nouvelles (Figure III-11). Là encore, l'adoucissement des contraintes est conditionné par la déformation maximale atteinte au cours de l'essai : si l'on étire le matériau une première fois jusqu'à ϵ_{max} , on obtiendra une courbe de 2nd traction tant que la déformation ne dépasse pas ϵ_{max} , alors que l'on poursuivra la courbe de 1^{ère} traction au-delà (Figure III-12).

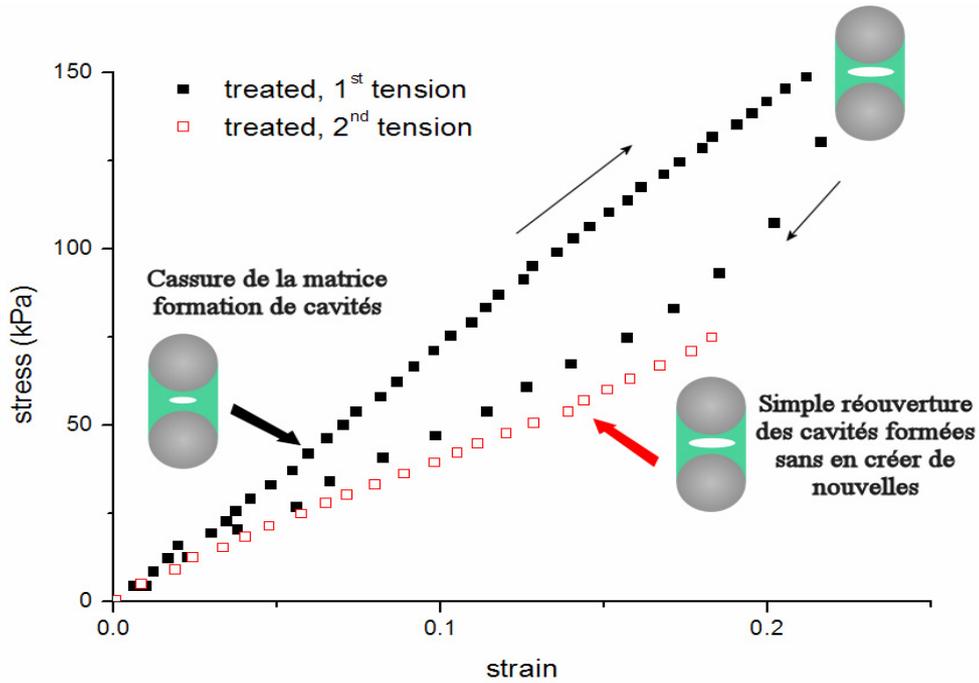


Figure III-11 - Formation de cavités au sein du composite à particules greffées.

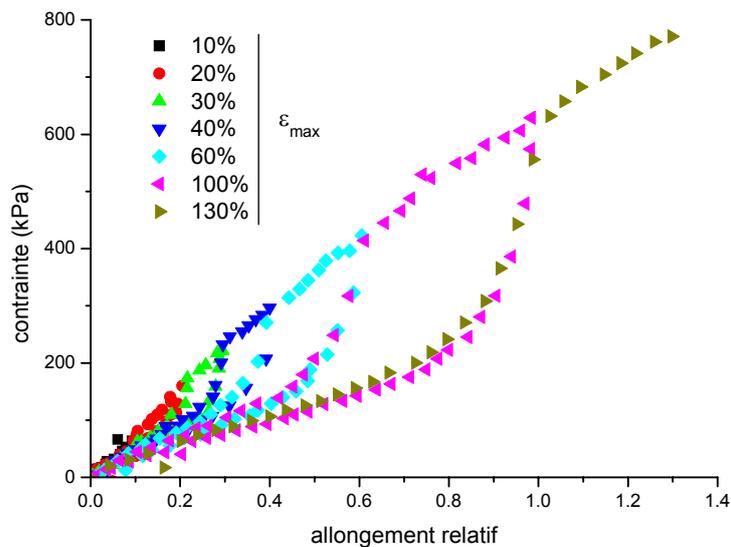


Figure III-12 - Adoucissement de contraintes ou effet Mullins (RTV1062, $\phi=10\%$)

c) Point de vue historique

Ce comportement tout à fait singulier de la première traction est bien connu : il s'agit de l'effet Mullins. Cet adoucissement des contraintes a été observé pour la première fois par Holt en 1930 ; le nom retenu par l'histoire est celui de Mullins qui a étudié plus en détail ce problème [6]. D'apparence assez anodine, ce problème était encore difficilement compris du point de vue quantitatif il y a encore dix ans ; en 1984, Mark le qualifiait encore « d'un des plus importants problèmes de l'élasticité des caoutchoucs ».

Il y a essentiellement deux interprétations à ce phénomène : la première, avancée par Mullins, Tobias et Harwood, suppose un cycle de polymère avec des domaines cristallisés induits par la déformation ; ces cycles font intervenir des processus hors équilibre qui sont encore mal compris. La seconde, émise par Bueche, Dannenberg et Rigbi, qui rejoint l'interprétation détaillée plus haut, introduit un mouvement relatif des charges par rapport à la matrice et une séparation charge-matrice qui permet comme nous le verrons plus tard, une réorganisation de la microstructure [7, 8].

d) Comportement à plus fort taux de charge

i. Matrice RTV141

Le polymère RTV 1062 ayant une viscosité trop forte pour incorporer plus de 10% de charges (sans modifier la matrice par ajout d'huile silicone), des essais mécaniques ont été effectués sur le polymère RTV141, chargé à 10% (c) et 30% (d). L'inconvénient de ce polymère est sa faible résistance à la rupture (les essais de traction sur ce polymère brut ont conduit à une cassure à seulement 40% de déformation).

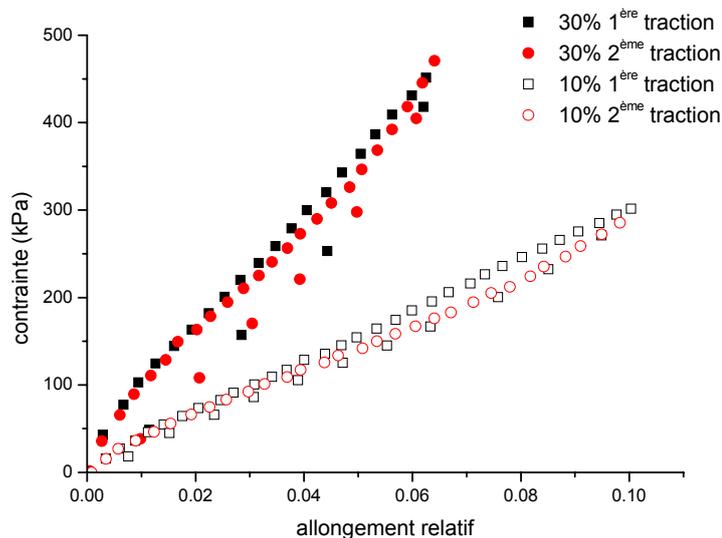


Figure III-13 - Effet Mullins et fraction volumique en charge d'un composite structuré à matrice RTV141, non traité. Les courbes de rétraction sont aussi reportées.

Première constatation, augmenter le taux de charge fait passer le module du composite de 3MPa à 7,3MPa. Par ailleurs, l'aire de l'hystérésis de la courbe de 1^{ère} traction-rétraction

est plus élevée pour le matériau le plus chargé : les décollements et cassures y sont plus nombreux (davantage de chaînes, gap entre les particules plus faible...)

ii. Matrice RTV1062

Il convient ici de rappeler qu'une solution mère à base de RTV1062 chargée à 30% est très visqueuse : le mélange est pâteux et la dispersion des particules difficile. Il a été nécessaire d'y adjoindre une huile silicone (référéncée 47V20) à hauteur de 60% en volume (d).

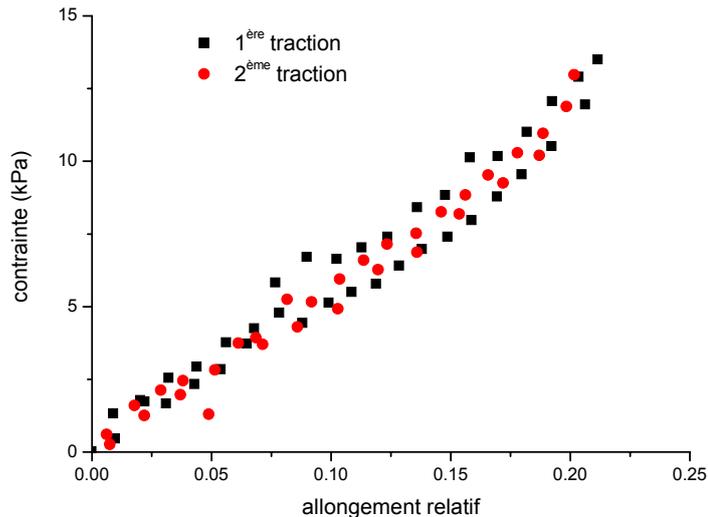


Figure III-14 - Effet Mullins dans la composite RTV1062+huile+30% de charges non traitées

L'adoucissement de contrainte est peu marqué sur cet échantillon : d'une part le faible module élastique limite l'ampleur du décollement (il faut étirer davantage le matériau pour atteindre les contraintes critiques), et d'autre part la forte concentration en huile introduit au sein des longues chaînes enchevêtrées de l'élastomère d'autres chaînes plus courtes, laissant certainement les charges se déplacer davantage.

2. Comportement magnétorhéologique

La microstructure en chaînes créée au sein de l'élastomère n'a, aux faibles fractions volumiques, qu'un faible effet renforçant par rapport à la structure isotrope, voire même en comparaison de l'élastomère brut. Mais là ne réside pas son principal intérêt : les particules magnétiques peuvent réagir à un champ externe qui va considérablement modifier le comportement mécanique du matériau. Les échantillons analysés sont (Tableau III-5).

Tableau III-4 - Mémo essai

	Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique	Courbe
(a)	RTV1062	Fer 99,5%	sans ou disilane	10%	Figure III-16
(b)	RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	30%	Figure III-19
(c)	RTV141	Fer 99,5%	sans	10%	Figure III-20
(d)	RTV141	Fer 99,5%	sans	30%	Figure III-20

a) Rhéologie

Les élastomères RTV1062 chargés à 10% (a) en fer montrent une forte rigidification du matériau en présence du champ : le module passe de quelques 420kPa à 2MPa aux plus faibles déformations ($\epsilon < 1\%$, cf. Figure III-15) ; au-delà, la pente baisse pour atteindre environ 420kPa. Pour isoler les effets du champ des effets élastiques, on définit une contrainte magnétique σ_H par :

$$\sigma_H = \sigma(H) - \sigma(H = 0) \quad (1.74)$$

Pour ce type de composite, la contrainte magnétique est maximale pour 4% de déformation ($\sigma_H = 15\text{kPa}$), puis diminue constamment jusqu'à $\epsilon = 45\%$, où l'effet du champ devient alors marginal en comparaison de la contrainte élastique (Figure III-17).

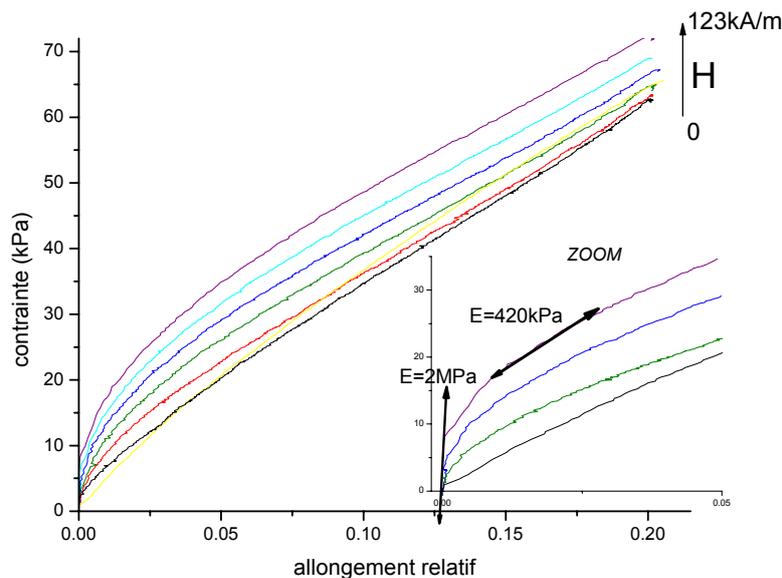


Figure III-15 - Composite chargé à 10% (matrice RTV1062). Plus le champ est intense, plus le module du matériau croît (on passe de 0,4 à 2MPa pour $\epsilon < 4\%$, et σ_H passe de 0 à 15kPa)

L'explication de cette rigidification du matériau soumis à un champ est la suivante : au niveau microscopique, le champ magnétique crée une force interparticulaire attractive dont la conséquence est de fortement rigidifier les chaînes de particules, qui agissent alors comme de véritables petites fibres. Puis, au cours de la déformation, la contrainte élastique va dépasser la contrainte magnétique et l'on va progressivement casser les fibres en des éléments de plus en plus courts.

La différence de module sous champ entre composite greffé et non greffé est inférieure à 10% : au cours de la première traction, des ruptures se produisent entre les particules et l'on

arrive à un module proche du système non greffé (Figure III-16); au cours de la seconde traction, les cellules concernées seront autant de lieux privilégiés de cassures des pseudo-fibres créées par le champ car l'énergie élastique+magnétique y est plus faible.

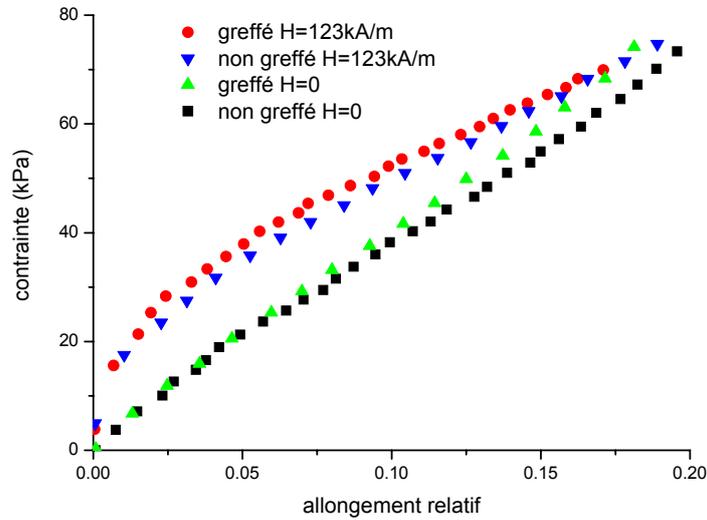


Figure III-16 - Composite chargé à 10% (matrice RTV1062). Le champ magnétique accroît le module du matériau. Aux faibles déformations, le module passe de 400kPa à 2MPa. Le greffage n'apporte qu'un modeste gain à l'accroissement de module dû au champ (moins de 5kPa)

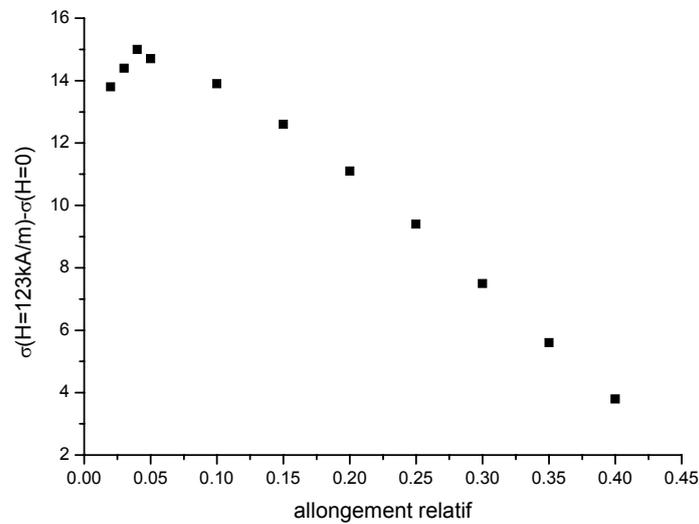


Figure III-17 - Accroissement de contrainte pour un champ de 123kA/m. Composite structuré chargé à 10%, matrice RTV1062

L'élastomère RTV1062, chargé à 30% (b), a un comportement légèrement différent dans la mesure où la contrainte magnétique croît sans présenter de maximum jusqu'à $\epsilon=20\%$ (Figure III-19). La forte teneur en huile ayant abaissé le module d'Young du matériau, de plus fortes déformations deviennent nécessaires pour casser les pseudo-fibres.

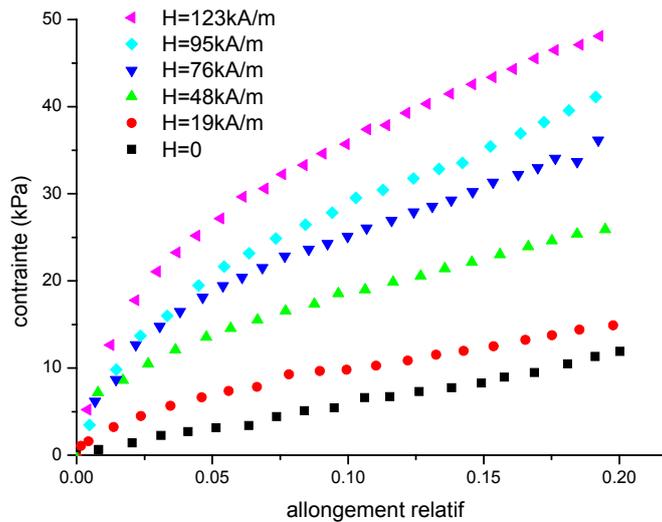


Figure III-18 - Comportement du composite chargé à 30% pour des champs croissants (matrice RTV1062+huile). L'effet est bien plus prononcé qu'à $\varphi=10\%$.

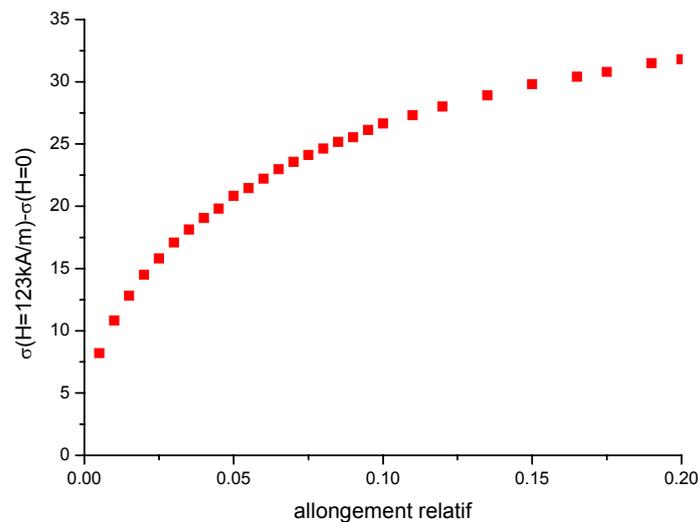


Figure III-19 - Augmentation de contrainte due à un champ de 123kA/m ($\varphi=30\%$, matrice RTV1062+huile)

Le même type d'expérience peut être réalisé pour l'élastomère RTV141, à des fractions volumiques de 10 (c) et 30% (d), cf. Figure III-20. Le maximum d'accroissement est atteint aux alentours de 1,5% de déformation, avec $\sigma_H=19kPa$ ($\varphi=10\%$) et $34kPa$ ($\varphi=30\%$). Bien sûr, σ_H est plus élevé à $\varphi=30\%$ car il y a davantage de chaînes dans l'échantillon, mais si l'on calcule la force magnétique s'appliquant sur une chaîne, sa valeur est 50% plus élevée à $\varphi=10\%$ qu'à un chargement de 30% : il semble donc que la structuration soit plus efficace aux faibles fractions volumiques (il y est plus aisé de disperser les particules, et l'on aura sans doute moins d'agglomération et moins de défauts, comme des liaisons inter chaînes).

Globalement, des valeurs similaires de $\sigma_{H \max}$ sont obtenues à fraction volumique identique, quelle que soit la matrice employée.

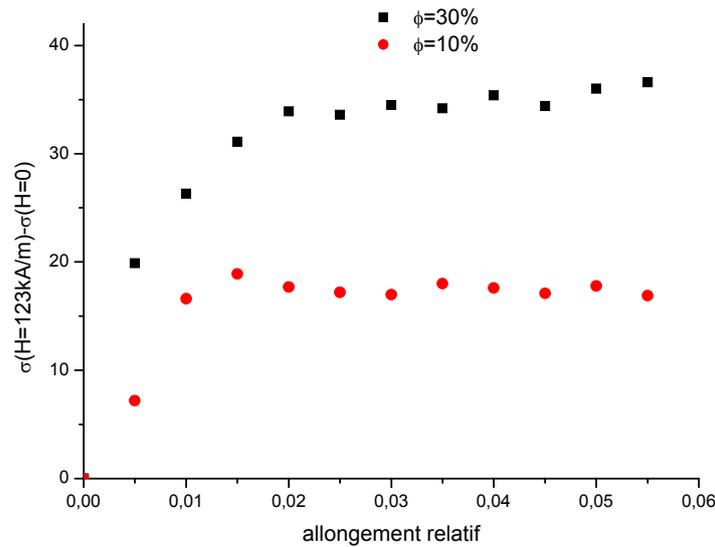


Figure III-20 - Augmentation de contrainte due à un champ de 123kA/m (φ=10 et 30%, matrice RTV141)

Enfin, il est à noter que ces systèmes dissipent fortement de l'énergie. Bien sûr, les élastomères et les composites isotropes présentent une hystérésis (par l'intermédiaire de cavitations, décollements, que nous regarderons plus en détail dans la section 3-IV page 142, qui leur est consacrée). Si l'on calcule la densité d'énergie dissipée ΔE :

$$\Delta E = \underbrace{\int \sigma d\varepsilon}_{\text{traction}} - \underbrace{\int \sigma d\varepsilon}_{\text{rétraction}} \quad (1.75)$$

La Figure III-21 montre que l'hystérésis augmente très fortement avec le champ : la densité d'énergie dissipée passe de 500 J.m^{-3} à champ nul à près de 3000 à 123kA/m, pour un $\varepsilon_{\text{max}}=20\%$. Cette dissipation semble croître linéairement avec le champ.

Pour le composite chargé à 30%, le phénomène est encore plus prononcé : aux plus forts champ la dissipation augmente d'un facteur 5 par rapport au matériau à 10% (Figure III-22). On peut donc dire que plus la microstructure est bien formée, plus l'effet magnétorhéologique et la dissipation sont accrus. On peut imaginer que plus les pseudo-fibres sont nombreuses et rigides, plus leur cassure en fibres plus petites relâche l'énergie élastique stockée dans la matrice, traduisant une certaine complexification de la matrice aux fractions volumiques importantes.

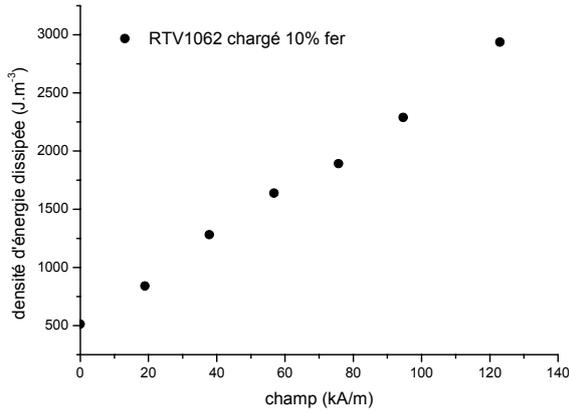


Figure III-21 - Hystérésis pour le composite chargé à 10%

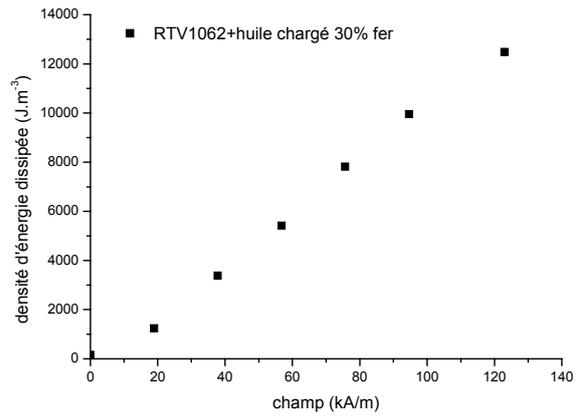


Figure III-22 - Hystérésis du composite chargé à 30%

b) Modélisation

L'accroissement de contrainte due au champ peut être modélisé en calculant l'énergie d'interaction entre deux particules voisines assimilées à des dipôles. L'énergie d'interaction pour des particules de même moment magnétique m est :

$$E_{12} = \frac{|m|^2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{4\pi\mu_0\mu_l |r|^3} \quad (1.76)$$

où θ est l'angle que font les deux particules avec le champ, r est la distance entre les centres des particules (assimilées à des dipôles).

En traction uniaxiale, $\theta=0$ et r s'exprime en fonction de la déformation :

$$r = (2a + g)(1 + \varepsilon) \quad (1.77)$$

où g est le gap séparant deux particules au sein de la chaîne.

On suppose alors que les particules sont arrangées en longues chaînes et qu'il n'y a pas d'interactions multipolaires. La densité d'énergie totale est obtenue en multipliant l'énergie entre deux particules donnée en (1.76) par le nombre de particules et en divisant par le volume :

$$U = \frac{N}{V} E_{12} = \frac{\phi}{4/3 \pi a^3} E_{12} = \frac{-3\phi |m|^2}{8\pi^2 \mu_0 \mu_l a^3 (2a + g)^3 (1 + \varepsilon)^3} \quad (1.78)$$

La contrainte d'origine magnétique est alors:

$$\sigma = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon} = \frac{9\phi |m|^2}{8\pi^2 \mu_0 \mu_l a^3 (2a + g)^3 (1 + \varepsilon)^4} \quad (1.79)$$

En suivant l'approche proposée par Jolly et Carlson [9], on exprime le moment magnétique m comme :

$$|m| = J_p V_{part} \quad (1.80)$$

où J_p est la polarisation de la particule de volume V_{part} .

Pour se rapprocher au plus près du comportement magnétique d'une chaîne de particules, Jolly introduit un comportement magnétique non linéaire calculant la répartition du flux magnétique au sein du réseau de particules : on considère que les particules sous champ se composent d'une zone non saturée et d'une autre qui l'est (cette dernière croissant avec l'intensité du champ). Un paramètre k est introduit dans la relation liant B à B_s ; ce paramètre tient compte de l'interaction avec les particules adjacentes d'une microstructure plus compliquée que de simples chaînes (structure colonnaire BCT, agrégats, particules isolées dans la matrice...). L'expression de J_p est alors :

$$J_p = \frac{1,5\alpha^3 B + (1 - \alpha^3) J_s}{1 + 1,5\phi\alpha^3} \quad (1.81)$$

où α est donné par :

$$1,5B_s\phi(1 - \alpha^2) \left(1 + k \frac{\frac{2}{3}\phi - 1}{1 + \alpha} \right) = B \quad (1.82)$$

En prenant $k=5$ et un rapport $g/a=5,6\%$ (calculé au paragraphe d), page 122), un bon accord est obtenu pour $\varepsilon > 3\%$ (Figure III-23). En dessous, les charges sont très proches, la force magnétique très intense et le comportement est plutôt celui de fibres rigides qui vont peu à peu se casser. Ce dernier modèle conduit à l'existence maximum pour la contrainte (sur la courbe, il est à $\varepsilon=5\%$), mais en introduisant arbitrairement deux classes de chaînes : celles de longueur égale à l'échantillon, et des chaînes courtes [4].

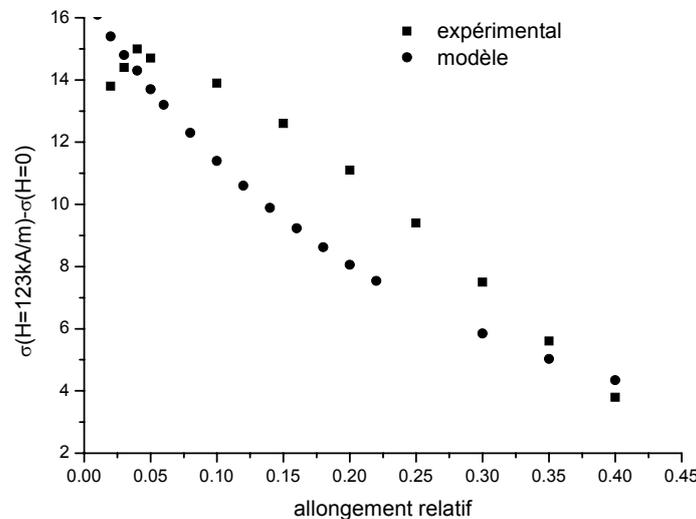


Figure III-23 - Contrainte magnétique et modèle. Composite RTV1062, $\phi=10\%$

3. Influence des chaînes adjacentes

La structure unidirectionnelle formée au sein de l'élastomère prend tout son sens lors de tractions dans la direction de la structure, ou de cisaillements dans la direction transverse, tout en ayant un champ parallèle aux chaînes.

Il s'agit ici d'étudier l'effet des chaînes adjacentes, aux fortes fractions volumiques, via un cisaillement annulaire (Figure III-24). Dans ce genre de système, les chaînes se déforment peu selon la direction de la traction et l'on ne s'attend pas à ce que le champ ait une grande influence sur le module du système car il n'y a pas de déplacement relatif au sein d'une chaîne. Si les chaînes sont très proches, il est néanmoins possible qu'elles puissent interagir entre elles.

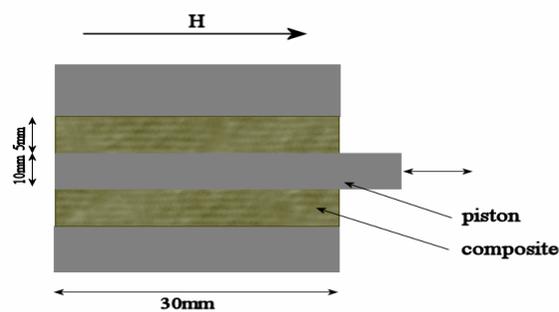


Figure III-24 - Géométrie adoptée pour le cisaillement annulaire.

Le Tableau III-5 reporte les composites qui ont été étudiés :

Tableau III-5 - Mémo essai

Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique	Courbe
RTV1062	Fer 99,5%	sans	10%	Figure III-25
RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	10%	Figure III-26
RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	30%	Figure III-27

En termes de module avec et sans champ, la rigidification du matériau à 123kA/m apparaît nettement mieux pour la matrice RTV+huile (au module très faible). Mais si ce changement apparent des propriétés mécaniques est plus intense dans un cas que dans l'autre, c'est surtout que la contrainte magnétique $\sigma_H = \sigma(H) - \sigma(H=0)$ est plus « visible » pour les matrices de faible module. La quantité pertinente est donc ce σ_H , qui isole la contribution magnétique des propriétés élastiques. Si l'on examine donc ce σ_H sur les courbes, on constate que l'augmentation de la contrainte due au champ reste faible en regard de ce qui était obtenu en traction uniaxiale : à $\varphi=30\%$, là où σ_H atteignait les 35kPa (Figure III-19), le gain atteint ici à peine 4kPa (pour un γ de 0,5) et 1,3kPa à $\varphi=10\%$ (quelle que soit la matrice). Que σ_H croisse avec la fraction volumique est normal : plus on charge la matériau, plus les chaînes sont nombreuses (en supposant que le gap au sein des chaînes ne soit pas modifié, la surface de la cellule élémentaire diminue quand φ augmente), mais ici la proportion $\sigma_H(\varphi=10\%)/\sigma_H(\varphi=30\%)$ n'est plus retrouvée. Concluons-en que lorsque la fraction volumique augmente, les chaînes se complexifient tandis que les liaisons interchaînes sont facilitées par

une distance de séparation décroissant avec la fraction volumique (à $\phi=10\%$, les chaînes sont séparées typiquement de trois fois le rayon des particules mais plus que de 0,95 à $\phi=30\%$).

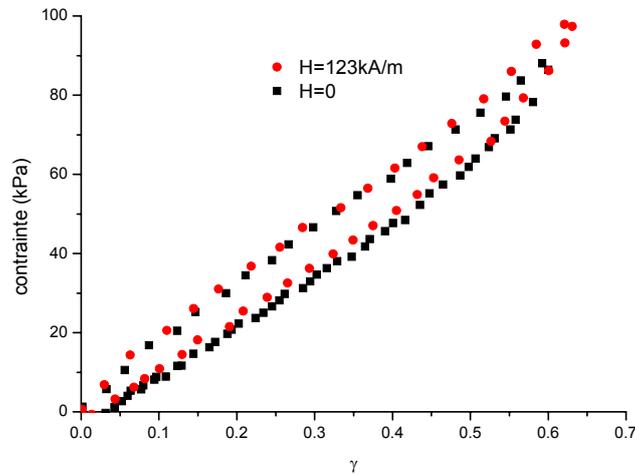


Figure III-25 - Cisaillement annulaire du composite chargé à 10% (matrice RTV1062)

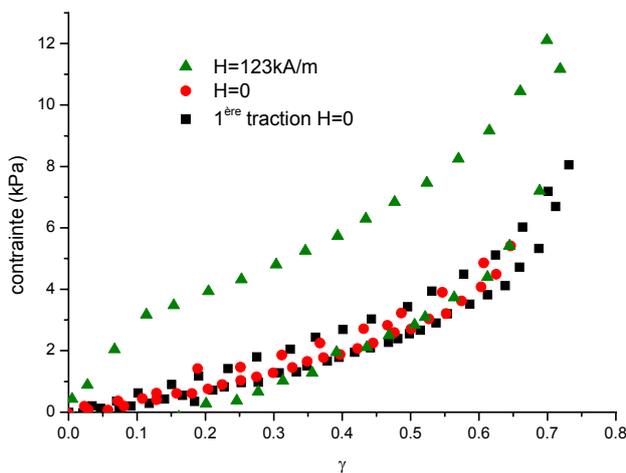


Figure III-26 - Cisaillement annulaire du composite chargé à 30% (matrice RTV1062+60% d'huile)

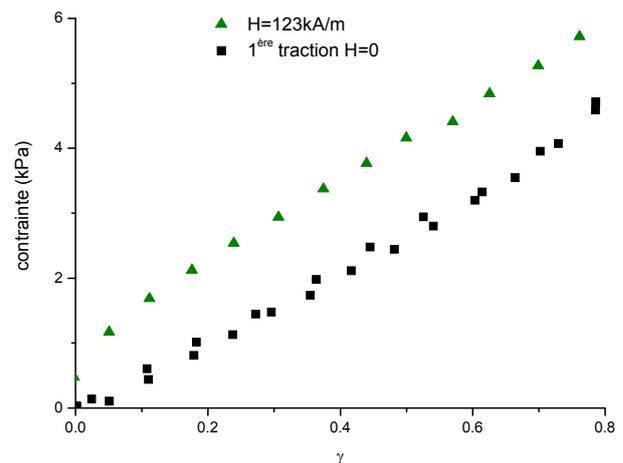


Figure III-27 - Cisaillement annulaire du composite chargé à 10% (matrice RTV1062+60% d'huile)

4. Modélisation

a) Modélisation analytique

Pour prédire le comportement du composite, un modèle analytique micromécanique a été développé sur une cellule élémentaire qui peut générer une chaîne représentative par réplication tout au long de l'axe de la chaîne. Cette cellule est un cylindre, véritable brique du composite, est constitué de deux demi-sphères enrobées dans un large cylindre d'élastomère. L'application des conditions limites adéquates (décrites ci-dessous) sur la surface de ce cylindre construit une structure en chaîne dans la direction de sollicitation (Figure III-28).

Dans la réalité, le composite magnétorhéologique a une microstructure très complexe ; on peut penser aux agrégats perturbant l'arrangement des chaînes, à des défauts d'alignement,

à la longueur des chaînes... L'approche retenue est d'isoler les paramètres physiques importants pour ce type de système, à savoir : la structure anisotrope, le gap séparant deux particules au sein d'une même chaîne, et la fraction volumique des charges. La structure globale est ainsi vue comme faite de particules idéalement espacées d'un même gap g , faisant du rapport g/a du gap sur le rayon des particules le paramètre essentiel de ce modèle. La fraction volumique Φ fixe la distance interchaînes, représentée ici par la quantité L . L est l'épaisseur de l'anneau d'élastomère entourant les particules, et est calculée comme une fonction du rapport g/a et de la fraction volumique ϕ des inclusions :

$$L = \sqrt{\frac{4a^2}{3\phi\left(2 + \frac{g}{a}\right)}} - a \quad (1.83)$$

La cellule étant testée en traction uniaxiale, le déplacement est constant sur les extrémités du cylindre. Il est fixé à 0 sur la section inférieure, et à $\varepsilon(2a+g)$ sur la supérieure, où $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ est la déformation imposée. La section latérale reste droite à cause de la présence des chaînes adjacentes, mais le rayon moyen du cylindre peut décroître en accord avec le coefficient de Poisson : $\Delta V = \varepsilon(1 - 2\nu)$

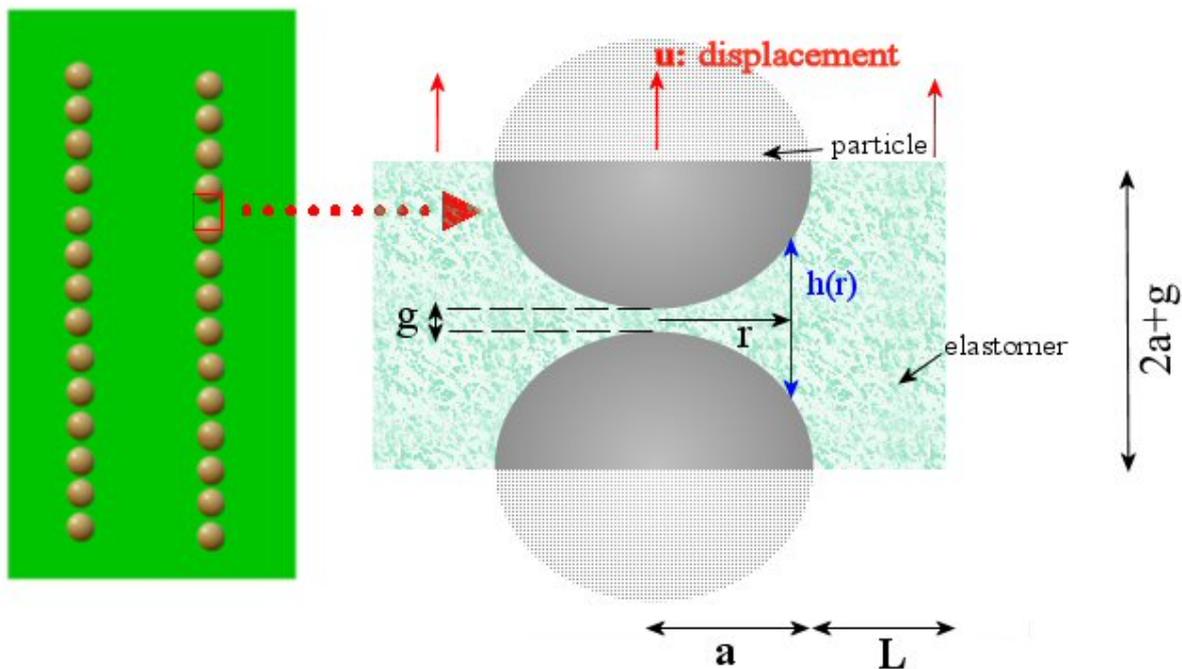


Figure III-28 - La cellule élémentaire sur laquelle le modèle est basé.

Le confinement de l'élastomère par deux surfaces incurvées (les sphères) perturbe fortement le champ de contrainte, ce qui rend la résolution analytique exacte de ce système difficile. Par conséquent, la résolution sera basée sur la méthode de milieu effectif pour un système de sphères concentrées, tel que décrite par Christensen [1]. L'approximation de l'élasticité linéaire sera utilisée puisqu'elle donne une approximation correcte du comportement du matériau jusqu'à $\varepsilon=3$ (RTV1062).

Christensen fait une analogie avec la mécanique des fluides, et utilise l'approximation de lubrification pour calculer le champ de déformation.

Dans un premier temps, le problème d'un fluide entre deux plaques séparées d'une distance h est résolu ; les conditions aux limites sont :

$$\begin{aligned} \text{en } z = \pm \frac{h}{2}, \quad u_z &= \pm \frac{u}{2} \\ u_r &= 0 \end{aligned}$$

avec u le déplacement des parois.

Par ailleurs, le matériau est considéré comme incompressible, et donc :

$$\varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{zz} = 0 \quad (1.84)$$

Les composantes du tenseur des déformations exprimées en termes de déplacement étant :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r} \\ \varepsilon_{\theta\theta} &= \frac{u_r}{r} \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{\partial u_z}{\partial z} \\ \varepsilon_{rz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (1.85)$$

Reste alors à résoudre l'équation d'équilibre des forces pour ce système :

$$\begin{cases} -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu_m \Delta u_r = 0 \\ -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu_m \Delta u_z = 0 \end{cases} \quad (1.86)$$

où l'on a noté p la pression hydrostatique et μ_m le module de cisaillement.

Suivant l'approximation de la lubrification, Christensen néglige u_z devant u_r , et la dérivée suivant r de u_r devant sa dérivée suivant z . (1.86) devient :

$$\begin{aligned} \mu_m \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} &= \frac{\partial p}{\partial r} \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (1.87)$$

dont la solution est :

$$\begin{aligned} u_r &= \frac{3}{4} \frac{u}{h} r \left(\frac{4z^2}{h^2} - 1 \right) \\ u_z &= -\frac{3}{2} \frac{u}{h} \left(\frac{4z^3}{3h^2} - z \right) \end{aligned} \quad (1.88)$$

en $z = \pm \frac{h}{2}$, (1.88) donne bien le déplacement imposé aux plaques.

$$u_r = 0$$

$$u_z = \pm \frac{u}{2}$$

Nous pouvons doré et déjà vérifier que ce champ de déplacement est en bon accord avec la solution donnée par les éléments finis (qui prend en compte la non linéarité du matériau). Ces figures montrent clairement le rôle joué par l'incompressibilité de l'élastomère, qui tend à très fortement déformer la région séparant le pôle des deux particules (Figure III-29).

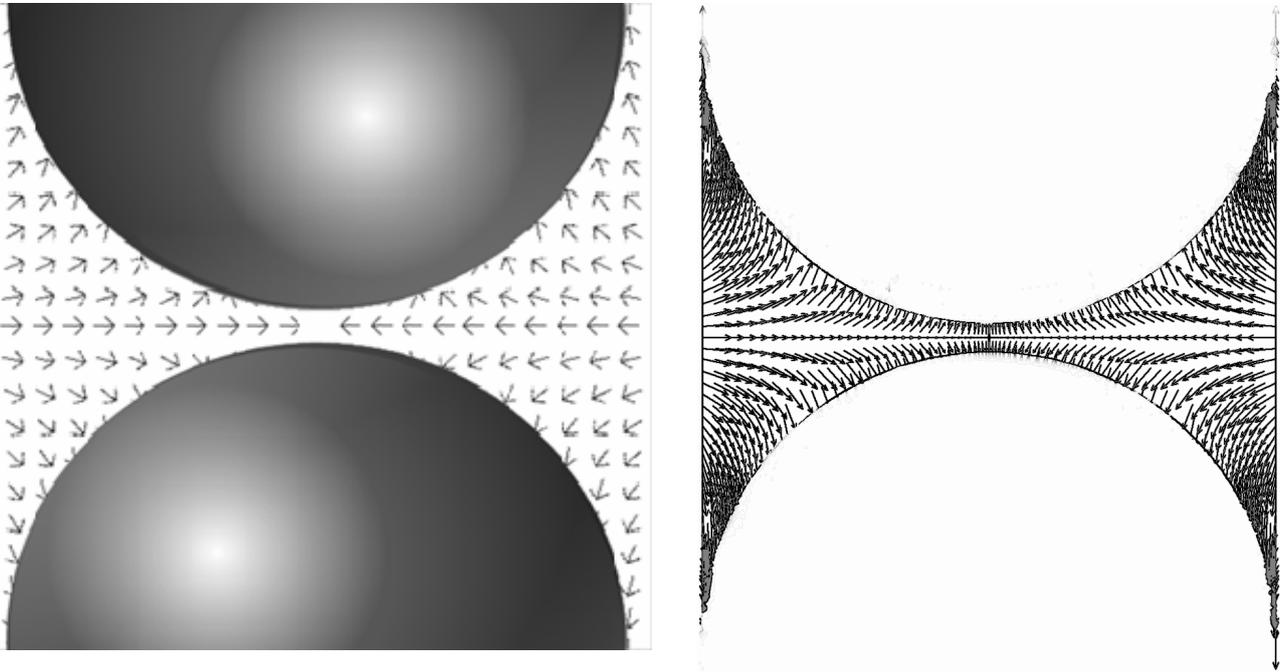


Figure III-29 - Comparaison du champ de déplacement calculé analytiquement (à gauche) et par éléments finis en utilisant une loi de comportement de l'élastomère non linéaire (à droite)

Pour de petits gaps, la densité d'énergie à une distance r est :

$$\begin{aligned}
 W &= \int_0^{\frac{h}{2}} w dz \\
 &= \int_0^{\frac{h}{2}} \frac{E_m}{3} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} dz \\
 &= \frac{3}{10} E_m \left(\frac{u}{h} \right)^2 h + \frac{1}{4} E_m \left(\frac{u}{h} \right)^2 \frac{r^2}{h}
 \end{aligned} \tag{1.89}$$

Le passage au système à deux sphères se fait en prenant dans (1.89) $h=h(r)$, et l'énergie totale obtenue en intégrant (1.89) entre les deux surfaces:

$$U = 4\pi E_m \int_0^a \left(\frac{3}{10} \left(\frac{u}{h} \right)^2 h + \frac{1}{4} \left(\frac{u}{h} \right)^2 \frac{r^2}{h} \right) r dr \quad (1.90)$$

Dans (1.90), $h(r)$ est la distance séparant les sphères ; (1.91) fournit une expression dans le cas de systèmes monodisperses, mais nous verrons qu'il est possible d'étendre cette analyse pour tenir compte de la distribution de taille de particules, cf. (1.97).

$$h(r) = 2a \left(1 + \frac{g}{2a} - \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2} \right) \quad (1.91)$$

qui se réécrit :

$$U = \frac{\pi}{8} E_m u^2 a \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{\left(\frac{g}{2a} + 1 - \cos \theta \right)^3} d\theta \quad (1.92)$$

Soit, pour $g \rightarrow 0$,

$$U = \frac{\pi}{4} E_m u^2 \frac{a^2}{g} \quad (1.93)$$

La dernière étape consiste à identifier l'énergie donnée par (1.93) à un système homogène équivalent, de module E_{eff} :

$$U = \frac{1}{2} E_{eff} \left(\frac{u}{2a+g} \right)^2 \pi a^2 (2a+g) \quad (1.94)$$

en notant :

- E_m le module d'Young de l'élastomère (matrice)
- E_{eff} le module d'Young effectif
- u le déplacement imposé sur la cellule élémentaire
- a le rayon des inclusions
- g le gap entre les sphères

En identifiant (1.94) à (1.93), il vient le module effectif :

$$E_{eff} = \frac{3}{4} E_m \frac{2a+g}{g} \quad (1.95)$$

La relation contrainte-déformation pour la cellule élémentaire est obtenue en rajoutant à l'expression précédente un anneau d'élastomère d'épaisseur L . L'interaction entre les deux systèmes n'est pas prise en compte car les deux sphères seules contribuent à plus de 60% de la force totale à $\epsilon=10\%$, ce qui permet d'écrire :

$$\sigma = \frac{E_{\text{effectif}} \varepsilon a^2 + E_m \varepsilon \left[(a+L)^2 - a^2 \right]}{(a+L)^2} \quad (1.96)$$

Pour valider cette dernière hypothèse, ce modèle analytique de cellule élémentaire est confronté à des simulations numériques (détaillées dans le paragraphe suivant), où le comportement non-linéaire de l'élastomère et la complexité du champ de contraintes locales sont pris en compte, aboutissant à un très bon accord (Figure III-30).

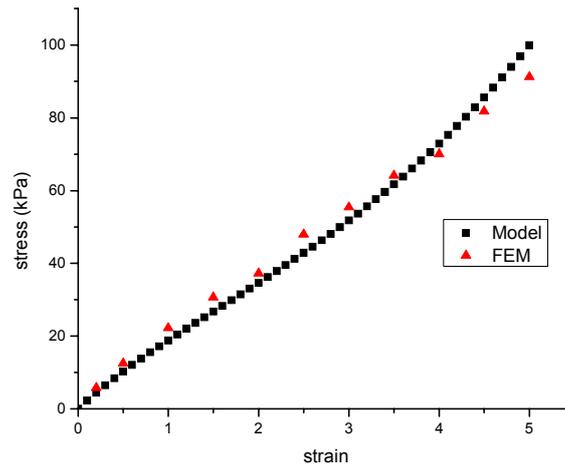


Figure III-30 - Comparaison sur une cellule élémentaire entre le modèle analytique et des simulations FEM. $\varphi=10\%$, $g/a=10\%$.

Cette approche, développée dans le cas de particules monodisperses, peut facilement être étendue à une distribution de taille de particules. Pour ce faire, l'équation (1.91) qui donne la distance séparant les deux sphères est réécrite. En notant a_1 et a_2 les rayons des sphères constituant la cellule élémentaire, $h(r)$ devient :

- pour $r < \min(a_1, a_2)$

$$h(r) = g + a_1 - \sqrt{a_1^2 - r^2} + a_2 - \sqrt{a_2^2 - r^2} \quad (1.97)$$

- pour $r > \min(a_1, a_2)$

$$h(r) = g + a_1 - \sqrt{a_1^2 - r^2} + a_2$$

Ici, nous supposons que les particules voisines des deux considérées ne modifient pas le champ de déplacement, ce qui permet d'écrire dans (1.97) que la section d'élastomère entourant la plus petite des particules ne se déforme pas.

La démarche pour trouver le module effectif final reste la même, l'énergie du système à deux sphères de module E_{eff} est identifiée à celle d'un cylindre d'élastomère de hauteur $a_1 + a_2 + g$:

$$U = \frac{\pi}{2} E_{\text{eff}} \left(\frac{u}{a_1 + a_2 + g} \right)^2 \max(a_1^2, a_2^2) (a_1 + a_2 + g) \quad (1.98)$$

ayant ainsi calculé E_{eff} en fonction de E_m , a_1 , a_2 et g , une relation contrainte-déformation similaire à (1.96) est déduite :

$$\sigma = \frac{E_{\text{effectif}} \varepsilon a^2 + E_m \varepsilon \left[(a+L)^2 - a^2 \right]}{(a+L)^2} \quad (1.99)$$

où $a = \max(a_1, a_2)$

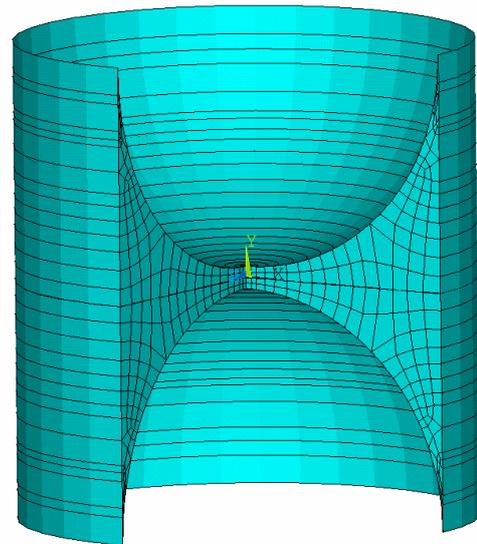
Dans (1.99), L est calculé sur la base d'une distribution gaussienne de taille de particules de sorte que sur une chaîne complète la fraction volumique Φ soit bien définie.

Ce modèle analytique repose sur l'élasticité linéaire. Or, le comportement de l'élastomère est tout autre. Par conséquent, des simulations numériques utilisant la technique des éléments finis ont été entreprises. Le but est triple : tester ce modèle linéaire, évaluer l'erreur commise par rapport à une loi de comportement non-linéaire, et enfin calculer les contraintes locales au sein de la matrice emprisonnée entre les deux sphères.

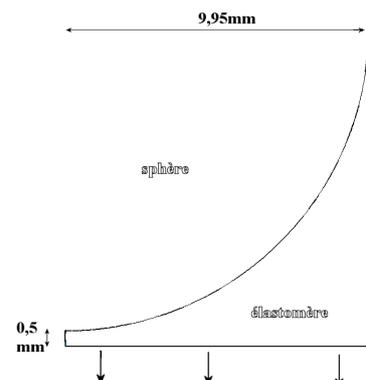
b) Simulation par éléments finis du système à deux sphères, sans décollement

Le premier but de ces simulations est de vérifier le domaine de validité du modèle analytique, puis d'analyser le champ de contrainte local. Le logiciel employé est décrit en annexe (page 198).

Pour réduire le temps de calcul, seul une partie du système déformé est calculé : la symétrie cylindrique permet de ne simuler qu'une « tranche » de matériau (plan \hat{r}, \hat{z}). Le système se réduit alors à deux demi-sphères séparées par un gap, en 2D. On peut encore gagner en temps de calcul en réduisant par quatre la surface à analyser grâce aux symétries axiales : première symétrie de réflexion par rapport à l'entre-deux sphères (système = une demi-sphère+un demi-gap), seconde selon \hat{z} (système = un quart de sphère+un demi-gap). La simulation repose désormais sur la résolution 2D d'un système constitué d'un quart de sphère, avec son gap associé.



Les éléments choisis supportent les fortes déformations et ont quatre degrés de liberté : les trois degrés de déplacement dans l'espace (u_z étant toutefois figé dans cette simulation 2D), et un quatrième correspondant à la pression hydrostatique. La simulation se place dans le cadre d'un système axisymétrique. Pour l'étude de notre système, ce degré de liberté de pression hydrostatique est très précieux. En effet, les simulations numériques d'un système constitué d'un élastomère engendrent des difficultés suite au comportement incompressible du



matériau, telles que : imprécision de la solution, mauvais champ de contrainte... Les éléments mixte déplacement-pression améliorent grandement la qualité des solutions produites [10].

La loi de comportement du matériau est de type Mooney-Rivlin, à cinq paramètres, dont on rappelle les paramètres (RTV1062):

$$C_{10}=13680 \text{ Pa}$$

$$C_{01}=39000 \text{ Pa}$$

$$C_{20}=C_{02}=0 \text{ Pa}$$

$$C_{11}=9720 \text{ Pa}$$

Le déplacement de la sphère est figé, tandis que l'élastomère est étiré de 4,5mm (soit une déformation relative au gap de 450%, ou encore une déformation de la cellule de 21,4% pour $g/a=10\%$).

c) Comparaison avec un système modèle à deux sphères

i. Dispositif expérimental

L'objectif est ici de confronter modélisation analytique, éléments finis et expériences sur un dispositif dont tous les paramètres sont contrôlés. Cette approche originale met à profit deux sphères d'acier, écartées d'une distance g , puis moulées dans un élastomère.

Les sphères ont un diamètre de $1,99 \cdot 10^{-2} \text{ m}$, et subissent un prétraitement afin de travailler avec des surfaces reproductibles et d'en augmenter la réactivité : on procède ainsi à un polissage avec des papiers abrasifs de carbure de silicium de plus en plus fins (jusqu'au grade 1200) pour se débarrasser de la couche d'oxydes. Elles sont ensuite vissées à une potence qui fixe, grâce à un bras coulissant manœuvré par un fin pas de vis, de fixer l'écartement entre les sphères (Figure III-31). Elles seront de plus bien maintenues en vis à vis, pour ne pas avoir de contrainte initiale lors du montage sur le rhéomètre.

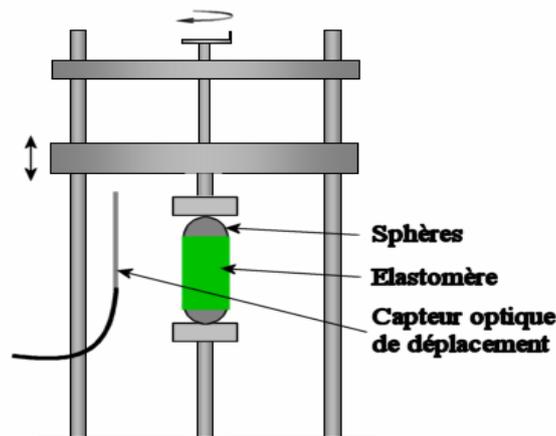


Figure III-31 - Dispositif expérimental utilisé pour le moulage des deux sphères. Un capteur optique assure le parfait ajustement du gap désiré.

Les billes d'acier sont mises en contact, et cette position est repérée à l'aide d'un capteur optique de déplacement. Ce capteur optique, commercialisé par MT Instruments, modèle KD320A, permet de mesurer des distances relatives précises à $30 \mu\text{m}$ près dans la gamme 0-4mm, par rapport à une surface réfléchissante. Un moule en téflon, constitué de deux demi

cylindres creux, accueillera l'élastomère. Après dégazage et moulage du polymère, la sphère supérieure est à nouveau rabaissée jusqu'à l'écartement désiré.

Pour valider le modèle étendu au cas polydisperse, le même genre de dispositif sera mis à profit mais cette fois avec deux sphères de tailles différentes (Figure III-32). En vis-à-vis de la sphère de 2cm, une plus petite (1,2 cm), enfoncée jusqu'à mi-hauteur dans un réceptacle cylindrique de diamètre 2cm (pour se conformer aux hypothèses du modèle où il n'y a d'interaction qu'entre deux particules).

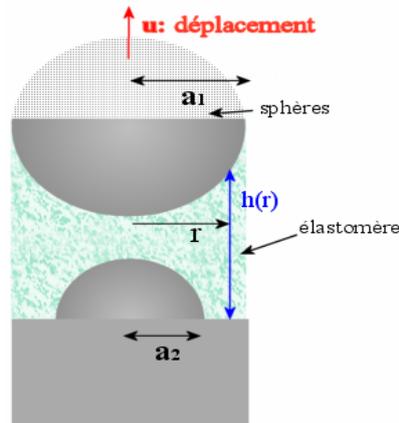


Figure III-32 - Système à deux sphères. $d_1=2\text{cm}$, $d_2=1,2\text{cm}$

S'agissant de modéliser la rhéologie du composite en l'absence de tout endommagement, les sphères ont subi un traitement de surface renforçant l'adhésion avec le polymère. Le protocole de traitement suit celui élaboré pour les plaques de fer. Toutefois, la concentration en produit greffant a été portée à 10% pour améliorer l'adhésion sur ces sphères dont l'état de surface n'est pas précisément connu et dont le polissage ne peut qu'être approximatif.

ii. Résultats

La courbe contrainte-déformation expérimentale n'exhibe pas de brusques variations ; un changement de pente se distingue toutefois vers $\varepsilon=0,7$. Par ailleurs, les deux sphères d'acier étant traitées avec un primaire renforçant considérablement l'adhésion, la cassure se produit à $\varepsilon=4$, pour une déformation de 350kPa. Remarquons tout de même que la déformation à la rupture de ces sphères traitées s'approche de la résistance à la rupture de notre élastomère. Le choix d'un élastomère moins résistant nous conduirait à un problème de rupture cohésive à des contraintes plus faibles.

La comparaison éléments finis/expérience aboutit à un très bon accord ; en revanche, si le modèle analytique linéaire donne des résultats satisfaisants, l'accord est moins bon pour la plage de déformation allant de $\varepsilon=0,4$ à $\varepsilon=1,6$ (Figure III-33). Des conclusions similaires peuvent être tirées pour le système à deux diamètres de sphères.

Pour ces deux systèmes, le comportement jusqu'à la rupture pu être modélisé. Au-delà l'approche utilisée n'est plus valide, des cassures se propageant dans le matériau au fil des déformations ; une modélisation de la zone au-delà de ε_c sera proposée dans la section IV (page 142).

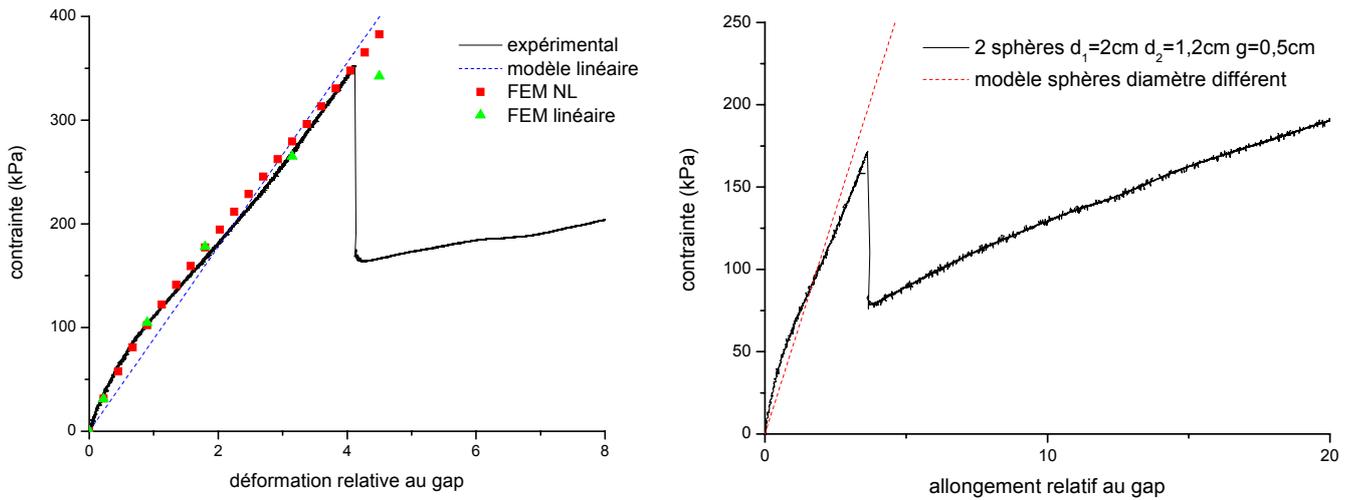


Figure III-33 - Confrontation du modèle et de l'expérience à deux sphères. A gauche, le système à deux sphères de même diamètre ($a=1\text{cm}$, $g=1\text{mm}$). A droite, le cas de deux sphères de diamètre différent ; le gap est fixé à $0,5\text{mm}$, pour renforcer l'effet des tailles différentes sur la contrainte.

d) Modélisation de la cellule élémentaire – application au composite greffé

Le matériau composite structuré est modélisé en le considérant formé de chaînes parfaites, constituées de particules toutes séparées par le même gap g . De ce fait, ce gap est le seul paramètre de ce modèle. Remarquons que ce type d'hypothèse a permis à divers auteurs de modéliser l'accroissement de module sous champ d'élastomères MR [11, 12]. Pour fixer la valeur du gap, la courbe théorique a été ajustée à la courbe de 1^{ère} traction d'un composite à particules greffées, pour de faibles déformations ($\varepsilon < 0,1$). Dans cette approche, on considère en première approximation que l'endommagement du matériau (décollements, cavités) est fortement réduit par le greffage et qu'aux petites déformations, la fraction de cellules décollées est faible ; le gap ainsi trouvé sera très proche de celui que l'on obtiendrait en faisant intervenir un décollement charge/matrice.

i. Chaîne constituée de particules monodisperses

Dans cette configuration, toutes les cellules constituant le composite sont identiques ; leur champ de contrainte peut être décrit à partir d'une seule cellule. L'ajustement du gap de l'équation (1.96) à la courbe expérimentale est réalisé pour un rapport $g/a=0,056$ (Figure III-34). Dans la mesure où la contribution des deux sphères varie en $\frac{2a+g}{g}$, cette détermination du gap est précise.

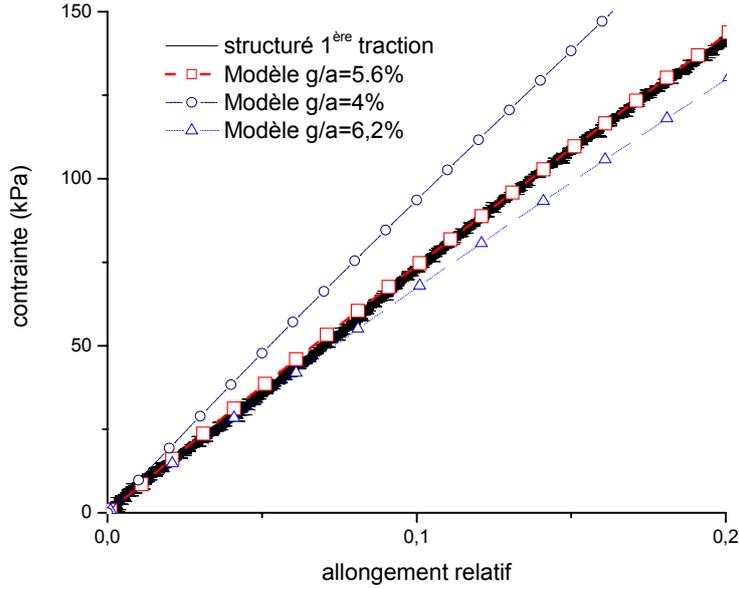


Figure III-34 - La sensibilité du modèle au gap permet d'ajuster précisément celui-ci à $g/a=5,6\%$

ii. Chaîne présentant une distribution de taille de particules

Ici, le gap est le même au sein des cellules, mais la taille des charges suit une distribution gaussienne. Cette dernière a été obtenue expérimentalement, par 200 mesures sur les particules de fer observées en MEB (Figure II-7). Le rayon moyen est $a_0=1,25\mu\text{m}$, pour un écart-type de $0,8\mu\text{m}$. A la différence du précédent modèle, chaque cellule élémentaire a sa propre déformation locale et relation $\sigma(\varepsilon)$; de ce fait, ce matériau constitué de N cellules sera à l'équilibre dès lors que :

$$\underbrace{E_{eff,0}\varepsilon_{cell,0}}_{\sigma_0} = \underbrace{E_{eff,1}\varepsilon_{cell,1}}_{\sigma_1} = \dots = \underbrace{E_{eff,N}\varepsilon_{cell,N}}_{\sigma_N} \quad (1.100)$$

avec la condition de déplacement d_{macro} imposé à l'échantillon de longueur H_{macro} :

$$\varepsilon_{macro} = \frac{d_{macro}}{H_{macro}} \quad (1.101)$$

$$\sum_{i=1}^N H_{cell,i} = \sum_{i=1}^N (a_{i-1} + a_i + g) = H_{macro} \quad (1.102)$$

$$\underbrace{\varepsilon_1 H_{cell,1}}_{d_1} + \underbrace{\varepsilon_2 H_{cell,2}}_{d_2} + \dots + \underbrace{\varepsilon_N H_{cell,N}}_{d_N} = \underbrace{\varepsilon_{macro} H_{macro}}_{d_{macro}} \quad (1.103)$$

A chaque déformation ε , le système constitué par (1.100) et (1.103) est résolu pour trouver la contrainte $\sigma(\varepsilon)$. Là encore, le rapport g/a est ajusté à la courbe expérimentale (Figure III-35), et l'on trouve un gap de 4,7% du rayon, assez proche de la valeur précédemment trouvée.

Bien sûr, la microstructure est bien plus complexe, et le gap ainsi trouvé représente un gap moyen, « effectif ».

Cette valeur aux alentours de 5% du rayon des particules peut être comparée à celle obtenue à partir de mesures de perméabilité d'un composite similaire, qui donne $g/a=6\%$ [13].

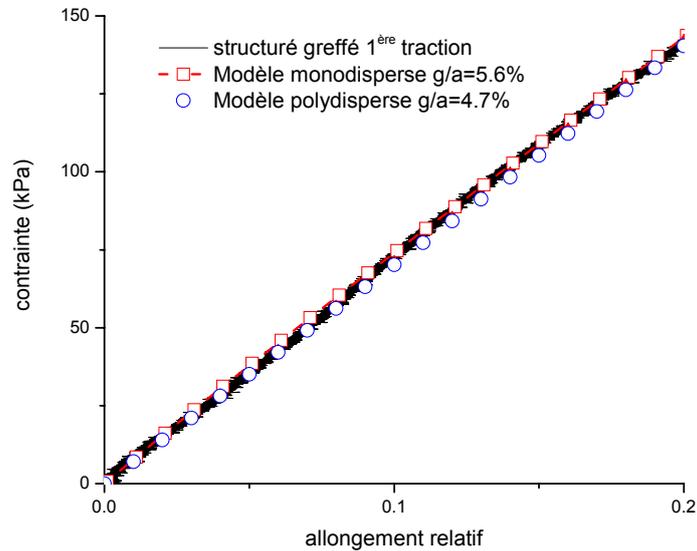


Figure III-35 - Un gap aux alentours de 5% du rayon des charges ajuste parfaitement le modèle à la courbe expérimentale ($\varphi=10\%$)

Le même type d'ajustement peut être réalisé pour les composites chargés à 10 et 30% dans une matrice RTV141. Le modèle monodisperse a été employé et conduit à des g/a de 3,1% et 2,3% respectivement pour $\varphi=10$ et 30%. Ces gaps plus faibles sont en bon accord avec les mesures de résistivité (qui seront abordées au sous-chapitre suivant, cf. Figure V-10 et Figure V-16) et de magnétorhéologie (les particules étant plus proche, l'interaction magnétique est un peu plus intense, ce qu'on retrouve sur les σ_H plus élevés d'une dizaine de pourcents pour cette matrice que pour les composites à base de RTV1062, cf. Figure III-20).

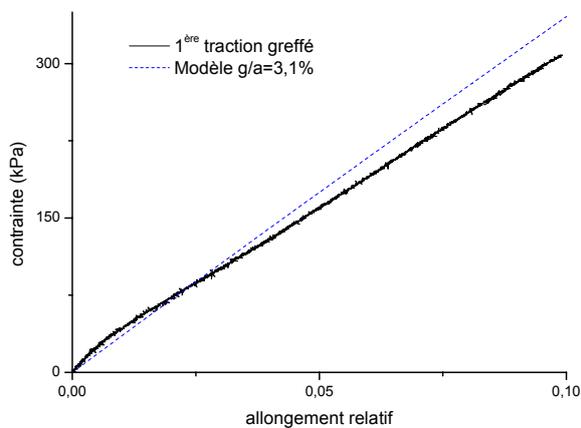


Figure III-36 - Pour $\varphi=10\%$, l'ajustement est réalisé pour un gap aux alentours de 3% du rayon

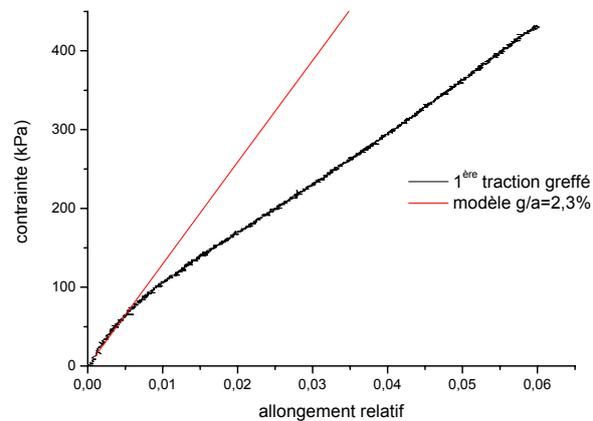
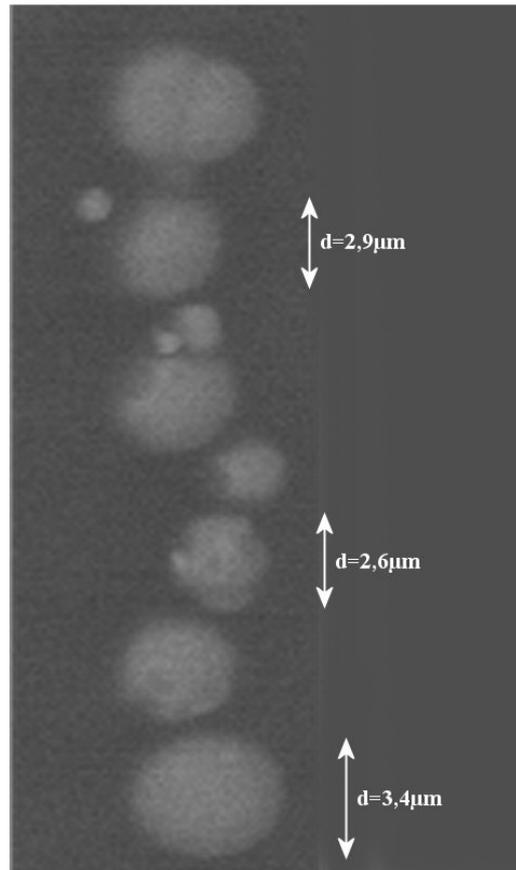


Figure III-37 - Pour $\varphi=30\%$, le rapport g/a est de 2,3%. Le changement de pente à $\varepsilon=1\%$ est à imputer à la fragilité du matériau (microfissures...)

L'existence d'un gap entre particules peut être mise en évidence par microscopie électronique (ci-après). Pour réaliser cette exploration in situ, une coupe longitudinale du composite a été réalisée grâce à un cryotome. Cet appareil refroidit l'échantillon, puis une lame coupe un morceau de quelques micromètres d'épaisseur.

Figure III-38 - Observation d'une coupe du composite en MEB

Les observations montrent l'existence d'un gap de l'ordre de grandeur de celui trouvé par l'ajustement. Or, l'existence d'un tel gap est assez inattendue du fait du fort champ magnétique utilisé au cours de la structuration.



Une première explication peut résider dans le temps d'approche de deux particules dans l'élastomère visqueux. Pour de petits gaps, la théorie de lubrification prédit un coefficient qui est celui de Stokes divisé par le gap normalisé $\alpha=g/a$ entre les surfaces. En appelant F_{magn} la force magnétique attractive entre particules, la vitesse relative est donnée par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{F_{magn}\alpha}{6\pi\eta a} \quad (1.104)$$

α est la distance entre particules. En fait, cette relation n'est valide que pour de petites séparations ($\alpha < 0,1$), mais pour calculer un ordre de grandeur, nous l'appliquons jusqu'à $\alpha=1$. De plus, aux champs forts ($\mu_0 H=0,5$ Tesla), on considère que la magnétisation atteint sa valeur de saturation M_s , se sorte que la force magnétique puisse être écrite dans l'approximation dipolaire comme :

$$F_{magn} = \frac{6m^2}{4\pi\mu_0 r^4} \quad (1.105)$$

avec $m = \mu_0 M_s \frac{4}{3} \pi a^3$

où M_s est l'aimantation de saturation ($1,716 \cdot 10^6$ A.m⁻¹ pour le fer).

En démarrant d'une séparation entre particules de trois diamètres (état initial pour une fraction volumique de 10%), et en s'arrêtant à 0,06a, le temps d'approche est de 6ms pour une viscosité $\eta=45$ Pa.s. C'est bien plus court que le temps d'application du champ lors de la structuration.

L'hypothèse qui peut être avancée est l'adsorption physique de chaînes de polymère sur la particule, ce qui offrirait ainsi une forte résistance à l'approche des charges, éventuellement associée à une longueur importante des chaînes du polymère, dont l'encombrement empêcherait l'accès aux petits gaps. Ces hypothèses seront confortées par des mesures de résistivité et de magnétostriction, exposées au dernier chapitre, page 251.

e) Champ de contrainte dans la cellule élémentaire

Du fait du faible gap existant entre les particules, les régions situées au niveau des pôles atteignent très vite des contraintes importantes. L'analyse par éléments finis qui suit concerne les champs de contrainte et de déformation, et toutes les figures reportent les premières déformations ou contraintes principales : il s'agit des plus grandes contraintes ou déformations locales, représentées dans un repère local où les termes non diagonaux de σ ou ε sont nuls. Les régions les plus foncées (en bleu) sont moins contraintes ou déformées que les plus claires (en rouge).

Tout d'abord, la carte des déformations principales révèle que l'anneau d'élastomère entourant les particules reste très peu déformé, quelque soit la déformation imposée (Figure III-39-b). A contrario, les contraintes se concentrent dans l'entre-deux sphères, et la direction des contraintes locales est clairement dirigée vers cette région. Cela signifie que l'effet de l'incompressibilité (outre la déformation imposée) est de concentrer toutes les contraintes vers le milieu du gap.

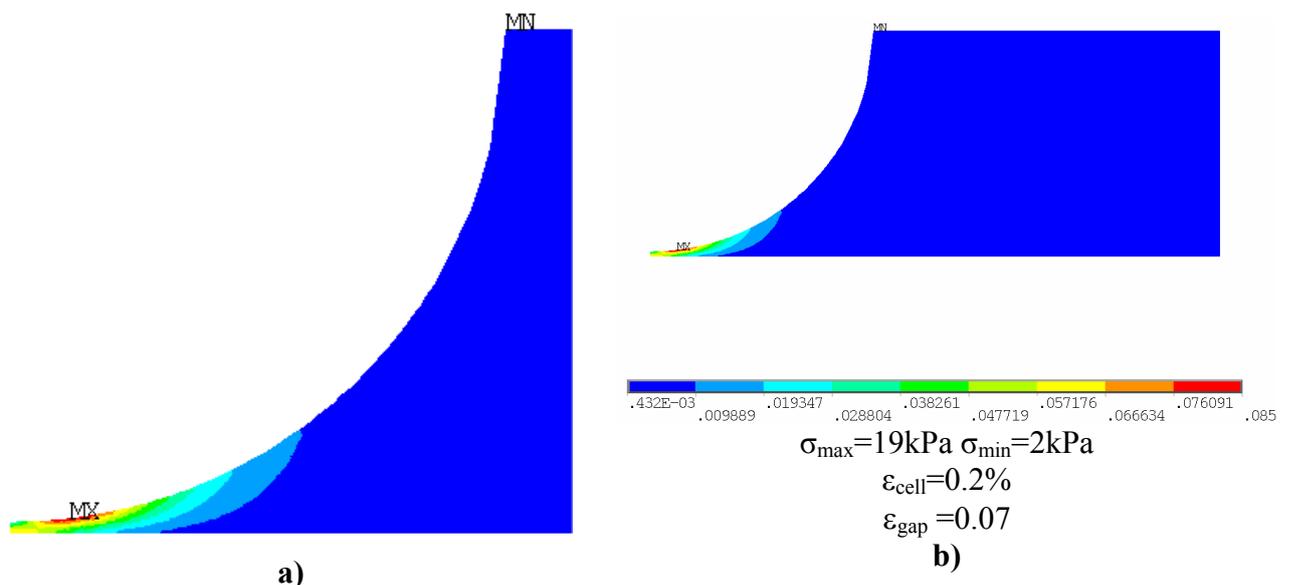
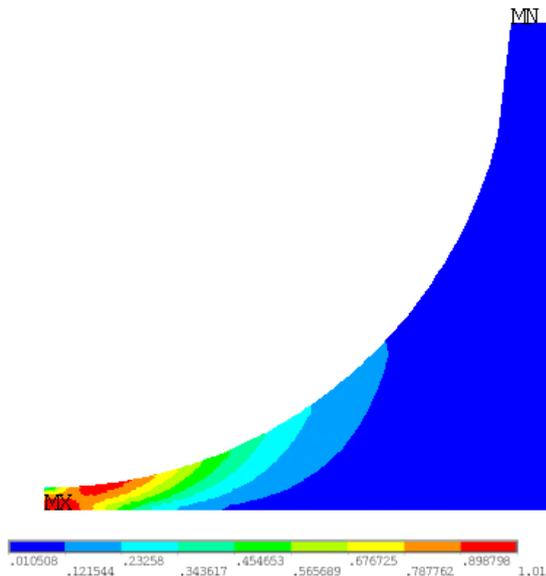


Figure III-39 - Champ de déformation au sein de la cellule élémentaire pour $\varepsilon_{\text{cell}} = 0,2\%$. A droite (b), l'anneau d'élastomère est peu déformé. A gauche, le zoon (a) montre le maximum de déformation à la surface de la sphère, à 15° du pôle. $g/a = 5,6\%$.

Le second point d'intérêt concerne l'emplacement de la plus forte contrainte. Pour les déformations les plus faibles, jusqu'à $\varepsilon_{\text{gap}} = 0,3$, la contrainte locale la plus élevée est à 15° du pôle, à la surface des inclusions, alors qu'aux déformations plus importantes, la zone la plus contrainte migre juste au milieu des deux particules, dans l'élastomère (Figure III-40). Par exemple, sur la première figure (Figure III-39-a), la contrainte maximale près du pôle est de 20kPa, contre 18kPa juste au milieu du gap. Si les liaisons fer-élastomère sont faibles,

l'endommagement prendra naissance à la surface de la sphère, avec une taille de 30° . Si maintenant les particules sont greffées avec un agent couplant, les liaisons entre matrice et charges sont fortement renforcées, et l'on s'attendra à une rupture cohésive à l'intérieur de l'élastomère, au milieu du gap, dès qu'une énergie critique est atteinte.



Champ de déplacement pour $\epsilon_{\text{gap}}=1.25$.
 $\sigma_{\text{max}}=380\text{kPa}$, $\sigma_{\text{min}}=13\text{kPa}$, $\epsilon_{\text{cell}}=3.4\%$

Figure III-40 - Champ de déformation de la cellule élémentaire pour $\epsilon_{\text{gap}}=1,25$ ($\epsilon_{\text{cell}}=3,4\%$)

La dernière figure FEM (Figure III-41) montre le champ de la première déformation principale sur la première ligne, et sur la seconde la première contrainte principale. Cette dernière grandeur quantifie l'intensité de la pression hydrostatique ($p = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$).

Les deux champs sont très similaires. Sur le champ de déformation, la ligne blanche délimite les zones de contrainte positive et négative ; la zone d'extension hydrostatique maximale est située au niveau du gap, entre les pôles des particules (8MPa), alors que celle de compression hydrostatique maximale (-25kPa) entoure les sphères. Ce dernier résultat joue un grand rôle puisqu'il aide à expliquer, dans le cas du décollement, pourquoi la cavité cesse de s'accroître au-delà de 60° , sous l'effet de la compression exercée au-delà par l'anneau d'élastomère.

Le champ de contrainte ne change fortement que pour les angles inférieurs à 60° . Par exemple, pour $\epsilon_{\text{gap}}=4$, la contrainte maximale est juste au milieu des deux particules ; le gradient de contrainte reste faible dans la direction de sollicitation, alors qu'il augmente rapidement sur l'axe transverse. Pour les régions plus éloignées du centre du système, l'analyse du champ de contrainte permet de supposer des contraintes quasi-homogènes le long de la direction de traction.

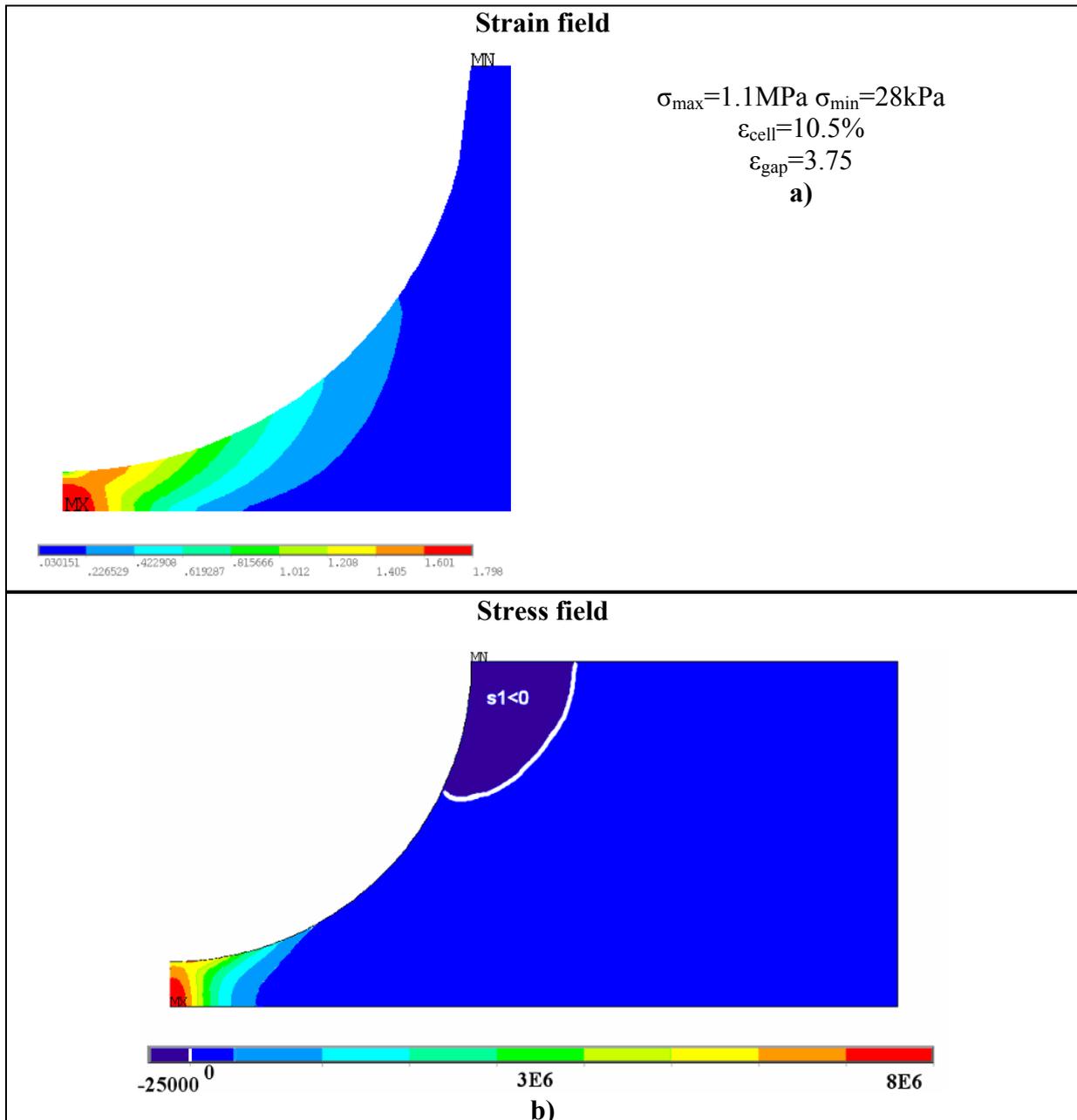


Figure III-41 - Champ de déformation (en haut) et de contrainte (en bas) pour une déformation de la cellule de 10,5%

L'hypothèse la plus forte du modèle est un espacement identique entre les particules constituant les chaînes. L'interaction entre sphères adjacentes n'a pas été prise en compte, mais par l'intermédiaire de simulations sur deux chaînes, l'impact des chaînes voisines sur la contrainte peut être évaluée, dans diverses configurations, que les chaînes adjacentes soient identiquement positionnées ou décalées d'un rayon (comme un damier). Les résultats indiquent que l'interaction reste négligeable (Figure III-42). La raison est que la zone où se concentrent les contraintes –à savoir le gap entre les deux sphères– est un ordre de grandeur plus petite que la distance moyenne entre chaînes, et donc peu influencées par les particules voisines. Le champ de déformation montre que la région séparant les chaînes est peu déformée, même si les chaînes sont décalées, c'est-à-dire lorsque le gap au niveau d'une chaîne coïncide avec l'équateur des particules constituant la chaîne voisine.

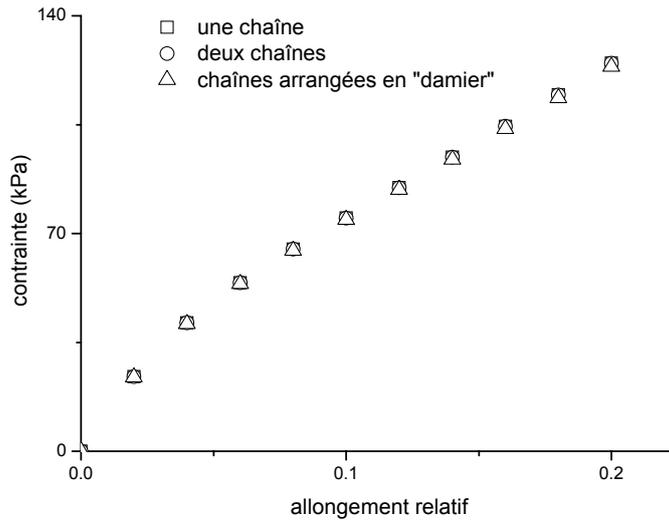


Figure III-42 - Influence des chaînes adjacentes évaluée par éléments finis (déformations planes)

Toutefois, aux fractions volumiques plus importantes, la distance interchaînes diminue, et l'effet des colonnes voisines se fait sentir à $\phi=30\%$, sans que la différence de contrainte n'excède 3%.

Le modèle suppose aussi que les charges sont des sphères parfaitement lisses, sans aspérités. A 40% de déformation, l'impact d'irrégularité de surface a été étudié (Figure III-43). De petites irrégularités ont été introduites dans la géométrie du système FEM à deux sphères ; si le champ de contraintes est quelque peu modifié, l'impact sur la contrainte totale est négligeable.

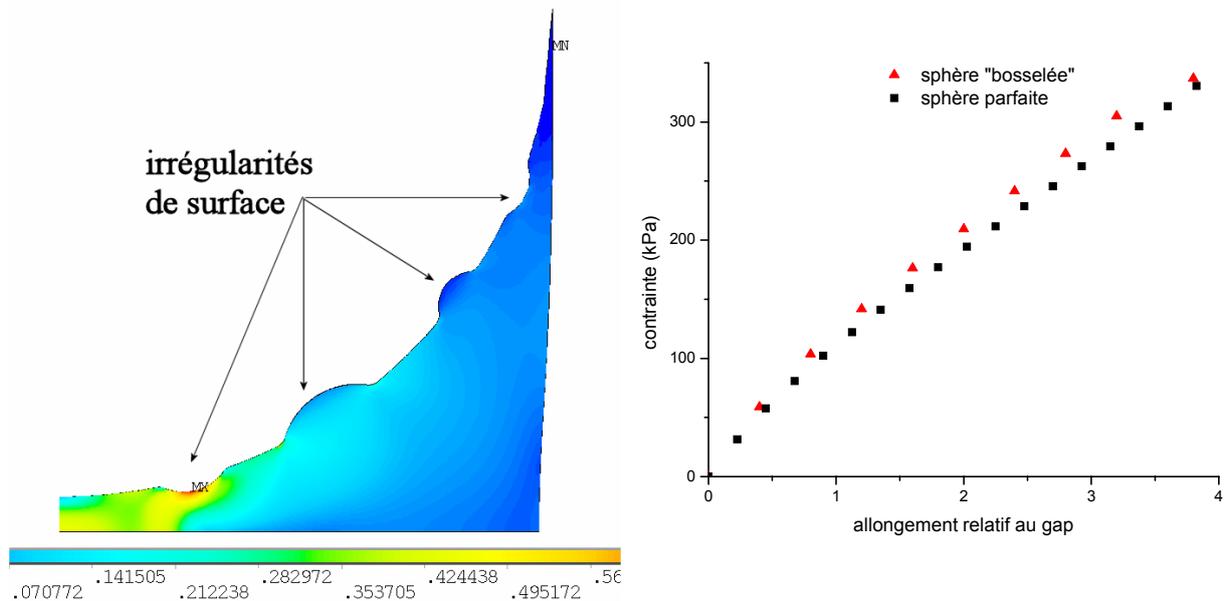


Figure III-43 - Comparaison entre des charges parfaites et rugueuses (FEM)

Un modèle analytique de milieu effectif a donc pu modéliser le comportement d'un matériau composite structuré aux charges greffées. Nous verrons par la suite que ces équations

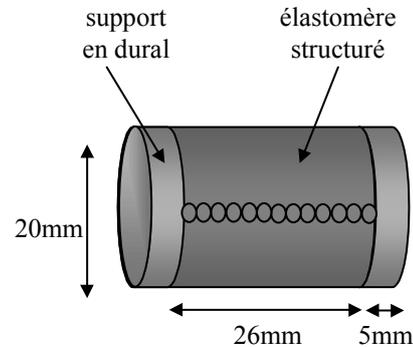
pourront être raffinées pour prendre en compte l'endommagement du matériau (décollement, cavitation).

5. Le composite structuré en compression

Pour parfaire l'étude en quasistatique du composite structuré, le comportement magnétorhéologique en compression a été étudié. A priori, cette configuration n'est pas favorable, aux fortes déformations, dans la mesure où les chaînes vont avoir tendance à se déformer et à ne plus être rectiligne. Il a été vu que sous champ, l'augmentation de contrainte du matériau venait de la rigidification des chaînes qui agissaient alors comme de véritables fibres aux faibles déformations. Mais une fois que l'énergie élastique dépasse l'énergie magnétique liant deux charges, la fibre se casse en deux, diminuant la contrainte. Le processus sera ici différent : le champ tendra à éviter que les chaînes ne perdent leur alignement avec le champ.

a) Géométrie des éprouvettes

Les éprouvettes de traction, ces longs cylindres de faible diamètre, ne conviennent plus pour les essais de compression : du fait de la faible rigidité de l'élastomère, de tels échantillons flamberaient en compression, faussant ainsi la mesure. La section des éprouvettes a été augmentée, la hauteur réduite, de façon à ce que l'axisymétrie soit respectée tout au long de l'essai. Cette nouvelle géométrie sera reprise pour les essais en sollicitations dynamiques.



b) Modélisation – Compression à champ nul

Le comportement en compression quasistatique n'est pas, comme les expériences vont le montrer, la simple extension du comportement en traction aux déformations négatives. Les simulations par éléments finis indiquent que dès les plus petites compressions, le module du matériau croît considérablement (Figure III-45).

Gent propose un traitement théorique pour les petites compressions [14]. Il décompose la compression en deux contributions :

- Une compression simple de l'élastomère, engendrant une force F_1
- Les effets de bord : l'élastomère est lié aux sphères et la préservation du volume déforme fortement le matériau, engendrant une force F_2

Le calcul du premier terme suppose que l'élastomère n'est pas lié à la surface des sphères et subit de ce fait une compression simple. En notant d le déplacement du système et $h(r)$ la distance séparant les sphères, g le gap ($g=h$ en $r=0$) :

$$dF_1 = 2\pi E \frac{d}{h(r)} dr \quad (1.106)$$

$$h(r) = g + 2a(1 - \cos \theta)$$

qui se réécrit :

$$F_1 = \pi a E \left(A \ln \frac{A}{A-1} - 1 \right) d \quad (1.107)$$

où A représente :

$$A = 1 + \frac{g}{2a} \quad (1.108)$$

Cette première force est faible par rapport à la contribution F_2 , en particulier quand le gap est petit. Mais le calcul du second terme est rendu difficile par le champ de contrainte complexe au sein de ce système ; Gent remplace donc les contraintes par le calcul d'une pression hydrostatique P, fonction de la seule distance latérale r. Le calcul se fait dans le cadre où les plans horizontaux ne se déforment pas, tandis que les plans verticaux ont un déplacement parabolique (Figure III-44). Cette approximation n'est valide qu'au centre du système, là où la contribution est la plus importante.

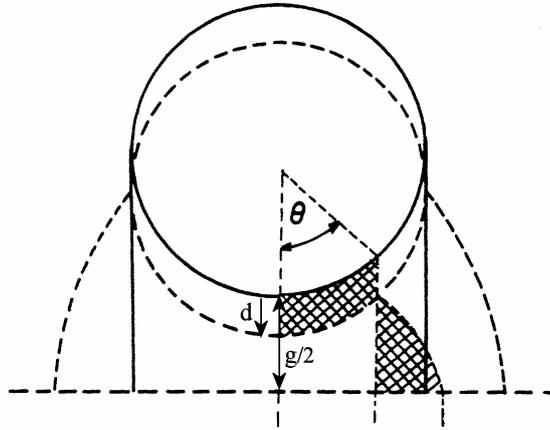


Figure III-44 - Sphères comprimées par un déplacement d. La préservation du volume introduit un pourtour parabolique, d'après [14].

Pour préserver l'incompressibilité, on écrit donc que le volume nouvellement occupé par la sphère en déplacement se retrouve en bordure du système, avec un profil parabolique. Pour maintenir ce déplacement parabolique, la pression appliquée est donnée par :

$$P_r = \frac{Ed}{8aA(A \sec \theta - 1)^2} \quad (1.109)$$

La force normale associée à cette pression est obtenue par intégration de (1.109) entre $\theta = -\frac{\pi}{2}$ et $+\frac{\pi}{2}$:

$$F_2 = \frac{\pi}{4} a E \left(3 + \frac{1}{2A} + \frac{1}{A-1} + 3A \ln \left(1 - \frac{1}{A} \right) \right) d \quad (1.110)$$

Au final, en prenant un gap de 5,6% du rayon des particules, en additionnant (1.107) et (1.110) puis en reportant dans la cellule élémentaire, une augmentation du module élastique en compression est obtenue :

$$\sigma_{2 \text{ sphères}} = E \left(2 + \frac{g}{a} \right) \left(\left(A \ln \frac{A}{A-1} - 1 \right) + \frac{1}{4} \left(3 + \frac{1}{2A} + \frac{1}{A-1} + 3A \ln \left(1 - \frac{1}{A} \right) \right) \right) \varepsilon \quad (1.111)$$

$$\sigma_{cellule} = \frac{\sigma_{2 \text{ sphères}} a^2 + E_{RTV} \varepsilon \left((a+L)^2 - a^2 \right)}{(a+L)^2} \quad (1.112)$$

Soit un module du composite en compression de 1,3MPa, contre 730kPa en traction (Figure III-45). Un bon accord est obtenu avec les simulations FEM (jusqu'à $\varepsilon = -1\%$), mais qui delà, la courbe numérique indique une très forte augmentation de module : la compression au niveau du gap est très intense, alors que le déplacement de l'élastomère dans le sens transverse à la sollicitation reste modéré. Dans la pratique les sphères tendront plutôt à décoller et à « glisser » les unes par rapport aux autres. On s'attend donc en compression à une forte réorganisation de la microstructure, dès les faibles déformations du composite.

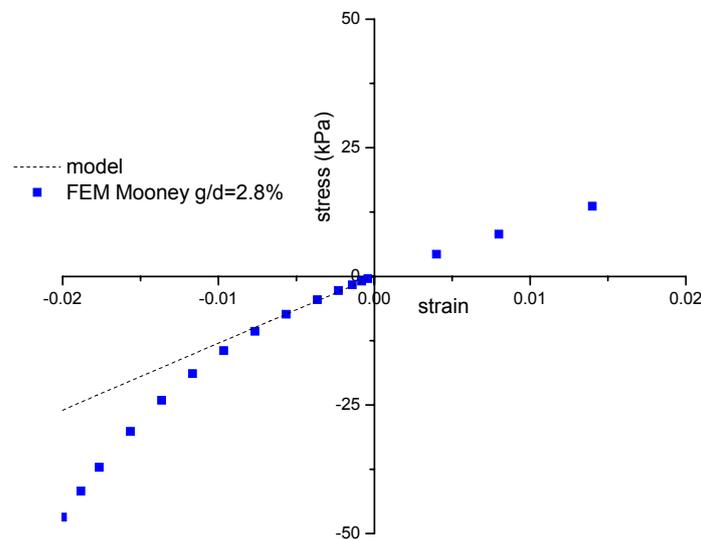


Figure III-45 - Comparaison du modèle avec les simulations éléments finis en compression

c) Résultats expérimentaux

Nous ne regarderons ici que le comportement magnétorhéologique de composites structurés chargés à 10% en fer dans une matrice RTV1062 (Tableau III-6).

Tableau III-6 - Mémo essai

	Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique
(a)	RTV1062	Fer 99,5%	aucun	10%

Tout d'abord, la différence de comportement entre traction et compression est flagrante (Figure III-46) : les échantillons comprimés sont bien plus rigides qu'en élévation (le module d'Young de ces composites est de 1,6MPa en compression contre un peu plus de 500kPa en traction). Ensuite, alors qu'une traction sans champ ne laisse apparaître qu'une faible hystérésis (hors effet Mullins), un cycle compression-traction dissipe bien plus

d'énergie. Dernier point, les cycles traction-rétraction sous champ indiquent une contrainte négative au retour à déformation nulle après une traction, contre une contrainte positive après compression !

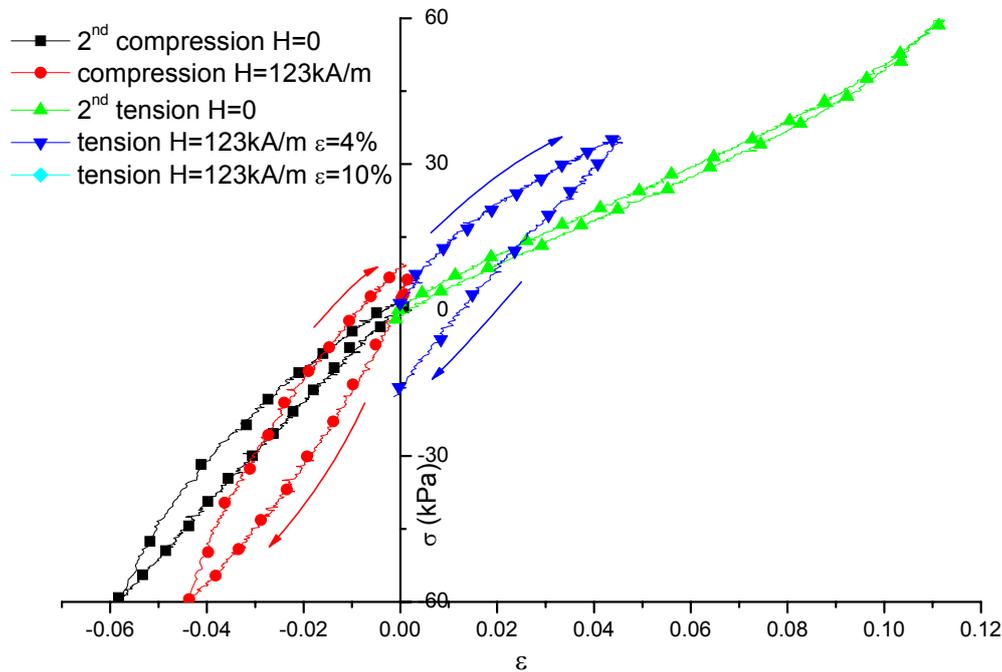


Figure III-46 - Comparaison entre traction et compression du composite ($\phi=10\%$)

La forte rigidification du composite en compression n'est, comme l'indiquent les simulations par éléments finis, qu'une conséquence de la structure en chaîne dans un milieu incompressible qui est fortement sollicité. Plus intéressant, la différence de dissipation d'énergie peut être reliée directement à l'évolution de la microstructure au cours de la déformation : alors qu'en traction la microstructure reste relativement stable dans son agencement, le réseau de particules lutte ici contre la compression du système en déformant les chaînes.

Ainsi, la rigidité moindre au retour à déformation nulle après compression indique que la déformation éjecte des particules des chaînes en dépensant beaucoup d'énergie, tandis que leur réintégration progressive au cours du retour à déformation nulle est facilitée par la géométrie du système. Notons qu'au niveau du décollement, les cavités apparaîtront au niveau de l'équateur des particules ; dans ce système comprimé, les contraintes locales sont très fortes dans la région du pôle des particules, mais les contraintes hydrostatiques sont négatives, comprimant l'élastomère sur la surface des particules, et donc les cavités ne peuvent croître. On assistera plutôt à une rupture des liaisons charge-matrice, se propageant du pôle jusqu'à l'équateur des particules ; or cette dernière zone est localement étirée et verra donc la cavité apparaître (Figure III-47).

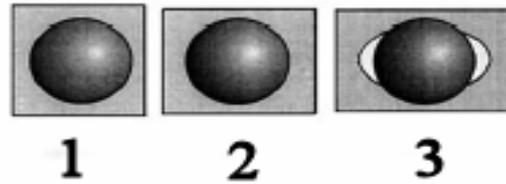


Figure III-47 - Le décollement en compression. Le système (1) est comprimé; à une contrainte seuil donnée, les liaisons charge-matrice vont peu à peu se rompre mais les deux surfaces restent en contact (2). Enfin, les liaisons cassent à l'équateur (3) et la cavité apparaît.

Sous champ, on assiste, comme en traction, à une augmentation de module (Figure III-48). Mais à l'inverse de la traction où la pente s'infléchissait dès $\varepsilon=1\%$, le phénomène est ici moins marqué car les particules se rapprochent sous l'effet de la compression. Toujours sous champ, la microstructure se réorganise, ce qui se traduit au retour à $\varepsilon=0$ par une contrainte positive. L'hypothèse est que sous l'effet conjugué de la compression et du champ, des particules se trouvent éjectées des chaînes (qui veulent se maintenir bien parallèles au champ); leurs particules voisines vont alors se coller sous l'effet du champ, empêchant tout retour à la situation initiale (ou du moins, tant que la champ n'est pas coupé). Les chaînes, plus courtes, contraindront alors l'échantillon qui présentera une contrainte positive à déformation nulle (Figure III-49). Un processus similaire se produit lors des tractions sous champ; cette fois, les chaînes étirées laissent des espaces où les particules adjacentes peuvent s'insérer. Les chaînes sont alors plus longues, maintenues dans cette nouvelle configuration par le champ, ce qui mènera au retour à $\varepsilon=0$ à une contrainte négative provenant de ces chaînes plus longues qui seront comprimées.

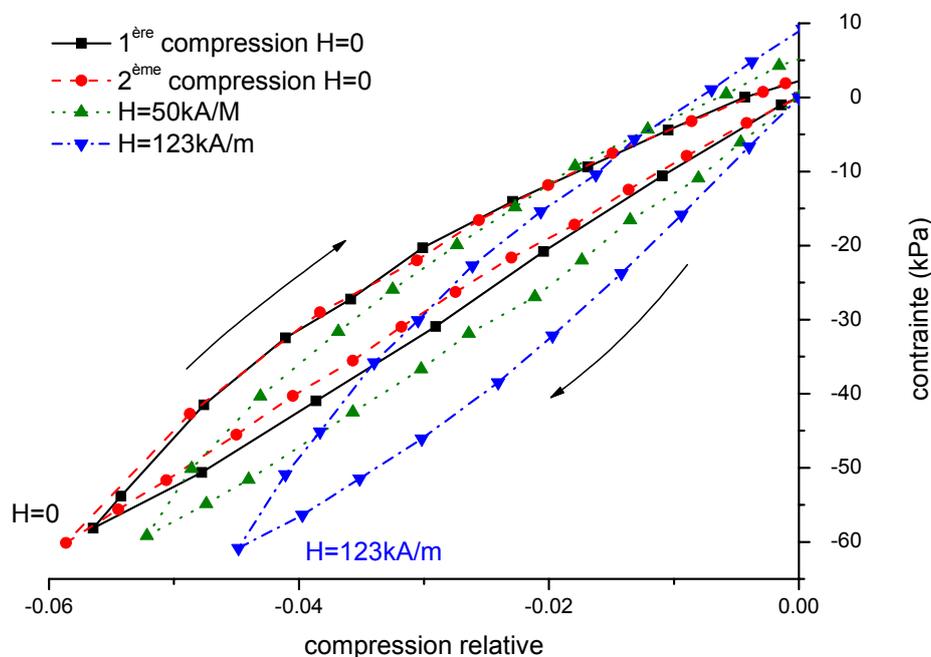


Figure III-48 - Comportement magnétorhéologique en compression

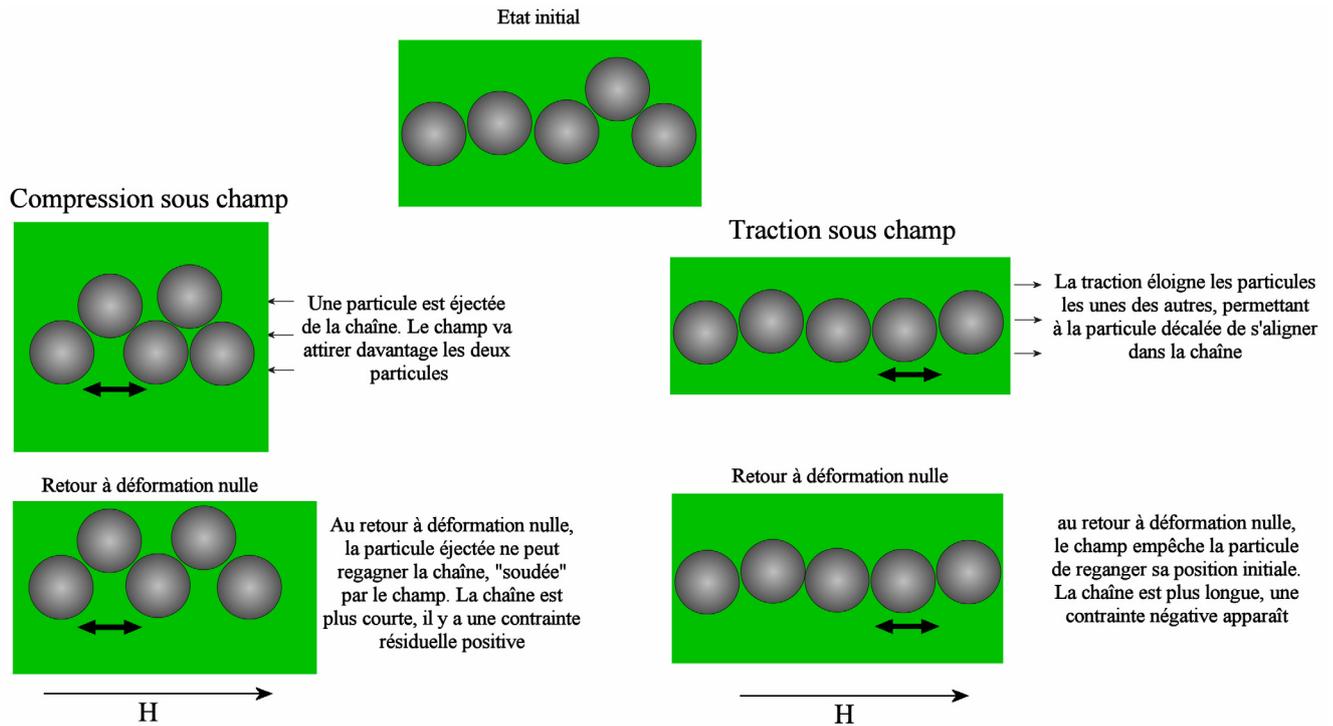


Figure III-49 - Evolution de la microstructure pour une traction ou une compression sous champ, explication des contraintes résiduelles sous champ

6. Cycles de traction-rétraction sous champ

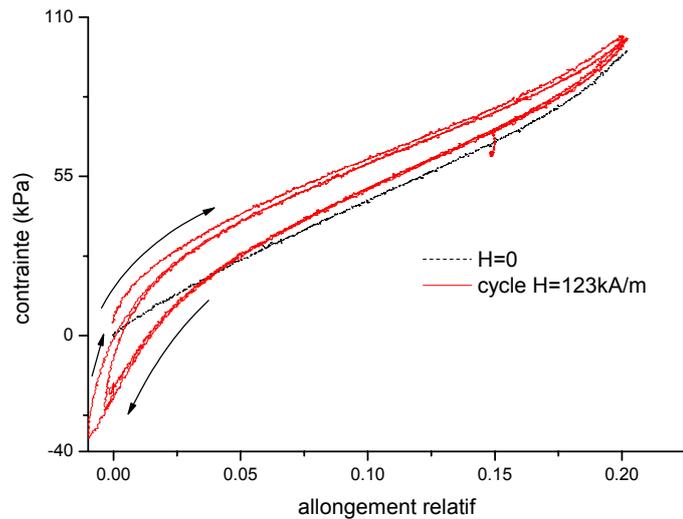
Les courbes de traction sous champ, en quasi-statique, indiquent une forte augmentation du module d'Young du matériau qui se traduit au niveau de la microstructure par une rigidification des chaînes de particules. Or, les essais de compressions conduisent sous champ à des contraintes positives au retour à déformation nulle, révélatrices d'une forte réorganisation de la microstructure au cours de la sollicitation. En dehors de l'effet Mullins, les essais de traction hors champ ne révèlent pas directement cette évolution de microstructure. Nous allons voir qu'il en va tout autrement en magnétorhéologie.

Tableau III-7 - Mémo essai

	Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique	Courbe
(a)	RTV1062	Fer 99,5%	sans	10%	Figure III-51
(b)	RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	30%	Figure III-53

Tout d'abord, la courbe de traction-rétraction sous champ révèle une forte contrainte négative au retour à déformation nulle : -24kPa pour le composite chargé à 10%, et près de -40kPa pour un chargement de 30%.

Figure III-50 - Cycle traction-rétraction sous champ. Composite structuré à matrice RTV 1062 chargé à 10% en fer



Le même phénomène est observé pour les composites à matrice RTV141. Plus le champ ou la déformation est intense, plus la contrainte au retour à $\varepsilon=0$ est négative (Figure III-51).

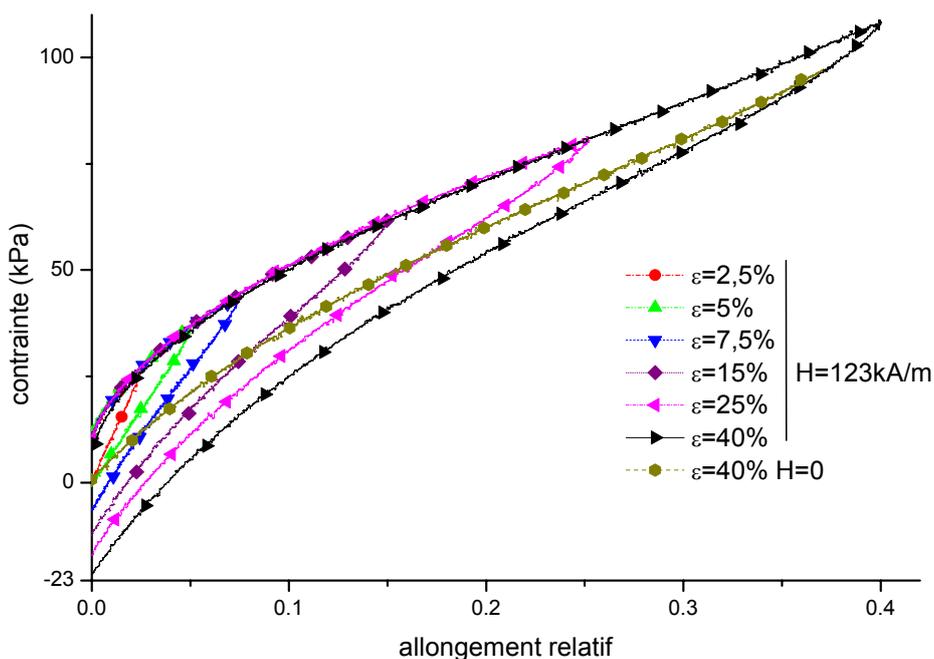


Figure III-51 - Courbes de traction et de rétraction du composite structuré ($\varphi=10\%$, matrice RTV1062). Pour un champ donné, plus la déformation est importante, plus la contrainte au retour à déformation nulle est basse. Elle varie entre -1kPa ($\varepsilon_{\max}=2,5\%$) et -23kPa ($\varepsilon_{\max}=40\%$)

Il apparaît donc qu'au cours de l'élongation, la structure se réorganise pour atteindre une configuration qui minimise le couple énergie élastique+énergie magnétique. Cette nouvelle structure correspond à des chaînes mieux formées, plus longues, et constitue un nouvel état stable en présence du champ puisque la rétraction complète de l'éprouvette ne suffit pas à casser ces structures. Mieux, le polymère chargé à 30% atteint une contrainte de 48kPa à

$\varepsilon=20\%$, et voit une contrainte négative au retour à $\varepsilon=0$ de -40kPa (Figure III-57). Cependant, cette structure n'est stable qu'en présence du champ : au retour à $\varepsilon=0$, le composite ne relaxe que très peu, tandis qu'à l'arrêt du champ la contrainte retourne brusquement à 0 en moins de 3 secondes (Figure III-52).

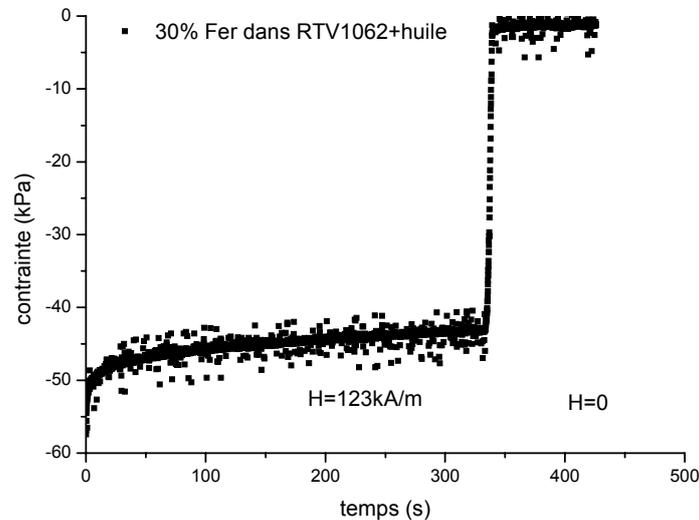


Figure III-52 - Relaxation du système à $\varepsilon=0$. Sous champ, le système ne relaxe que faiblement et l'on ne retrouvera pas la contrainte initiale : la nouvelle microstructure est stable en présence du champ. Le champ magnétique coupé, le système retrouve son état initial quasi-instantanément.

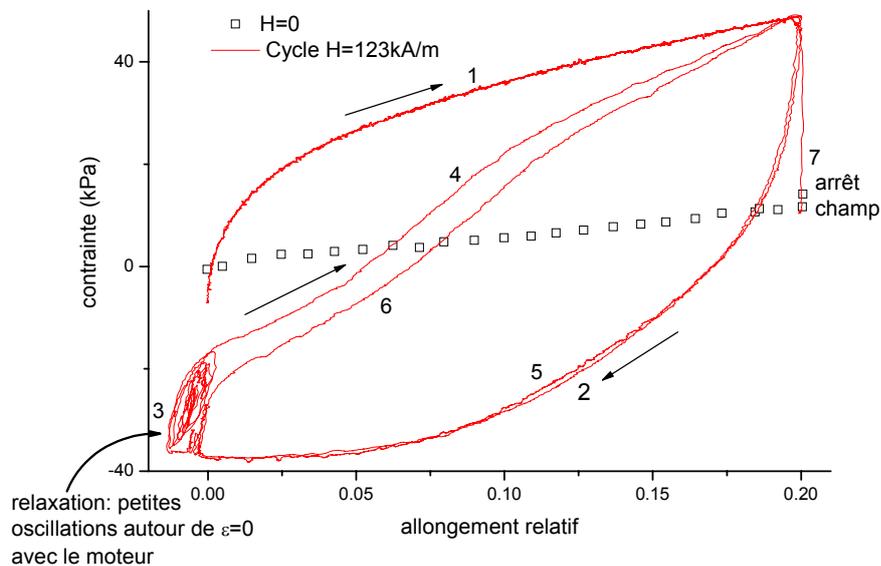


Figure III-53 - Cycle traction-rétraction d'un composite structuré chargé à 30% (matrice RTV1062+60% huile). Après un retour à $\varepsilon=0$, on ne retrouve des contraintes positives qu'après $\varepsilon=6\%$. La contrainte au retour à $\varepsilon=0$ est très forte (-40kPa) et du même ordre de grandeur que la plus forte contrainte (48kPa à $\varepsilon=20\%$)

Des cycles complets de tractions-rétractions ont complété l'étude. D'une part, au retour à $\varepsilon=0$, de petites oscillations de moins de 1mm d'amplitude n'ont pas relaxée la nouvelle structure, qui est maintenue par le champ dans un puits de potentiel profond (Figure III-53 et Figure III-54). La poursuite du cycle de traction-rétraction montre que la première courbe de traction sous champ n'est rejointe qu'au niveau de la déformation maximale atteinte (ici 20%,

cf. courbes 4 et 6 Figure III-53) ; autrement dit, des microstructures similaires ne sont retrouvées qu'une fois la déformation maximale de l'essai atteinte, ce qui signifie que c'est bien l'amplitude de la déformation qui conditionne l'état de la microstructure et permet les réorganisations. Les contraintes positives ne sont retrouvées qu'à partir de 6% de déformation. Le champ coupé, le système, même étiré, retrouve la courbe de traction sans champ (Figure III-53, repère 7).

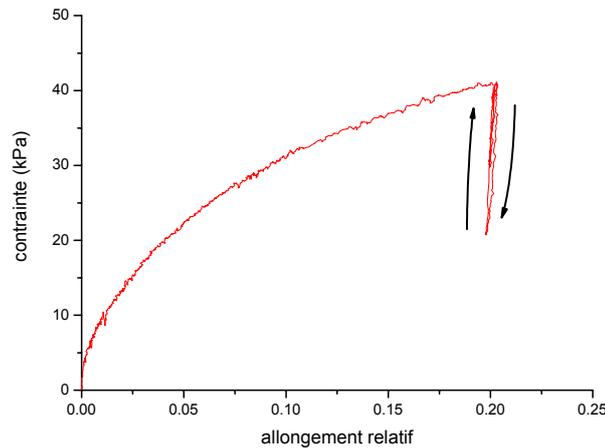


Figure III-54 - De petites oscillations ($\epsilon_{osc} < 1\%$) autour de $\epsilon = 20\%$ ne relaxent pas le composite qui présente toujours une très forte pente. Ce n'est qu'à des amplitudes de déformation plus importantes que l'énergie élastique dépasse l'énergie magnétique et modifie l'agencement de la microstructure.

La nature de la réorganisation est assurément à rechercher au sein même des chaînes, le champ n'étant pas suffisamment intense pour vaincre l'énergie élastique et réorganiser des chaînes voisines. Au cours de l'élongation, l'élastomère va, par l'intermédiaire de petites ruptures, se détacher des particules ; parallèlement, les particules d'une même groupe de chaînes s'éloignent les une des autres sous la conduite de la déformation imposée. Sous l'effet conjugué de l'espacement accru des particules et des décollements autorisant une certaine mobilité des charges, l'énergie magnétique devient localement dominante et réorganise les particules dans une nouvelle configuration de plus basse énergie, plus proche d'une structure idéale. Les chaînes sont alors mieux formées, plus longues, avec des particules « liées » grâce au champ magnétique. On distinguera dès lors deux régimes : pour de petites déformations autour de ϵ_{max} , le module est très important, les contraintes élastiques ne cassent pas la nouvelle structure (Figure III-54, zone aux alentours de $\epsilon_{max} = 20\%$). Si le matériau est davantage déformé, toujours à partir de ϵ_{max} , les nouvelles chaînes se cassent peu à peu et le module diminue progressivement. Lors de la rétraction, une partie au moins de la nouvelle structure est conservée, d'où les contraintes négatives observées.

Si maintenant on étire le composite jusqu'à une déformation ϵ_{max} donnée mais que l'on ne mette le champ qu'en dessous d'un ϵ_{crit} lors du retour vers la déformation nulle, on observe que cette nouvelle courbe conduit à des contraintes négatives similaires à celles que l'on aurait eu sur un cycle entièrement sous champ (Figure III-55 et Figure III-56). Lors de la remise en route du champ, la contrainte augmente légèrement pour se placer entre les valeurs de traction et de rétraction du cycle sous champ ; cela se comprend dans la mesure où à ϵ_{crit} les particules constituant les chaînes sont éloignées et donc la force interparticulaire est plus faible. Le matériau retourne ensuite à de fortes contraintes négatives, signifiant que la

déformation à elle seule casse les chaînes de particules (via des décollements), permettant à la structure de se réorganiser facilement dès que le champ est appliqué. Aussi bien pour le composite chargé à 10% à matrice RTV1062 que le

Figure III-55 - Mise en place du champ pour $\epsilon < 7\%$ (10% de fer dans RTV1062)

système $\phi=30\%$, la courbe de retour avec un champ mis seulement pour $\epsilon < 7,5\%$ se superpose à la courbe d'un cycle complet sous champ ($\epsilon_{max}=7\%$).

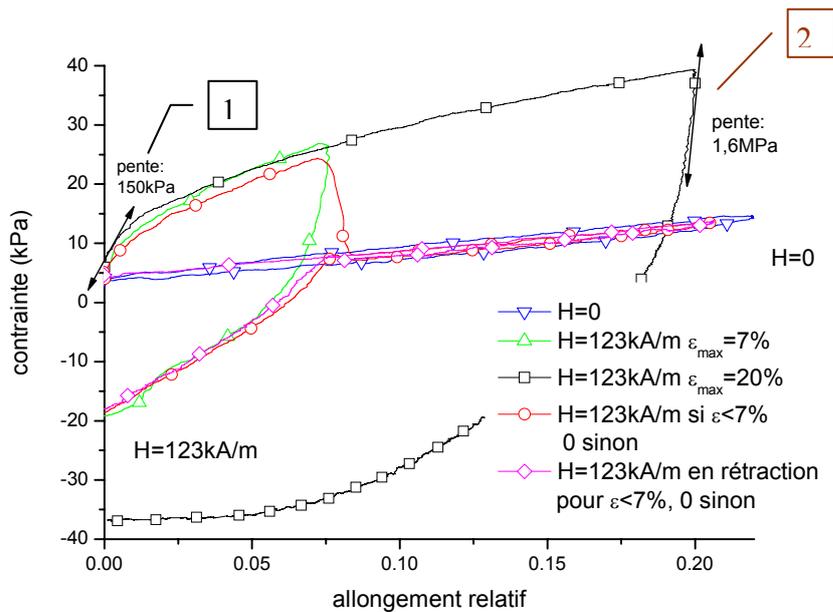
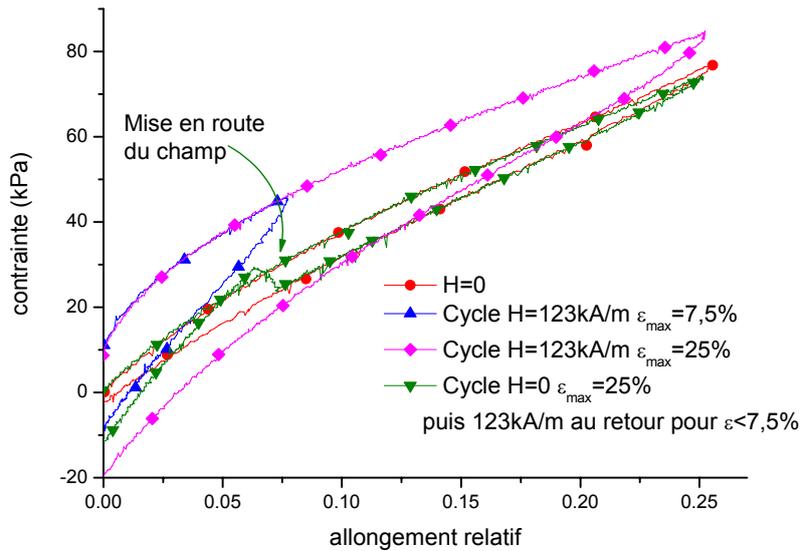


Figure III-56 - Mise en place du champ pour $\epsilon < 7\%$ (30% de fer dans RTV1062+huile)

Dans le cas d'une matrice à base de RTV1062 et d'huile, le phénomène est amplifié dans la mesure où le rapport énergie élastique sur énergie magnétique est plus favorable au champ : le tout début de la courbe de rétraction (point 2 sur le graphe) fait apparaître un module très élevé (150kPa en traction sous champ, mais 1,6MPa quand la déformation passe de $\epsilon=20\%$ à 18%, cf. Figure III-56). En descendant la déformation en dessous de 4%, un plateau est atteint, zone où l'effet du champ et de l'élasticité de la matrice que l'on rétracte se contrebalancent mutuellement.

L'intensité de cette contrainte au retour à $\epsilon=0$ dépend à la fois de la déformation maximale atteinte mais aussi du champ (Figure III-57); les contraintes atteintes varient presque linéairement de -4kPa ($H=10\text{kA/m}$) à près de -40kPa ($H=123\text{kA/m}$).

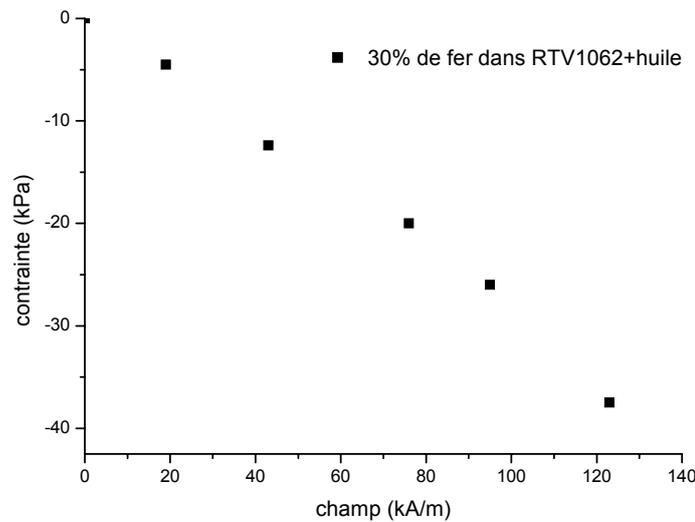


Figure III-57 - Contraintes au retour à déformation nulle pour le composite chargé à 30% (matrice RTV1062+huile)

Comme il a été dit plus haut, cette structure n'est stable qu'en présence du champ : après un cycle traction-rétraction-traction, la contrainte chute dès l'arrêt du champ et l'on poursuit la courbe de traction sans champ.

Ces essais de traction et de compression sous champ révèlent donc qu'une marge de manœuvre existe pour améliorer la qualité de la microstructure. La piste la plus prometteuse est sans doute l'ajout d'une sollicitation du polymère au cours de la phase de structuration.

7. Conclusion

Le comportement mécanique et magnétorhéologique du composite structuré soumis à des sollicitations quasi-statiques a été étudié et modélisé. Tout d'abord, les tractions quasi-statiques ont mis en évidence une différence de comportement pour la toute première traction selon que le matériau ait ses charges greffées ou pas, prouvant, par un module 50% plus intense, le renforcement de l'adhésion charge/élastomère introduit par le greffage. Toutefois, la structuration des charges en chaînes fait vite atteindre de très fortes contraintes locales, vainquant (aux déformations considérées) l'adhésion charge/matrice, greffage ou pas. C'est ainsi que l'effet Mullins du composite greffé est fortement accentué, conduisant la courbe de seconde traction à des valeurs proches de celles du système non traité (415kPa). Ces résultats expliquent aussi le peu de différence observé en fonction du traitement chimique en magnétorhéologie ; sont atteintes tout de même des accroissements de contrainte de 15kPa à $\phi=10\%$, et près de 35kPa à $\phi=30\%$. Bien qu'à $\phi=30\%$ la contrainte magnétique est plus importante qu'à 10% (les chaînes sont plus nombreuses), il est intéressant de noter que la force magnétique F_H au sein d'une chaîne est moindre à $\phi=30\%$ qu'à 10% : l'augmentation de la fraction volumique accroît le nombre de chaînes au sein de la matrice, mais également les défauts, nuisant à l'obtention de belles chaînes et de σ_H élevés. Ce dernier point est d'ailleurs corroboré par les essais de cisaillement annulaire : cisillant parallèlement aux chaînes, le

champ ne devrait avoir qu'un effet marginal. Si en effet, σ_H reste faible, ses valeurs oscillent tout de même entre 4 et 12kPa, selon le taux de chargement et les γ atteints, traduisant une interaction entre chaînes adjacentes, via des défauts provenant de l'alignement, d'agrégats...

Dans un second temps, un modèle analytique du composite aux charges greffées (1^{ère} traction) a été proposé. Suivant une méthode de milieu effectif, le modèle a été appliqué à un dispositif macroscopique, aux paramètres contrôlés, et validé par des simulations FEM (prenant en compte le coefficient de Poisson et le comportement non linéaire de l'élastomère). Le passage au composite a été réalisé sur la base de chaînes parfaites, réduisant le nombre de paramètres ajustables au seul gap séparant les particules au sein des chaînes. La valeur obtenue est $g/a=5,6\%$: malgré le champ magnétique intense employé pour créer la microstructure anisotrope, les particules ne sont pas en contact...

Enfin, le composite structuré étudié en compression révèle une forte augmentation du module avec le matériau, ainsi qu'une réponse au champ magnétique prononcée. Les cycles de compression-traction ont montré sous champ des contraintes positives ou négatives selon que l'on revienne à $\epsilon=0$ après une traction ou une compression, signe d'une réorganisation de la microstructure en un nouvel agencement énergétiquement plus favorable, sous l'effet combiné de la déformation et du champ. Autrement dit, la structure présente à l'état initial dans le composite ne correspond pas au minimum d'énergie le plus profond sous champ magnétique...

IV. Mécanisme du décollement

1. Introduction

La finalité de ce travail est l'étude de la dissipation d'énergie observée lors des essais sur les composites polymères magnétorhéologiques. Rappelons que ces matériaux MR sont obtenus à partir d'une dispersion de particules magnétiques dans un élastomère, dispersion qui est structurée en chaînes de particules lors de la réticulation du RTV, grâce à un champ magnétique, qui engendre une intense force interparticulaire attractive dans la direction de ce champ. De ce fait, le gap entre particules est faible et de très fortes contraintes locales seront mises en jeu au cours de la sollicitation.

Considérons deux charges sphériques très proches. Lors d'une élongation, la contrainte entre elles n'est pas uniforme : aux pôles, la distance interparticulaire est faible ; de ce fait, ce lieu sera celui des plus fortes contraintes durant les sollicitations. Lorsque la contrainte locale dépasse celle des liaisons particule-matrice (que l'on supposera dans un premier temps plus faible que la force des liaisons dans la matrice), le polymère se détache peu à peu des charges. Une zone vide est alors formée aux pôles, s'étend avec la poursuite de la traction, jusqu'à atteindre l'équateur (Figure III-60). Toutefois, ce système de deux charges ne doit pas être considéré comme totalement endommagé, puisqu'il continue de s'opposer à toute élongation, avec certes un module bien plus faible.

Ce processus d'endommagement, le décollement (*debonding*), existe déjà dans les composites isotropes, où les charges sont espacées. Nous devons nous attendre à ce qu'il soit exacerbé dans les composites structurés, car les particules sont en quasi-contact.

Selon l'intensité des liaisons charge matrice, le système évoluera dans deux directions distinctes [15]:

- Une énergie de liaison faible conduira à un décollement progressif de l'élastomère des charges
- Des liaisons suffisamment fortes auront pour conséquence de créer de petites ruptures cohésives au sein de la matrice (cavitation)

a) La cavitation

Les cassures au sein des élastomères ont pour la première fois été étudiées par Busse et Yertzley en 1939 : lorsque le réseau formé par les chaînes de polymère enchevêtrées et vulcanisées est trop fortement étiré, de petits défauts microscopiques, jusqu'ici totalement anodins, vont jouer le rôle d'initiateur de fracture. De petites cavités vont alors naître et croître dès que l'énergie liant les chaînes de polymère entre elles est vaincue. Vingt ans plus tard, Gent et Lindley établissent une relation reliant la contrainte critique de rupture et le module élastique [16]. L'hypothèse que Gent avance est que ces ruptures résultent de l'expansion de cavités précurseur microscopiques ; ces cavités, supposées sphériques, peuvent croître indéfiniment sous l'effet d'une pression P_c égale à $5/6$ du module du matériau. Localement, une telle pression est vite atteinte dans les élastomères sous sollicitation. L'hypothèse proposée par Gent a été confirmée par de nombreuses observations, notamment par la mise en évidence de ces microcassures en dissolvant du gaz dans un bloc d'élastomère soumis à une pression [17]. Lorsque la contrainte critique excède $5/6E$, de nouvelles cavités se forment, suggérant la présence de défauts initiaux de tailles différentes. Williams et

Schapery ont toutefois montré que les grosses cavités (1mm) s'ouvrent à des contraintes plus faibles, tandis que les plus petites ($\ll 1\mu\text{m}$) nécessitent des contraintes plus importantes (pouvant atteindre $3E$) [18]. Le critère premièrement évoqué de $5/6E$, particulièrement simple, est donc une approximation.

Dans le matériau quasi-incompressible qu'est l'élastomère, des tensions triaxiales ont le même effet dilatant sur les microcavités que l'ajout d'une pression de même amplitude. La première confirmation est venue de l'étirement d'un bloc d'élastomère lié à deux plaques très proches. Des observations similaires ont été faites par Oberth et Bruenner au voisinage d'inclusions sphériques.

Sous l'effet de la sollicitation, ces petites cavités apparues à $5/6E$ vont croître et initier des fractures au sein du matériau. L'évolution de la fissure est alors conditionnée par l'énergie de liaison des chaînes de polymère entre elles. Les cycles de traction-rétraction d'élastomères aux fortes déformations font alors apparaître une hystérésis, conséquence directe de la création de cavités au sein du matériau [19].

i. Energie de déchirement des élastomères

L'énergie de déchirement des élastomères a été étudiée dès les années 60 par Lake et Thomas, puis par Gent et Tobias début 80. Les premiers ont établi une expression théorique de l'énergie de déchirement par unité d'aire T_0 [20]:

$$T_0 = K\sqrt{M_c} \quad (1.113)$$

où M_c est le poids moléculaire moyen du réseau d'enchevêtrements et K une fonction de la masse effective, de la longueur, de la densité, de la flexibilité des chaînes de polymère, et de l'énergie de dissociation de la plus faible liaison. Pour les liaisons C-C, K vaut $0,5 \text{ J/m}^2/(\text{unité de masse moléculaire})^{1/2}$.

Pour les élastomères hydrocarbonés, T_0 peut être approximé par :

$$\log_{10} T_0 = 5 - 0,5 \log_{10} E \quad (1.114)$$

La théorie statistique de l'élasticité caoutchoutique permet de relier la valeur de M_c au module d'élasticité :

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E} \quad (1.115)$$

où ρ est la densité de l'élastomère.

Selon les élastomères employés, T_0 varie considérablement ; pour le PDMS, l'énergie de déchirement oscille entre 20 et 100 J/m^2 .

ii. Cavitation dans les élastomères chargés

Revenons au cas des élastomères chargés. Toujours dans le cas des liaisons fortes, Cho indique que sous l'effet d'une pression hydrostatique locale suffisamment négative, des cavités peuvent se former près de la surface des inclusions, dont elles sont séparées par une fine épaisseur de polymère toujours relié aux charges ; ces zones vont alors croître par déchirement du polymère suite à l'étirement.

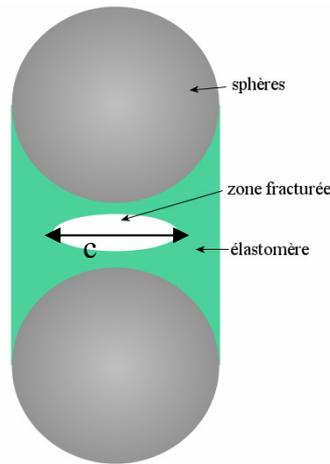


Figure III-58 - Cassure

Si dans l'élastomère pur, la cavitation ne s'initie qu'à des contraintes locales avoisinant $5/6E$, les inclusions, en concentrant les contraintes autour d'elles, autorisent la formation des premières cavités dès $5E/12$ (tout du moins pour les grosses inclusions) [21]. Gent a observé que les contraintes réelles de cavitation suivaient une loi du type Hall-Petch:

$$\sigma_c = AE + \frac{B}{\sqrt{2a}} \quad (1.116)$$

en notant a le rayon de l'inclusion. A et B sont des constantes, dont l'ordre de grandeur est 0,5 pour A et $25\text{kPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour B . Le premier terme de (1.116) représente la résistance élastique d'une petite cavité dans un élastomère sujet à une tension triaxiale (donc près d'une charge), ce qui explique la validité du $5/12E$. Le second terme indique, quant à lui, que de plus fortes contraintes sont nécessaires pour caviter au voisinage de petites inclusions [22]. En fait, ce second terme est à rapprocher du critère de Griffith qui montre comment croît une cassure circulaire de diamètre c près d'une inclusion soumise à la contrainte σ_c :

$$2\sigma_c = \sqrt{\frac{2\pi EG_a}{3c}} \quad (1.117)$$

où G_a représente l'énergie par unité d'aire requise pour propager une fissure par déchirement. Typiquement, G_a varie entre 500 et $5000 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$.

Il est à noter que lorsque la taille des inclusions diminue, la contrainte critique de $5/6E$ précédemment évoquée augmente ; Cho et Gent l'attribuent à la faible probabilité de trouver un défaut précurseur de la taille suffisante lorsque la zone sujette aux fortes contraintes est de faible volume.

Dans le cas d'un système à deux sphères, très proche de la cellule élémentaire du composite structuré, Cho et Gent ont regardé quelle pression hydrostatique pouvait initier une cavitation. Une approximation de cette pression hydrostatique maximale P_m est donnée à partir du calcul (1.109) [23]:

$$-P_m = \frac{Ed}{4gA(A-1)^2} \quad (1.118)$$

toujours en notant A comme étant :

$$A = 1 + \frac{g}{2a} \quad (1.119)$$

g étant le gap initial séparant les particules de rayon a écartées de la distance d .

Cho et Gent, à partir d'expériences réalisées sur des sphères et des cylindres, observent un accord correct avec le critère de cavitation $5/6E$, sauf pour les gaps les plus fins (moins de 5% du diamètre), pour lesquels la cavitation se produit à des contraintes bien plus élevées [23].

Les études menées dans les années 80 ont permis d'obtenir des relations simples prédisant la contrainte critique menant à l'apparition de cavités. La relation (1.118) donne des résultats en accord avec les expériences pour les systèmes peu concentrés. Lorsque le gap est inférieur à 5% du diamètre des charges, les observations indiquent que les cavités se forment à de plus fortes contraintes.

b) Le décollement

i. Description

Il a été vu précédemment qu'au sein d'un élastomère pur ou d'un polymère chargé de particules auxquelles ce dernier se lie fortement, de petites cavités apparaissent et évoluent en micro-fissures dès lors qu'une contrainte critique était atteinte. A l'inverse, le phénomène de décollement fait intervenir la rupture progressive des liaisons polymère-particules, créant ainsi une zone décollée à la surface des particules. Il s'agit du processus d'endommagement survenant en premier pour des matrices résistantes liées faiblement à des charges. Des modèles analytiques ont été élaborés dans le contexte de l'élasticité linéaire, prédisant la contrainte critique d'initiation du décollement et l'évolution de la cavité. D'autres équipes fondent leur raisonnement sur des simulations numériques (FEM) de cellules élémentaires en cours de décollement [24]. Expérimentalement, les analyses se font par observation directe de grosses particules de silices incorporées au sein d'un polymère transparent, ou encore via une correspondance émission acoustique/décollement [25]. Sekhar a même mis en évidence l'accroissement de volume introduit par décollement d'un élastomère chargé avec des particules de téflon [26].

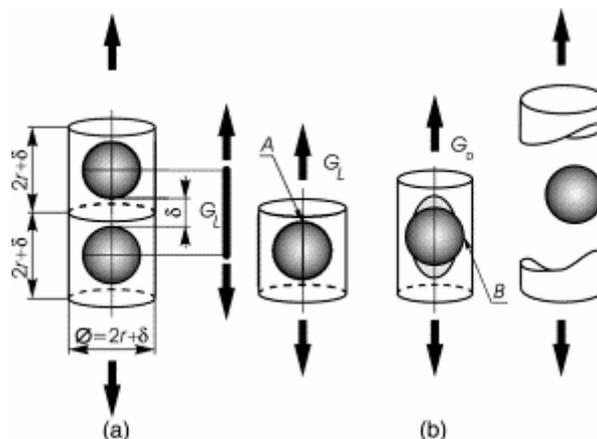


Figure III-59 - Cellule élémentaire à ses différentes étapes de décollement, d'après [27]

L'initiation d'un décollement se produit à la surface des inclusions ; pour être plus précis, les simulations numériques ont montré, avant décollement, que la région la plus

déformée est au voisinage du pôle des particules : ce sera donc le lieu d'initiation de la fracture. Une cellule en cours de décollement voit ses contraintes se réarranger fortement : la contrainte aux pôles chute, le maximum se déplace au niveau de la tête de la fissure. Bien que les propriétés mécaniques d'une cellule en train de se décoller soient réduites, le système ne doit pas pour autant être considéré comme cassé car la cellule continue de résister aux sollicitation, et ce jusqu'à la rupture de la cellule. En particulier, la fracture ne se propage pas le long de toute la sphère : au delà d'une zone décollée de 64° , charge et matrice restent accolées du fait de la contraction de la matrice dans la direction perpendiculaire à l'axe de traction [28].

Ce processus de décollement réduit bien évidemment la rigidité mais ne doit pas pour autant être considéré comme un processus indésirable de fracture : il peut aussi s'agir d'un moyen de dissiper de l'énergie [29].

Les paramètres conditionnant l'endommagement vers la cassure ou le décollement sont la concentration en charges, le traitement de surface, les propriétés de la matrice et des charges, la superposition d'une pression, les conditions de l'essai. Formulé du point de vue énergétique [30], l'endommagement du système peut être contrôlé par :

- L'énergie de déchirement de la matrice T_d , qui contrôle la propagation de la fracture quand elle survient à l'intérieur de la matrice
- L'énergie de rupture des liaisons particule-matrice T_a

En pratique, deux cas se présentent :

- Lorsque les liaisons charge-matrice sont fortes ($T_a > T_d$), l'endommagement apparaît près de l'inclusion par rupture de l'élastomère sous l'effet d'une tension triaxiale [21], et la propagation de la cassure est contrôlée par T_d .
- Dans le cas contraire, l'endommagement débute par la croissance d'une micro cavitation au voisinage du pôle d'une inclusion, qui va peu à peu croître, s'étirer jusqu'à atteindre la surface de l'inclusion et conduire à un décollement interfacial. Gent distingue aussi le cas de cassures se propageant à partir d'un petit défaut près des pôles, qui jouera le rôle d'un précurseur, sans que l'on passe par l'étape de micro cavitation.

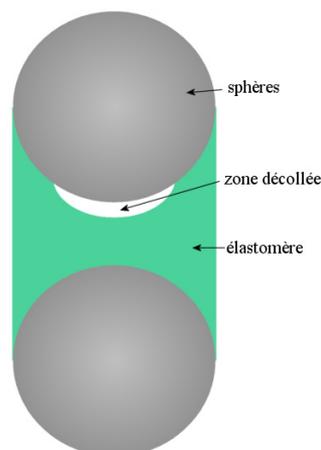


Figure III-60 - Décollement

Le comportement macroscopique (en particulier le cycle de vie du matériau) est donc guidé par deux phénomènes essentiels : le détachement de la matrice d'une inclusion et la cassure de la matrice.

ii. Critère de décollement

Le détachement de l'élastomère des charges se fait par croissance d'une petite cavité dès que l'énergie élastique stockée dans la matrice dépasse l'énergie nécessaire pour détacher le polymère, pouvant ainsi créer ainsi une nouvelle surface. Le critère de Griffith est donc le plus approprié [31]. On supposera que la cavité s'initie à partir d'un petit défaut précurseur ou d'une microcavitation (pour que le critère (1.124) reste valide).

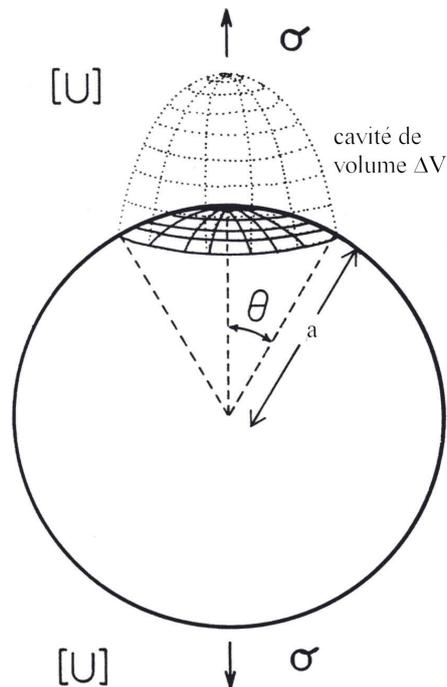


Figure III-61 - La cavité s'étend depuis le pôle des particules (à $\theta=0$) jusqu'à leur équateur ($\theta=90^\circ$). L'accroissement de volume de la cavité est noté ΔV (d'après [32]).

Lorsque l'élastomère se détache, jusqu'à un angle θ , Gent postule que le volume de la zone décollée est [32]:

$$\Delta V = k(a \sin \theta)^3 \quad (1.120)$$

où k est une quantité sans dimension valant 2. Cette quantité a été déterminée a posteriori, par comparaison de la valeur du critère σ_c à un calcul complet effectué sur une zone décollée circulaire au voisinage immédiat d'une plaque. L'application de ce calcul au cas présent peut être effectuée pour les petits θ avec (1.120) et la valeur de k donnée dans la référence [33].

L'aire de la zone décollée est :

$$A = 2\pi a^2 (1 - \cos \theta) \quad (1.121)$$

Gent distingue alors dans son système deux zones : la zone décollée, dont l'énergie de déformation est considérée comme nulle, et le reste du matériau, dont la densité d'énergie de déformation n'est pas affectée par la présence de la cavité. Dès lors, quand l'aire décollée s'accroît de ΔA , la perte d'énergie élastique est :

$$\begin{aligned}\Delta W &= U \left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial \theta} \right) \frac{\partial \theta}{\partial A} \Delta A \\ &= \frac{3k}{4\pi} U a \sin(2\theta) \Delta A\end{aligned}\quad (1.122)$$

La zone décollée va s'accroître dès que la diminution de l'énergie élastique de la matrice dépasse l'énergie nécessaire pour décoller, à savoir $G_a \Delta A$. Le critère est donc :

$$U \geq \frac{4\pi G_a}{6a \sin 2\theta} \quad (1.123)$$

En remplaçant U par $\sigma^2/(2E)$, il vient la contrainte critique nécessaire pour accroître la cavité :

$$\sigma_{critique} = \sqrt{\frac{8\pi E G_a}{6a \sin(2\theta)}} \quad (1.124)$$

où G_a est l'énergie requise pour détacher de l'élastomère, par unité d'aire d'interface, et 2θ mesure la taille de la cavité. Remarquons que ce critère implique un accroissement de la contrainte de décollement avec le module de la matrice ; or l'énergie de détachement d'une surface rigide G_a dépend fortement des propriétés dissipatives de l'élastomère. Les caoutchoucs plus rigides, dont la densité de liaisons intermoléculaires est importante, sont moins dissipatifs et ont un G_a plus faible.

Dans (1.124), l'énergie élastique est calculée à partir d'une zone décollée de volume $k(a \sin \theta_{cavité})^3$, qui avait une densité d'énergie élastique $\frac{1}{2} E \varepsilon^2$ avant décollement, nulle après. Or, pour notre système à deux sphères, l'énergie avant décollement $U_{lié}$ a été calculée en (1.92) (qui sera ici intégré entre θ_c (cavité existante ou petit défaut initial) et $\theta_c + \Delta\theta_c$ (nouvelle taille accessible) : $U_{lié} = \frac{\pi}{8} E_m u^2 a \int_{\theta_c}^{\theta_c + \Delta\theta_c} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{(g/2a + 1 - \cos \theta)^3} d\theta$ en notant u le déplacement

imposé), tandis qu'une expression semi-analytique du champ de déplacement dans la région décollée sera détaillée en (1.138), permettant par là même de calculer l'énergie élastique $U_{cavité}$ de la zone décollée, contribuant toujours (mais faiblement). Nous pouvons alors réécrire le critère (1.124) en une forme plus exacte :

$$\Delta U = G_a \Delta A - (U_{lié} - U_{cavité}) < 0 \quad (1.125)$$

Nous verrons que la modélisation de deux sphères se décollant conduit à des résultats similaires, que le critère (1.124) soit employé ou plutôt (1.125).

Une approche similaire a été proposée par Zhuk, où le critère de Griffith est appliqué au changement d'énergie libre ΔF [34]. En notant F_e l'énergie libre élastique et F_s l'énergie nécessaire pour détacher les surfaces, le critère de Griffith pour la création d'une cavité s'écrit :

$$\Delta F = F_s - F_e < 0 \quad (1.126)$$

Dans le cas du détachement d'un polymère de surfaces sphérique, l'énergie de surface F_s se réécrit :

$$F_s = 2\pi a^2 (1 - \cos \theta_{cavité}) G_a \quad (1.127)$$

toujours en notant G_a la densité d'énergie de surface.

L'énergie élastique libérée F_e est donnée par :

$$F_e = \frac{\sigma^2}{E} a^3 W(\theta) \quad (1.128)$$

W est l'énergie mécanique normalisée ($a=1m$, $E=1Pa$ et $\sigma=1Pa$) :

$$W(\theta) = \frac{1}{2} k q_0^2 \sin^3 \theta \quad (1.129)$$

Dans (1.129), k est une constante valant 2 (pour un coefficient de Poisson de 0,5 et 2,29 pour $\nu=0,3$) et q_0 ($=2$) est un facteur de concentration de contraintes.

Ce critère d'apparition de cavité se réécrit alors :

$$\pi(1 - \cos \theta) G_a - 2 \frac{\sigma^2}{E} a \sin^3 \theta < 0 \quad (1.130)$$

A ce stade, il est intéressant de regarder comment évoluent l'énergie élastique (par le biais de (1.129)) et l'énergie de surface (1.127) en fonction de θ .

Rappelons en préalable que le décollement est possible si $F_s < F_e$. Le graphe ci-dessous reporte la variation du critère ΔF en fonction de l'angle de la cavité (Figure III-62). Nous distinguons deux régimes : le premier concerne les fortes énergies d'adhésion ; ΔF est monotone croissante et aucune cavité ne pourra être créée. Pour des énergies d'adhésion plus faibles, ΔF passe par 0 à un angle donné et la création de cavité devient possible. Il est intéressant de noter que dans cette dernière configuration, la courbe présente deux extrema en θ_1 et θ_2 , qu'on interprète via la dérivée de F . Sur la Figure III-63, les courbes en pointillés sont liées à la dérivée de F_s tandis la courbe en traits pleins est liée à la dérivée de F_e . Si l'énergie des liaisons polymère-charge dépasse une certaine énergie critique $G_{a \text{ crit}}$, $\frac{dF_s}{d\theta} - \frac{dF_e}{d\theta} > 0$;

l'énergie libre totale du système est donc monotone croissante et aucun décollement ne peut se produire. A l'inverse, les G_a inférieurs à cette limite se traduisent par des extrema de l'énergie libre (les points d'intersection 1 et 2 aux angles θ_1 et θ_2 sur le graphe). Examinons plus en détail cette situation. Entre $\theta=0$ et θ_1 , pour une déformation donnée, l'énergie de surface domine et le polymère reste lié aux particules. En $\theta=\theta_1$, les dérivées de W et S s'égalisent ; l'énergie libre est maximale ; la pente de $F(\theta)$ change de signe et il devient possible d'atteindre $\Delta F=0$ (cf. Figure III-62). θ_1 est donc l'angle minimal d'un défaut initial

présent à la surface des charges capable d'initier le décollement. En $\theta=\theta_2$, l'énergie libre passe par un minimum et l'extension de la cavité n'est plus énergétiquement favorable.

Il est à noter que dans les composites, la cavité ne s'ouvre généralement pas jusqu'à l'équateur des particules. Dans l'analyse ici développée, les déplacements tangents aux charges de la cavité sont totalement libres. Or Zhuk a montré que le champ de déplacement radial s'annulait à $\theta\approx 70^\circ$ pour des frictions suffisamment importantes. A l'inverse, un faible coefficient de friction autorise les cavités à s'accroître jusqu'à 90° .

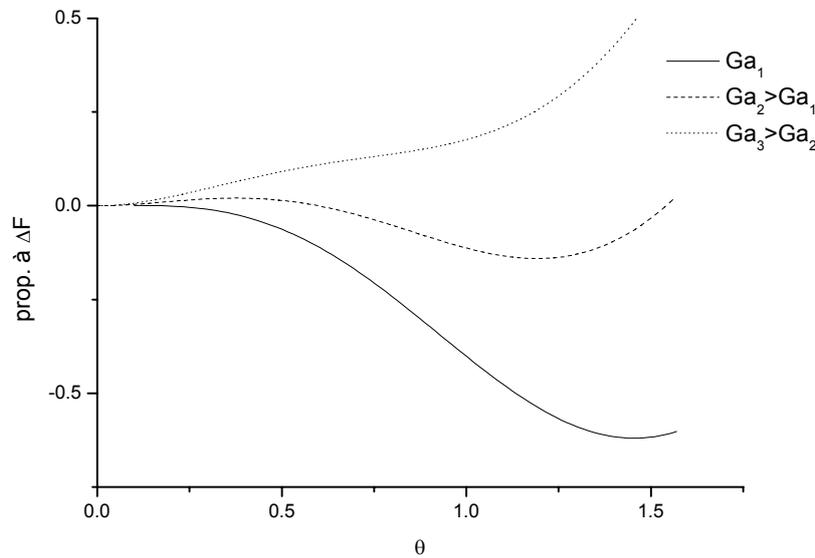


Figure III-62 - Evolution du critère de décollement ΔF en fonction de l'angle décollé et de l'énergie d'adhésion G_a . Aucun décollement ne peut survenir pour $G_a = G_{a1}$.

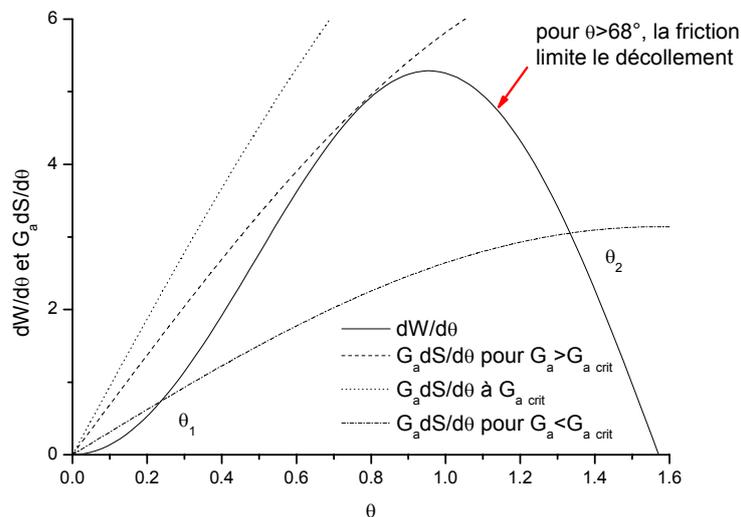


Figure III-63 – Evolution des dérivées de W et de S avec l'angle de la cavité.

L'évolution du critère en fonction de l'angle décollé pour une l'énergie d'adhésion donnée est reporté Figure III-64. Il apparaît, tout aussi bien pour le critère (1.130) développé par Zhuk que par celui proposé par Gent (1.124), qu'une forte contrainte est nécessaire pour faire croître les petites cavités, alors que la croissance des cavités plus grandes se fait sous

l'impulsion d'énergies élastiques moindres [35]. Quand la cavité atteint l'équateur, l'énergie à fournir pour décoller davantage augmente à nouveau. On peut donc dire que l'accroissement d'un petit défaut en cavité nécessite une grande énergie, mais une fois que le processus est lancé, la croissance du défaut est très rapide jusqu'au niveau de l'équateur, où le décollement devient plus difficile, retardant d'autant la cassure complète d'une cellule.

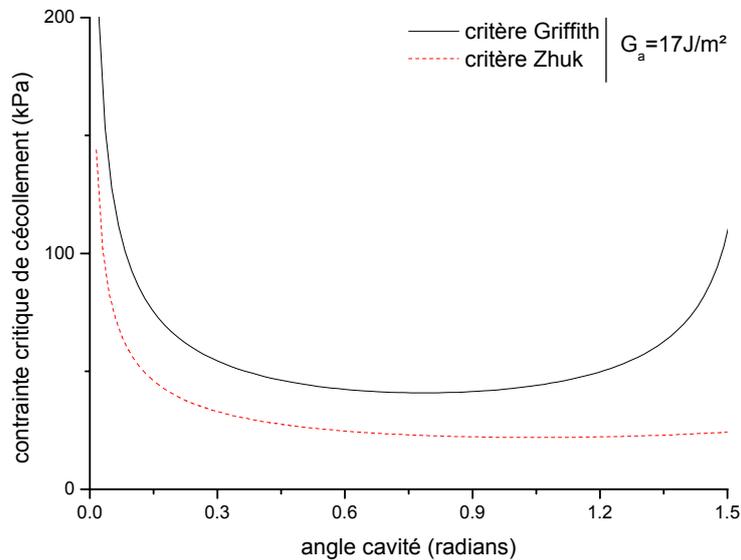


Figure III-64 - Comparaison des critères de décollement de Gent et de Zhuk, pour des sphères de 2cm de diamètre. Ces graphes montrent que la cavité peut croître très vite une fois que le décollement a été initié. Le critère de Gent indique que l'énergie nécessaire pour décoller au-delà de 68° devient très importante.

L'inconvénient de ce critère énergétique est que la contrainte critique peut devenir très grande au niveau des petites inclusions ; la relation (1.124) semble bien adaptée pour le système à deux sphères, mais nettement moins pour les inclusions microscopiques du composite, où l'énergie de surface devra être ajustée pour qu'un décollement puisse se produire... Un autre critère consiste alors en regarder la contrainte locale à la surface des sphères et de la comparer à la valeur d'apparition de cavités, proportionnelle à E selon Gent.

2. Dispositif expérimental

L'élaboration d'un modèle analytique du comportement d'un composite, structuré ou non, n'est pas chose aisée, en raison du grand nombre de paramètres entrant en jeu. Citons par exemple les problèmes de dispersion et d'agrégation, ou encore les différents mécanismes d'endommagement : décollement, cassure d'agrégats... Pour asseoir notre analyse sur des bases solides, un système expérimental et théorique simple a été choisi : un modèle à deux sphères. Expérimentalement, seuls deux paramètres entrent en jeu et sont parfaitement contrôlés :

- Le rapport d/g , ratio entre le diamètre des sphères et leur écartement
- L'adhésion entre la surface du fer (traitée ou pas) et l'élastomère

De plus, le décollement peut parfaitement être visualisé et apparaîtra clairement sur les courbes de traction. Le traitement théorique en sera d'autant simplifié.

Une fois ce système idéal modélisé, une seconde étape consistera à passer de ce système à deux sphères vers une cellule élémentaire, c'est-à-dire une « brique » de base du composite.

a) Dispositif expérimental

Au niveau du dispositif expérimental, deux sphères d'acier vont être écartées d'une distance g , puis être moulées dans un élastomère (Figure III-65). Après réticulation, le système est testé en traction uniaxiale.

Les élastomères choisis sont :

- pour les propriétés mécaniques finales : un Rhodorsil RTV 1062S. Sa réticulation à température ambiante, son module d'Young de 230kPa, sa bonne résistance à la rupture en font le candidat idéal pour nos essais. Le moulage se fait après mélange au catalyseur HP Green et dégazage pendant 10 minutes.
- pour ses possibilités d'observation de l'évolution de la cavité, la transparence du Rhodorsil RTV 141 sera mise à profit. Un chauffage est toutefois nécessaire pour assurer la réticulation. Une résistance chauffante, formable à froid, assure le durcissement du polymère.

On procède à l'essai mécanique au bout de trois jours, le temps que l'élastomère atteigne ses propriétés mécaniques optimales.

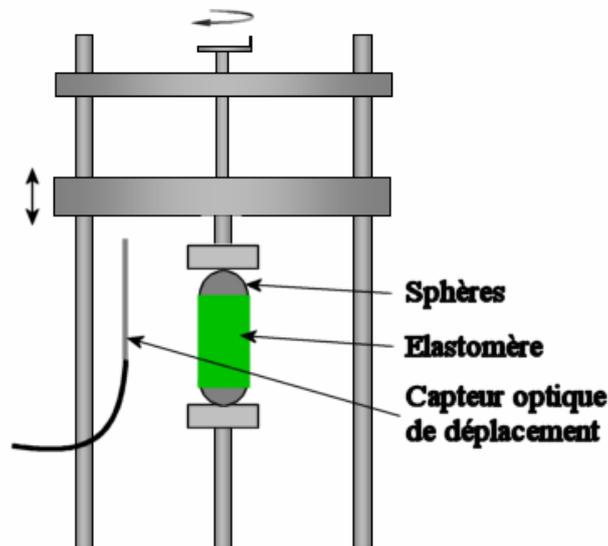


Figure III-65 - Dispositif expérimental utilisé pour le moulage des deux sphères. Un capteur optique assure le parfait ajustement du gap désiré.

La mesure de $\sigma(\epsilon)$ est assurée par un appareil de traction : une des billes d'acier est reliée à un capteur de force FGP 10daN, l'autre est tractée à la vitesse de $15\mu\text{m/s}$. Enfin, un capteur de déplacement capacitif Fastar 5cm complète le dispositif. La courbe contrainte-déformation est enregistrée via le logiciel HP-VEE. La déformation est calculée aux pôles des sphères : $\epsilon = \text{déplacement} / \text{gap}$.

Les échantillons étudiés sont des sphères d'un diamètre de 2cm:

- Prétraitées (simple polissage)
- Traitées au diaminosilane
- Séparées de 1mm ou de 0,4mm

b) Traitement de surface des sphères

Le traitement de surface des sphères suit le protocole de traitement des plaques de fer. Toutefois, la concentration en produit greffant a été portée à 10% pour améliorer l'adhésion sur ces sphères dont on ne connaît pas précisément l'état de surface et dont le polissage ne peut être qu'approximatif.

3. Système avec liaisons fortes – cavitation

a) Rhéologie

La confrontation entre le modèle à deux sphères greffées (milieu effectif), l'expérience et les simulations a été réalisée dans la section III.a). Avant tout endommagement, l'accord est très bon pour les deux systèmes, et plus particulièrement pour la matrice RTV 141 dont le comportement non-linéaire est peu prononcé. Les courbes font aussi apparaître la rupture cohésive du système : le module effectif est de 1,8MPa pour l'élastomère RTV1062 contre 9,5MPa pour un moulage avec le RTV141.

Tableau III-8 – Contrainte critique de rupture cohésive des élastomères employés (obtenues depuis les expériences du système à deux sphères greffées)

Elastomère	Contrainte critique	ϵ_{gap} critique
RTV 1062	350kPa	4%
RTV 141	320kPa	0,7%

Lorsque la contrainte critique de rupture est atteinte, la contrainte macroscopique chute brutalement, en un temps très court : les liaisons entre les sphères et le polymère étant très fortes, une fracture va s'initier au sein de l'élastomère même. Contrairement au décollement qui est plutôt progressif, la rupture cohésive est aussi soudaine que brutale.

En ce qui concerne l'élastomère RTV1062, il nous faut ici rappeler que dans le sous-chapitre 2-II, les tests d'arrachement sur des plaques de fer traitées ont montré que cet élastomère subissait une rupture cohésive, mais localisée dans l'interphase. Il en va de même sur les sphères macroscopiques : les courbes contrainte-déformation montrent qu'il y a cassure, mais l'examen oculaire de la surface des sphères ne laisse pas entrevoir d'élastomère déchiré : comme sur les plaques, une fine couche recouvre les sphères, mais son épaisseur est bien trop faible pour que l'on puisse la distinguer. Concrètement, la « fissure » va se propager le long de la surface d'une des deux sphères.

A l'inverse de la rupture interfaciale du RTV1062, le RTV141 voit une cassure se propager au milieu des deux sphères. L'objectif étant le composite structuré à base de RTV1062, seule une discussion qualitative sera proposée pour ce polymère.

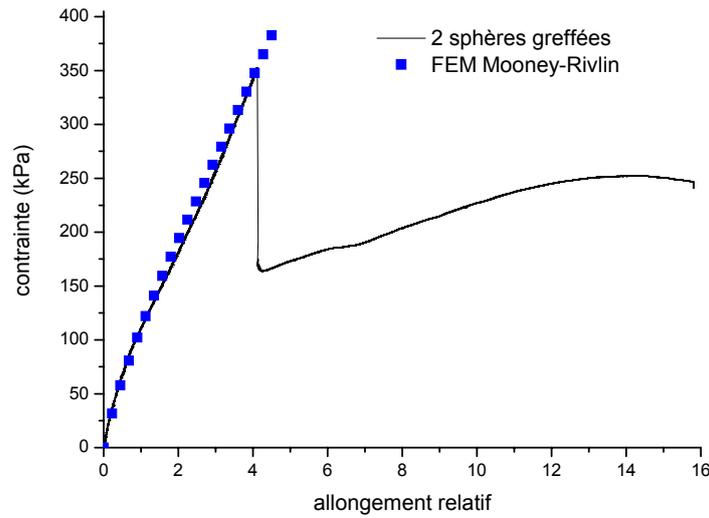


Figure III-66 - Courbe contrainte-déformation de deux sphères greffées moulés dans un élastomère RTV1062. La cassure se produisant dans l'interphase polymère-surface greffée, un modèle type Griffith représente bien l'évolution du comportement du système. $g/a=10\%$.

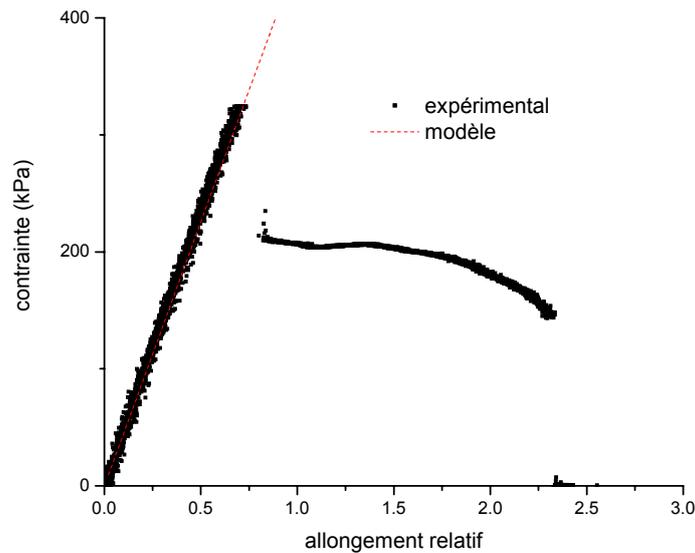


Figure III-67 - Courbe contrainte-déformation de deux sphères greffées moulés dans un RTV 141. La fragilité de l'élastomère conduit à une rupture cohésive dès les faibles déformations. $g/a=10\%$.

b) Simulations par éléments finis

La technique des éléments finis a validé le modèle de milieu effectif pour le système à deux sphères. D'autres renseignements peuvent encore être extraits de ces simulations, en particulier le champ des contraintes locales.

Sur toutes les figures suivantes, est reproduit le champ des premières déformations principales. Les zones les plus claires (bleu) sont moins déformées que les plus foncées (en rouge). Enfin, l'échelle représente l'« engineering strain », c'est-à-dire $\ln(1+\epsilon)$.

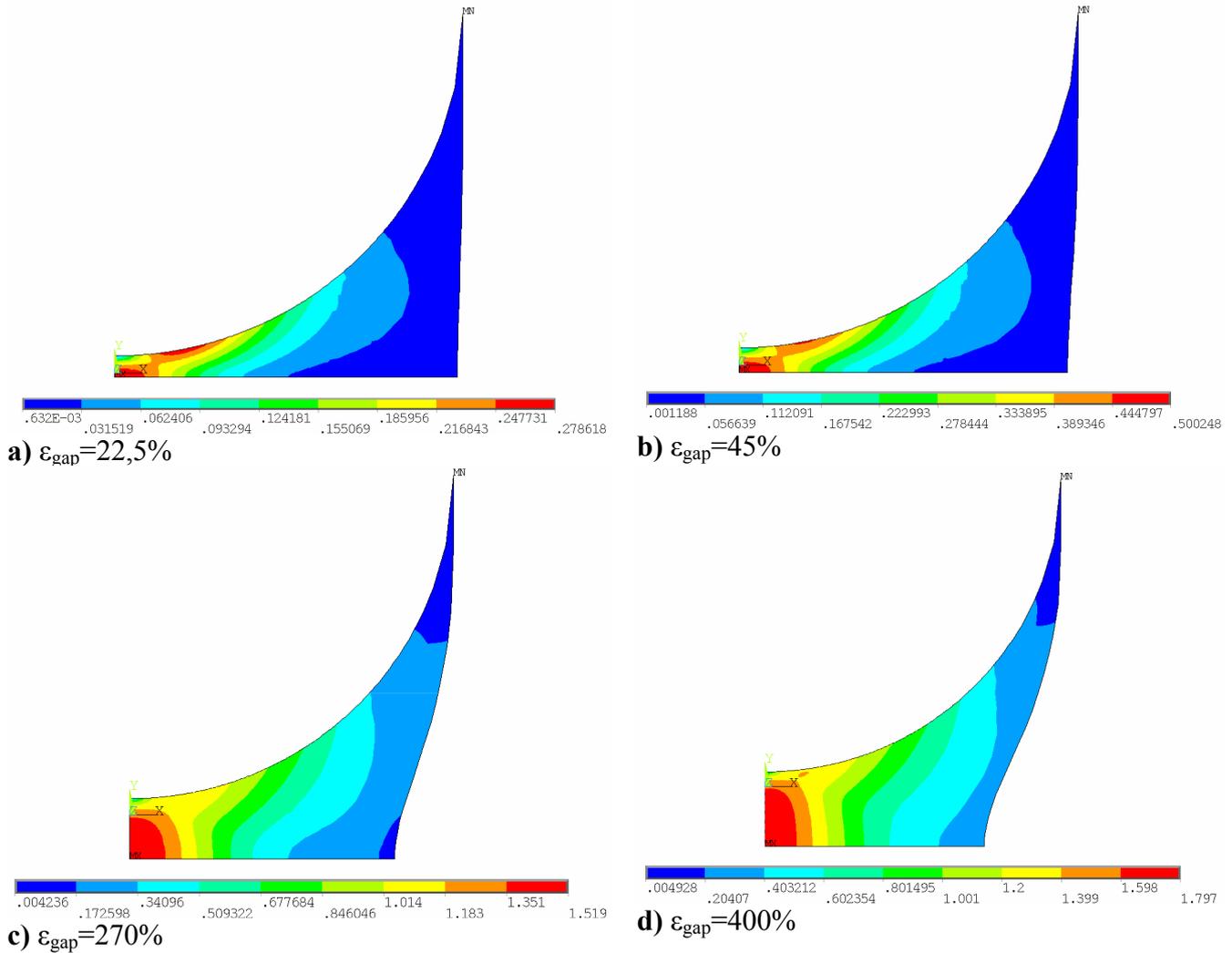


Figure III-68 - Simulations éléments finis représentant l'évolution du champ de déformation à différentes élongations (relatives au gap). $g/a=10\%$, cas du RTV1062.

La première constatation est que le champ de contrainte est très complexe : si les zones les plus fortement contraintes sont au voisinage du pôle de la sphère, en revanche, sous l'effet de la préservation du volume, les contraintes ne sont pas identiques selon les axes orientés dans la direction de la sollicitation. Seconde constatation, la zone près de l'équateur est très peu déformée, y compris aux plus fortes élongations ; l'essentiel de la contribution vient de ce qui se passe entre les pôles. Ceci explique la brusque chute de contrainte qui se produit dès qu'une cassure s'initie.

Regardons plus en détail ces graphes. La déformation à la rupture est de 400% (soit une déformation de la cellule de 20%). Le graphe correspondant indique que la région la plus contrainte est de forme elliptique, et positionnée entre les deux sphères. Par conséquent, dès que la contrainte de cavitation sera atteinte, par exemple au niveau d'une microcavité ou d'un défaut, la cassure peut s'initier. Pour $\epsilon_{\text{gap}}=400\%$, correspondant à la rupture, la déformation locale la plus importante (juste au milieu des pôles des deux sphères, cf. (Figure III-68-d) atteint 490% et la contrainte locale d'initiation de la fracture 1,5MPa.

A présent, considérons le comportement aux petites déformations (Figure III-69). Pour $\varepsilon_{\text{gap}} < 40\%$, le maximum des contraintes n'est pas entre les deux sphères, mais à leur surface, dans une région située à 10° des pôles, et par comparaison, la zone polaire est peu contrainte. Ceci laisse à penser que, dans le cas d'une faible adhésion de l'élastomère sur le fer, le décollement s'initiera non pas au pôle de la sphère, à $\theta = 0^\circ$, mais plutôt à 10° . Pour les déformations supérieures à 40%, le maximum revient à l'entre-deux sphères, mais sur la surface, la zone $\theta = 10^\circ$ est toujours la plus contrainte.

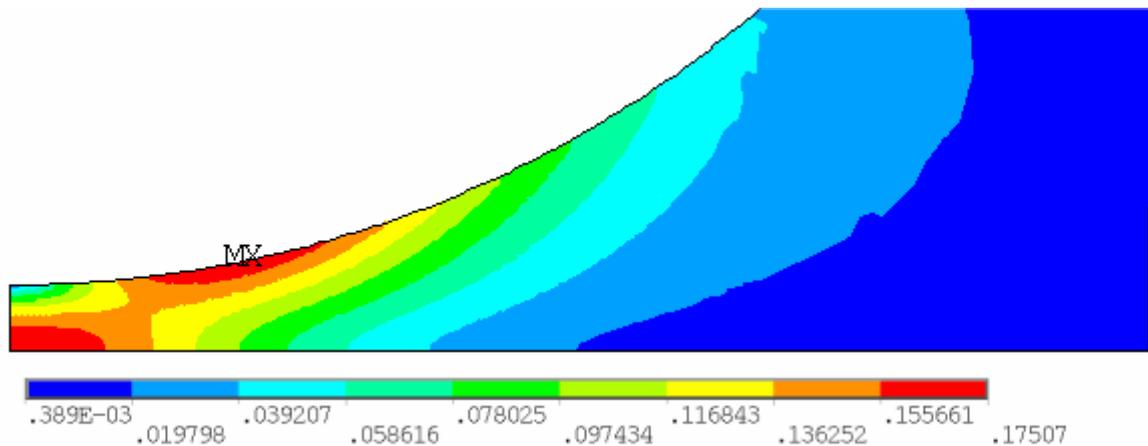


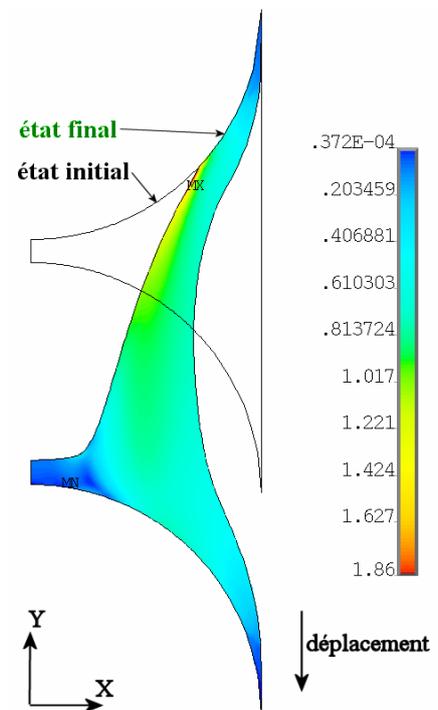
Figure III-69 - Champ de déplacement FEM du système à deux sphères (zomm région gap), $\varepsilon_{\text{gap}} = 15\%$ ($\varepsilon_{\text{cell}} = 0,7\%$). A $\varepsilon_{\text{gap}} < 40\%$, le maximum des contraintes est situé à la surface de la sphère, à 15° du pôle de la sphère. La région centrale séparant les deux inclusions est elle aussi fortement contrainte.

- *Simulations de la cavité. Evolution de l'angle décollé*

Pour en terminer avec l'élastomère RTV1062 sur sphères greffées, l'évolution de la cassure a été simulée. Pour refléter la rupture au voisinage de la surface de ce polymère, la simulation repose sur une cassure qui se produit et se propage sur la surface de la sphère.

Il n'a pas été possible de simuler le décollement de façon entièrement numérique, en introduisant une contrainte critique au-delà de laquelle les éléments à l'interface de l'élastomère et de la sphère se désolidariseraient. La stratégie mise au point est la suivante : la traction est considérée comme suffisamment lente et les sphères suffisamment polies pour que l'expérience de traction reflète parfaitement une évolution « à l'équilibre » de la cavité (Figure III-71).

Figure III-70 (ci-contre) - Simulation FEM de l'évolution de la fissure dans l'élastomère RTV1062. Contrairement au RTV141 (transparent), la fissure se propage dans l'interphase polymère-surface greffée, rendant l'analyse similaire à un décollement (mais avec une très forte énergie d'adhésion)



Autant de simulations vont être créées qu'il y a d'angles décollés à analyser (par exemple 6

sur la figure ci-dessous) ; la géométrie du système comprend (à 2 dimensions, simulation axisymétrique, une seule surface décollée) :

- La sphère inférieure et supérieure (seule la sphère « décollée » est maillée)
- L'élastomère

Pour chacune des simulations, les conditions initiales suivantes sont fixées :

- Un déplacement est imposé au niveau de la sphère non décollée (déplacement en Y fixé par ε et déplacement en X nul pour ne pas à avoir à mailler la sphère non décollée, qui ne joue aucun rôle actif)
- Entre $\theta=0$ et $\theta=\theta_{\text{cavité}}$, l'élastomère est considéré comme décollé. Il est libre de se mouvoir (sans pénétrer dans la surface de la sphère « décollée », qui est maillée pour éviter cela) ; un coefficient de friction surface/surface peut être ajouté.
- Entre $\theta=\theta_{\text{cavité}}$ et $\theta=90^\circ$, l'élastomère est lié à la sphère ; le déplacement de la surface d'élastomère délimitée par ces deux angles est identique à celui de la sphère « décollée »

Nous obtenons ainsi des courbes contrainte/déformation pour différentes conditions initiales de $\theta_{\text{cavité}}$ (Figure III-72). L'intersection de cette courbe numérique avec la courbe expérimentale donne la déformation et la contrainte pour laquelle l'angle décollé vaut $\theta_{\text{cavité}}$ (Figure III-71).

• Résultats

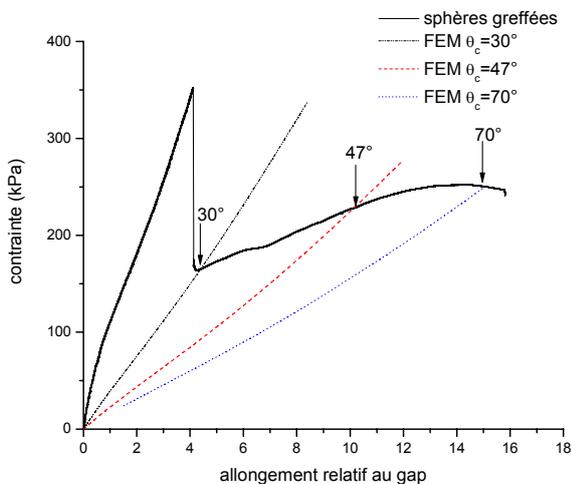


Figure III-71 - Calcul de l'angle de la fissure. Des simulations sont effectuées, avec une sphère non liée au polymère jusqu'à θ_c (ici 30, 47 et 70°). L'intersection entre courbe expérimentale et numérique donne la déformation pour laquelle la cavité mesure effectivement θ_c .

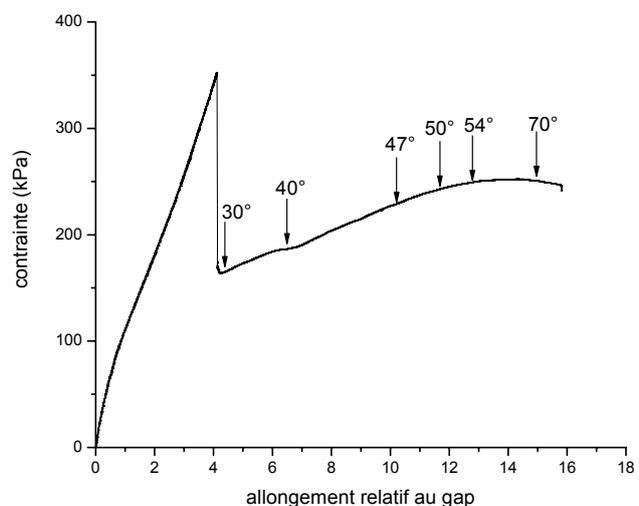


Figure III-72 - Evolution de l'angle de la zone fissurée à l'interface sphère-polymère RTV1062. A une déformation locale de 4, une brusque fracture apparaît (30°), qui se propage ensuite plus lentement jusqu'à l'équateur d'une des deux sphères jusqu'à rupture complète du système.

Comme le laissent supposer les résultats expérimentaux, l'initiation de la cassure est brutale : d'emblée, la cavité atteint les 30° ! La fissure se propage alors assez rapidement jusqu'à 40°, ensuite plus lentement : il y a compétition entre l'élargissement de la cassure et l'élongation de l'élastomère. Le module élastique du système, lui, passe de 2,1MPa à 180kPa

après la rupture. A la rupture, la contrainte locale au milieu du système est de 1,5MPa, à comparer au 130kPa du critère 5/12E : les microcavités apparaissent sans doute assez vite, mais ce n'est qu'aux forts étirements que la fracture s'initie. En se basant sur le critère de Griffith ((1.117) et (1.124)), une zone fracturée s'étendant de -30 à $+30^\circ$ du pôle de la sphère et une contrainte élastique locale donnée par éléments finis, l'énergie de déchirement locale G_a est de 4000 J.m^{-2} .

c) Visualisation avec un élastomère transparent

Le même type d'expérience peut être réalisé avec l'élastomère transparent, le RTV141. Cette fois, un appareil photographique numérique acquiert une image toutes les 15s, parallèlement à l'enregistrement de la courbe de traction.

Au repos :

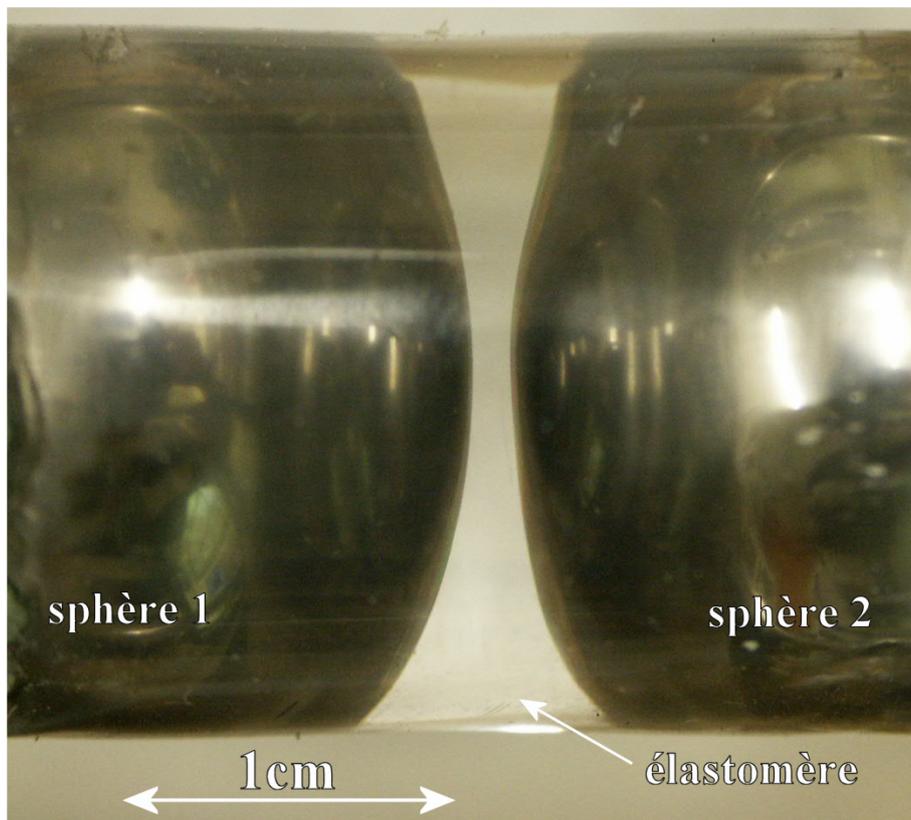


Photo III-73 - Photo du système à deux sphères greffées moules dans un élastomère transparent, à déformation nulle. Le gap entre les sphères est 1mm, $g/a=10\%$.

Le dispositif est mis en traction, puis pour $\epsilon_{\text{gap}}=0,5$ apparaît le début d'une microfissure (Photo III-74).

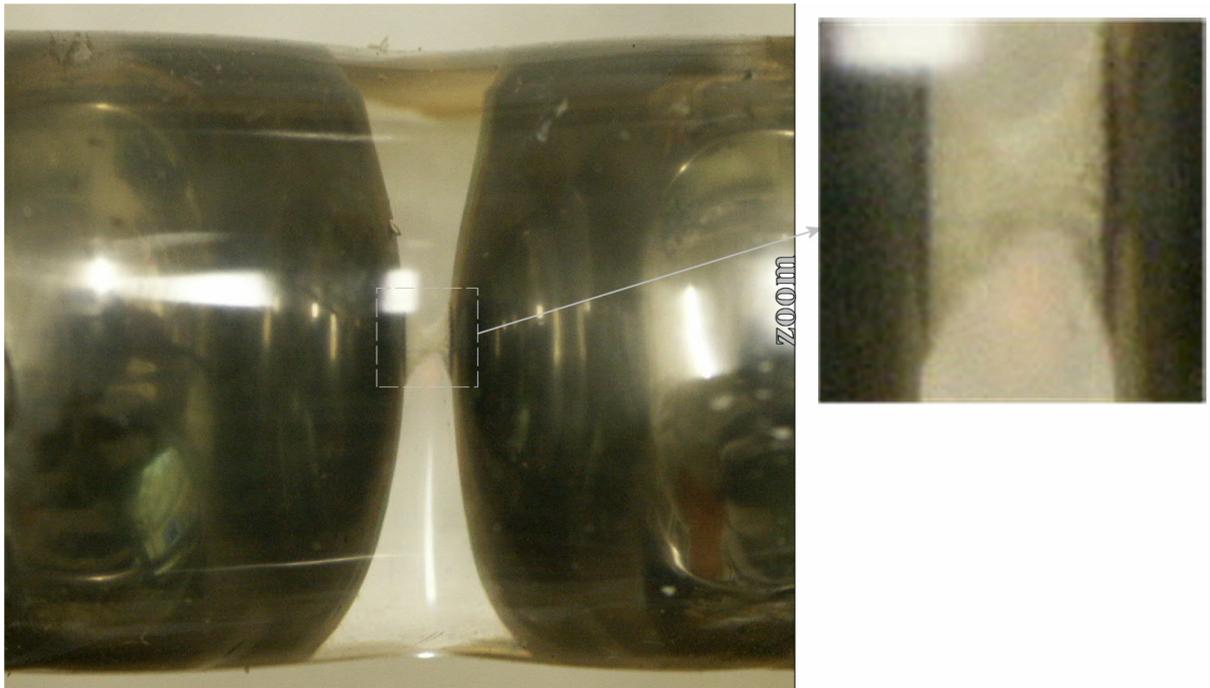


Photo III-74 - Photo du système à deux sphères greffées moulées dans un élastomère transparent. On est très proche de la contrainte critique de rupture. On note l'apparition d'un petit défaut au niveau de la zone la plus contrainte.

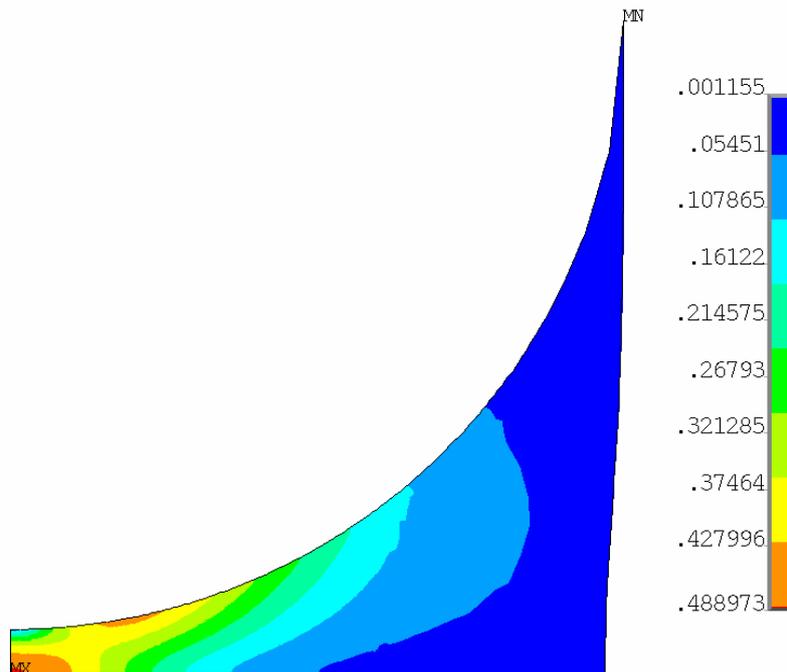


Figure III-75 - Champ de déplacement FEM du système à deux sphères non encore décollées. La contrainte maximale est au centre des deux sphères, tandis qu'une zone fortement contrainte est toujours présente à la surface des inclusions (à 10° du pôle). Matrice RTV141, $\varepsilon_{\text{cell}}=2\%$.

Il est à noter que cette microfissure (Photo III-74) épouse bien le contour des régions les plus fortement contraintes, comme le montre cette simulation numérique (Figure III-75).

Au-delà de $\varepsilon_{\text{gap}}=0,7$, une large zone fracturée nettement visible fait son apparition. Celle-ci est localisée au milieu des deux sphères, et se traduit par une brusque chute de la contrainte. Puis, la zone fracturée s'accroît tout au long de la traction, toujours selon le plan séparant les deux sphères, jusqu'à ce que le système casse. Au final, la cellule détruite se compose de deux demi cylindres, chacun contenant une sphère entièrement enrobée d'élastomère.

Ce type de comportement est tout à fait intuitif : les liaisons particules-primaire-matrice sont plus fortes que les liaisons internes à l'élastomère ; par conséquent, la rupture va s'initier au cœur de la zone où règnent les plus fortes tensions : au milieu des deux sphères. S'y conjuguent en effet l'effet des plus fortes déformations aux surcontraintes engendrées par l'incompressibilité de la matrice, qui tend à comprimer davantage cette zone pour conserver le volume de l'élastomère.



Photo III-76 - Photo du système à deux sphères moulé dans un élastomère transparent. La fissure apparaît très brutalement au niveau du plan séparant les deux sphères, et a une forme elliptique.

Ensuite, la cassure se propage de plus en plus, le système oppose de moins en moins de résistance à la traction ; il est sur le point de rompre :



Photo III-77 - Photo du système à deux sphères moulé dans un élastomère transparent. La fissure se propage transversalement à la direction de sollicitation.

Au final, le système cassé se présente sous la forme de deux demi-cylindres, contenant chacun une sphère :

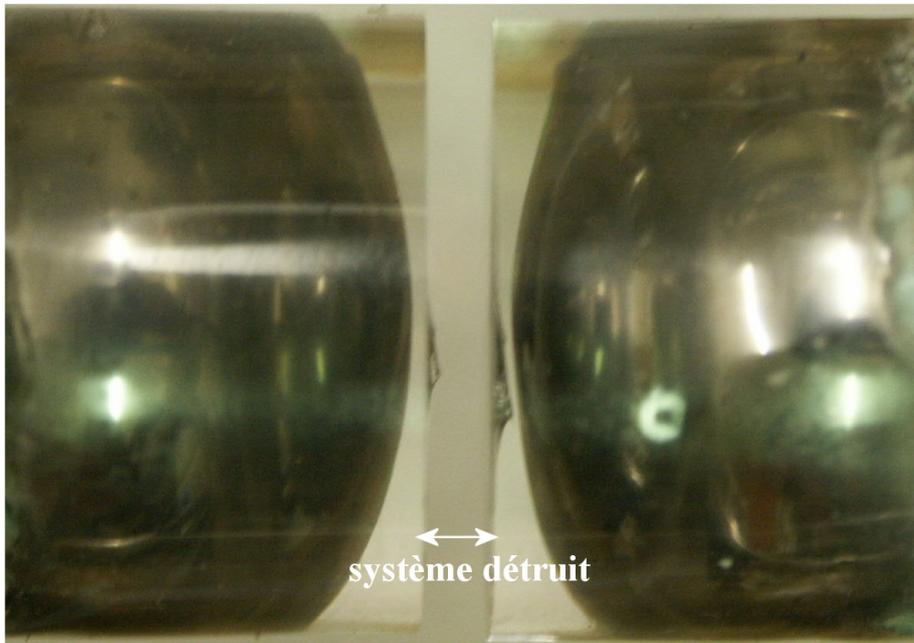


Photo III-78 - Photo du système à deux sphères moulé dans un élastomère transparent. La fissure s'est propagée transversalement jusqu'à rompre totalement le système.

A l'opposé du RTV1062 où la fracture se propageait près de la surface des sphères, l'élastomère transparent subit sa rupture cohésive en plein dans sa masse, et fort logiquement, elle est initiée juste entre les deux sphères, concentration des plus fortes contraintes. Lors de la propagation de la fissure, le maximum des contraintes se situe au bord de la lèvres de la fissure, comme l'indique la simulation :

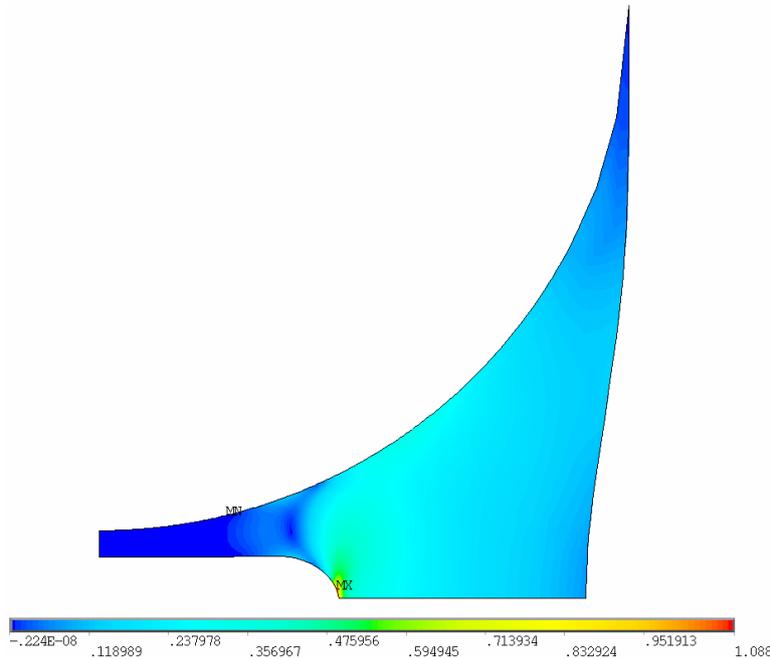


Figure III-79 - Champ de la première déformation principale obtenu par éléments finis d'un système à deux sphères fracturé. Les contraintes locales sont fortement relâchées suite à l'apparition de cette fissure; les contraintes les plus élevées sont rencontrées dans le plan médian séparant les deux sphères, au voisinage immédiat de la fissure.

En guise de préliminaire au système décollé, un matériau constitué de deux sphères macroscopiques greffées a été étudié. Le paragraphe suivant va proposer à la fois des résultats expérimentaux et un modèle analytique ; ce dernier sera utilisé dans le paragraphe 5 page 181 pour modéliser le comportement des deux sphères greffées après l'initiation de la fissure.

4. Système avec liaisons faibles – décollement

Nous allons utiliser une nouvelle fois le dispositif macroscopique pour étudier et modéliser l'évolution d'une cavité dans le cas de liaisons polymère-inclusions peu intenses.

a) Modélisation du système à deux sphères, avec décollement

Le système en cours de décollement se compose de deux zones : la zone décollée (entre 0 et θ_{dec}), qui a une très faible contribution, tandis qu'au-delà de θ_{dec} , l'élastomère est toujours lié à la surface du fer.

La modélisation du système en train de se décoller passe par trois étapes : le choix d'un critère de décollement, la modélisation du comportement de la zone non décollée, et enfin le comportement mécanique global.

i. Critère de décollement

- *Critère énergétique*

Le critère de décollement indique premièrement si, pour une contrainte donnée, le système à deux sphères va pouvoir décoller, et deuxièmement, une fois une petite cavité créée, de combien la zone décollée peut s'accroître lorsqu'on accède à une contrainte σ donnée. Le critère utilisé est celui de Griffith (1.124) : dès que l'énergie élastique dépasse l'énergie de surface, la cavité peut s'accroître.

Les paramètres seront les suivants :

- On suppose qu'un défaut initial ou une microcavité est présent près de la surface. La taille θ_i de ce précurseur est le premier paramètre du modèle, en imposant tout de même que θ_i soit petit. Zhuk indique que ces défauts initiaux sont généralement inférieurs à $\theta_i=5^\circ$ et qu'ils ont un rôle passif tant que le décollement à proprement parler ne s'initie pas [25]. Pour sa part, Gent n'a pas observé de variation de ce θ_i avec la taille des inclusions [21]. Ce dernier point suggère que le décollement commence par des micro-cavitations dans l'élastomère, qui vont croître jusqu'à atteindre la surface de l'inclusion, engendrant un décollement d'angle θ_i . Pour que ce paramètre garde une signification cohérente, sa valeur sera identique pour un même élastomère et un même type de géométrie.
- L'énergie d'adhésion charge/matrice, dont une valeur indicative est donnée par les tests d'arrachement. Pour mémoire, l'énergie d'adhésion G_a pour des plaques traitées était de 720J/m^2 contre 17J/m^2 en l'absence de greffage.

Ces deux paramètres sont ajustés de sorte que le décollement s'initie à la contrainte critique observée expérimentalement, et que l'allure de la courbe décollée ajuste bien le comportement expérimental.

Le processus de modélisation se déroulera selon différentes étapes :

- Au départ, le système n'est pas décollé. Le modèle (1.95) de milieu effectif s'applique.
- Au niveau du défaut initial θ_i , la contrainte locale est calculée et comparée au critère. Si l'on ne peut décoller, la déformation est incrémentée et on recommence le processus. Si la contrainte dépasse la contrainte de décollement, une cavité s'initie. On cherche alors quelle taille de cavité $\theta_{\text{cavité}}$ est accessible avec cette contrainte. Pour ce faire, on résout $\langle \sigma_{\text{cavité}} \rangle = \sigma_{\text{Griffith}}$. $\langle \sigma_{\text{cavité}} \rangle$ est la valeur moyenne de la contrainte dans la zone liée à la cavité ; son expression est définie par (1.139) et dépend bien sûr de $\theta_{\text{cavité}}$. Le second terme est le critère de Griffith, qui s'exprime comme $\sigma_{\text{cavité}} = \sqrt{\frac{8\pi E G_a}{6a \sin 2\theta_{\text{cavité}}}}$. La résolution de l'équation donnera donc la valeur de $\theta_{\text{cavité}}$.
- On calcule alors la contrainte macroscopique, issue de deux contributions : une venant de l'élastomère toujours lié aux sphères, et une provenant de la cavité (aux contraintes fortement relâchées) ; ce sera l'équation (1.140).
- Puis la déformation est augmentée. L'énergie élastique est accrue, et peut éventuellement poursuivre le décollement. On calcule donc une contrainte locale pour savoir de combien la cavité peut être étendue. On itère jusqu'à ce que la cavité atteigne l'équateur des sphères.

- *Critère contrainte critique*

A titre comparatif, un second critère a aussi testé : il s'agit ici de calculer une contrainte locale en bordure de cavité, et d'accroître la taille de la cavité tant que cette contrainte élastique dépasse une certaine valeur critique, constante, que nous noterons σ_c . La contrainte locale est calculée sur la base d'un champ de déplacement rectiligne en $r = a \sin \theta_c$, et vaut pour une cavité d'angle θ_c , lorsque le système est soumis à un déplacement d :

$$\begin{aligned}\sigma_{loc} &= \frac{Ed}{2a \left(1 - \sqrt{1 - \sin^2 \theta_c + \frac{g}{2a}} \right)} \\ &= \frac{E}{1 - \sqrt{1 - \sin^2 \theta_c + \frac{g}{2a}}} \varepsilon_{cell} \left(1 + \frac{g}{2a} \right)\end{aligned}\quad (1.131)$$

Le décollement se poursuivant tant que $\sigma_{loc} > \sigma_c$, la relation (1.131) donne directement l'angle décollé en fonction de la déformation, pour deux sphères de rayon a , écartées d'un gap g par un élastomère de module E :

$$\theta_{cavité} = a \sin \sqrt{1 - \left(1 - \frac{E}{\sigma_c} \varepsilon_{cell} \left(1 + \frac{g}{2a} \right) \right)^2} + \frac{g}{2a} \quad (1.132)$$

ii. Champ de contrainte

Le décollement va s'initier à la surface d'une des deux sphères ; dès que la cavité apparaît, les contraintes se relâchent, en particulier à la surface de la sphère liée. L'évolution passe donc par l'extension de la cavité à la surface de la sphère « décollée », et ce n'est qu'aux plus fortes contraintes que l'élastomère pourra décoller de la seconde sphère. Cette dernière configuration ne se produit pas pour ce système à deux sphères car le décollement se propage jusqu'à l'équateur et détruit la cellule. Par contre, la cellule élémentaire du composite structuré pourra réaliser cette configuration aux plus fortes contraintes (cf. paragraphe 6 page 183).

Le champ de contrainte dans le matériau se décompose en deux contributions : une région au voisinage immédiat de la cavité, où le champ de contrainte est fortement perturbé, tandis que la densité d'énergie U des autres zones du système n'est pas affectée.

Un traitement approximatif consiste à conserver pour la zone non décollée le champ de déplacement (1.88) du système à deux sphères greffées. L'énergie de déformation de cette zone allant de $r = a \sin \theta_{dec}$ à $r=a$ est :

$$U = \frac{\pi}{8} E_m u^2 a \int_{\theta_{dec}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{\left(\frac{g}{2a} + 1 - \cos \theta \right)^3} d\theta \quad (1.133)$$

qui est ensuite identifiée à une portion d'élastomère équivalente pour trouver le module effectif de cette zone.

Cette approche ne peut pas être employée pour la zone décollée, qui est appelée à évoluer constamment tout au long de la déformation. Dans la mesure où cette zone contribue peu à la contrainte totale, on suppose que le champ de déformation reste parallèle à la

direction de sollicitation (hypothèse qui est en accord avec les simulations numériques, cf. Figure III-80). Ensuite, les déformations locales seront calculées connaissant la forme de la cavité.

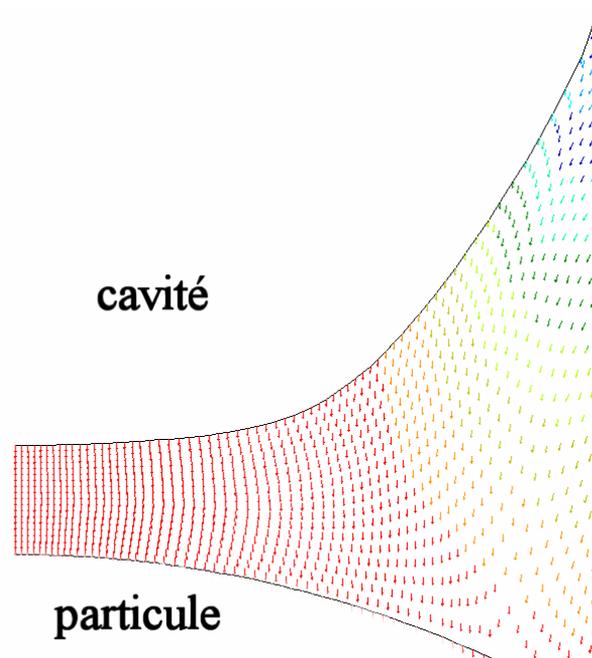


Figure III-80 - Le champ de déplacement au sein de la cavité (calculé par éléments finis) La sphère du bas est toujours liée à l'élastomère, tandis que la sphère supérieure (non représentée) est décollée – Le choix d'un champ de déplacement orienté selon la direction de la sollicitation semble être une bonne approximation.

iii. Forme de la zone décollée

La zone décollée contribue faiblement à la contrainte totale macroscopique, sans toutefois être négligeable. Pour prendre en compte cette contribution, il nous faut connaître le champ de déformation au sein de la cavité. L'approche utilisée est de considérer un champ de déplacement rectiligne (conforme aux calculs FEM, sur une large portion de la cavité, cf. Figure III-80), puis de calculer la déformation locale à partir de la forme de la cavité, qui s'étend sur une zone délimitée par un angle $\theta_{\text{cavité}}$. Cette approche est semi-analytique dans la mesure où la forme de la cavité n'est pas calculée à partir du champ de déformation analytique (champ qui n'est plus rectiligne lorsqu'on s'approche de la lèvre de la cavité), mais ajusté par un polynôme à partir d'une simulation réalisée en fonction de la déformation pour un $\theta_{\text{cavité}}$ fixé. On se placera dans le cas où une seule des deux sphères va décoller (toujours vérifié pour le système à deux sphères macroscopiques).

Reste enfin à trouver une fonction qui puisse ajuster au mieux la forme du gap. Pour cela, deux conditions aux limites ont été choisies :

- En $r=0$, l'élastomère est lié à l'une des deux sphères, et détaché de l'autre. On suppose que dans cette zone, l'élastomère n'est pas du tout déformé ; cette hypothèse est bien vérifiée par les simulations FEM sur une sphère en cours de décollement, ici pour $\theta_{\text{cavité}}=40\%$, à une déformation $\epsilon=3,6$ (Figure III-81). L'épaisseur de polymère en $r=0$ reste égale à g et suit le déplacement de la sphère à laquelle il reste lié (ce sera $-d/2$ sur la Figure III-81) :

$$\begin{aligned} Z_{haut-RTV-décollé}(r=0) &= \frac{g}{2} - \frac{d}{2} \\ Z_{bas-RTV-lié}(r=0) &= -\frac{g}{2} - \frac{d}{2} \end{aligned} \quad (1.134)$$

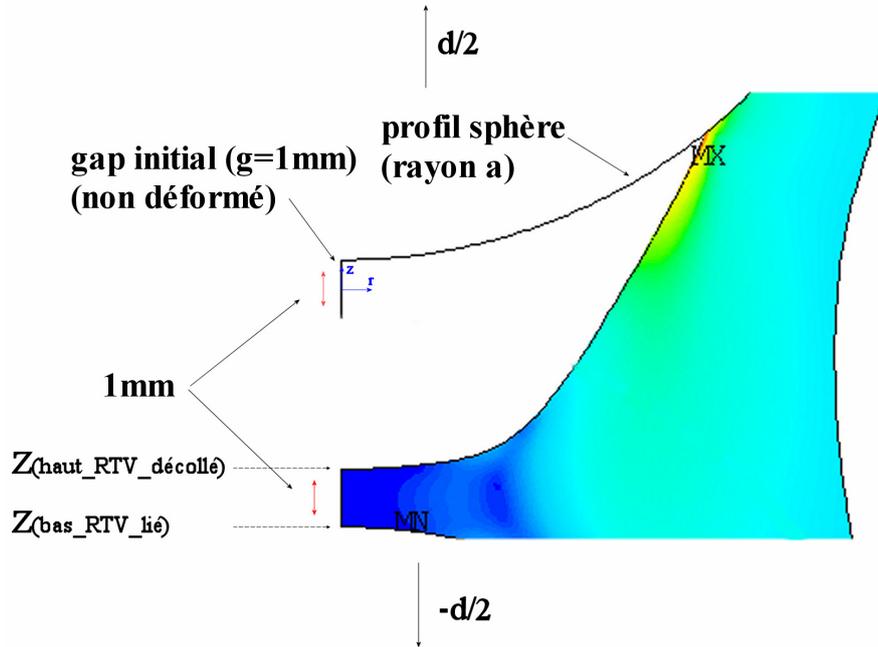


Figure III-81 - Forme de la cavité (ici $\varepsilon_{gap}=350\%$, $\theta_{cavité}=40^\circ$). Le polymère au niveau du gap reste non déformé.

- En $r = a \sin(\theta_{décollé})$, l'élastomère est maintenu, la déformation de la zone décollée se raccorde à celle de la zone encore liée :

$$\begin{aligned} z_{haut-RTV-décollé}(r = a \sin(\theta_{décollé})) &= \frac{d}{2} + \frac{g}{2} + a(1 - \cos(\theta_{décollé})) \\ z_{bas-RTV-lié}(r = a \sin(\theta_{décollé})) &= -\frac{d}{2} - \frac{g}{2} - a(1 - \cos(\theta_{décollé})) \end{aligned} \quad (1.135)$$

L'expression de la forme de la cavité a été choisie sous la forme r^x . L'exposant a été déterminé par comparaison avec la forme de la cavité simulée par éléments finis ; ainsi, la préservation du volume de l'élastomère et l'influence de la zone non décollée sur la forme de la cavité seront prise en compte dans le calcul de la déformation locale.

La procédure utilisée pour déterminer numériquement la taille de la cavité pour une déformation donnée a été détaillée plus haut (paragraphe IV3b), page 156 : intersection entre la courbe expérimentale et numérique d'un système présentant une cavité $\theta_{cavité}$ préexistante). Ici, au lieu d'analyser le champ de contraintes, on s'intéresse au déplacement des surfaces du système, et plus particulièrement celui de la surface décollée.

Pour les cavités $< 40^\circ$, une fonction en $r^{2.2}$ ajuste convenablement la forme de la zone décollée. Soit :

$$f(r, \theta_c) = Cr^{2,2} + \frac{g}{2} \quad (1.136)$$

où C est une constante définie par la liaison élastomère/charge en θ_c (Figure III-82).

d'où :

$$f(r, \theta_{cavité}) = \left(\frac{d/2 + a(1 - \cos \theta_{cavité})}{(a \sin \theta_{cavité})^{2,2}} \right) r^{2,2} + \frac{g}{2} \quad (1.137)$$

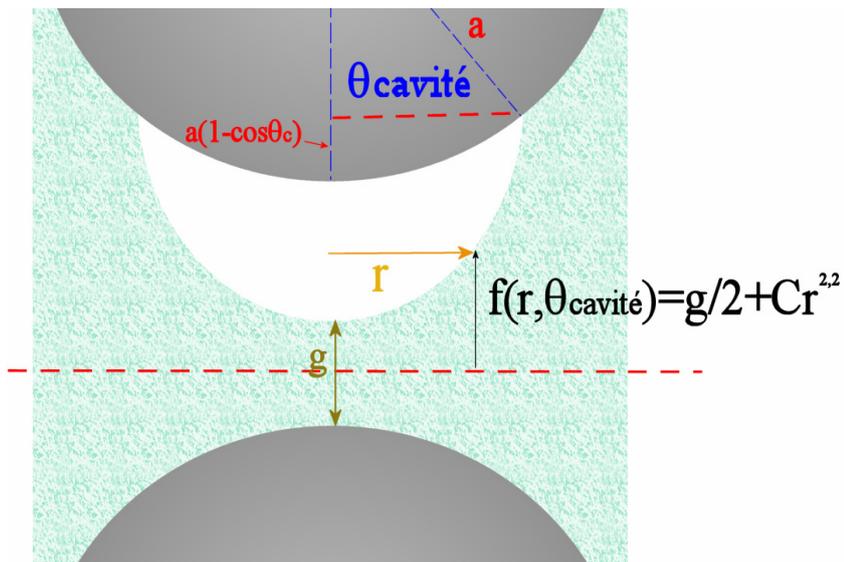


Figure III-82 - Notations utilisées pour le calcul de la forme de la cavité

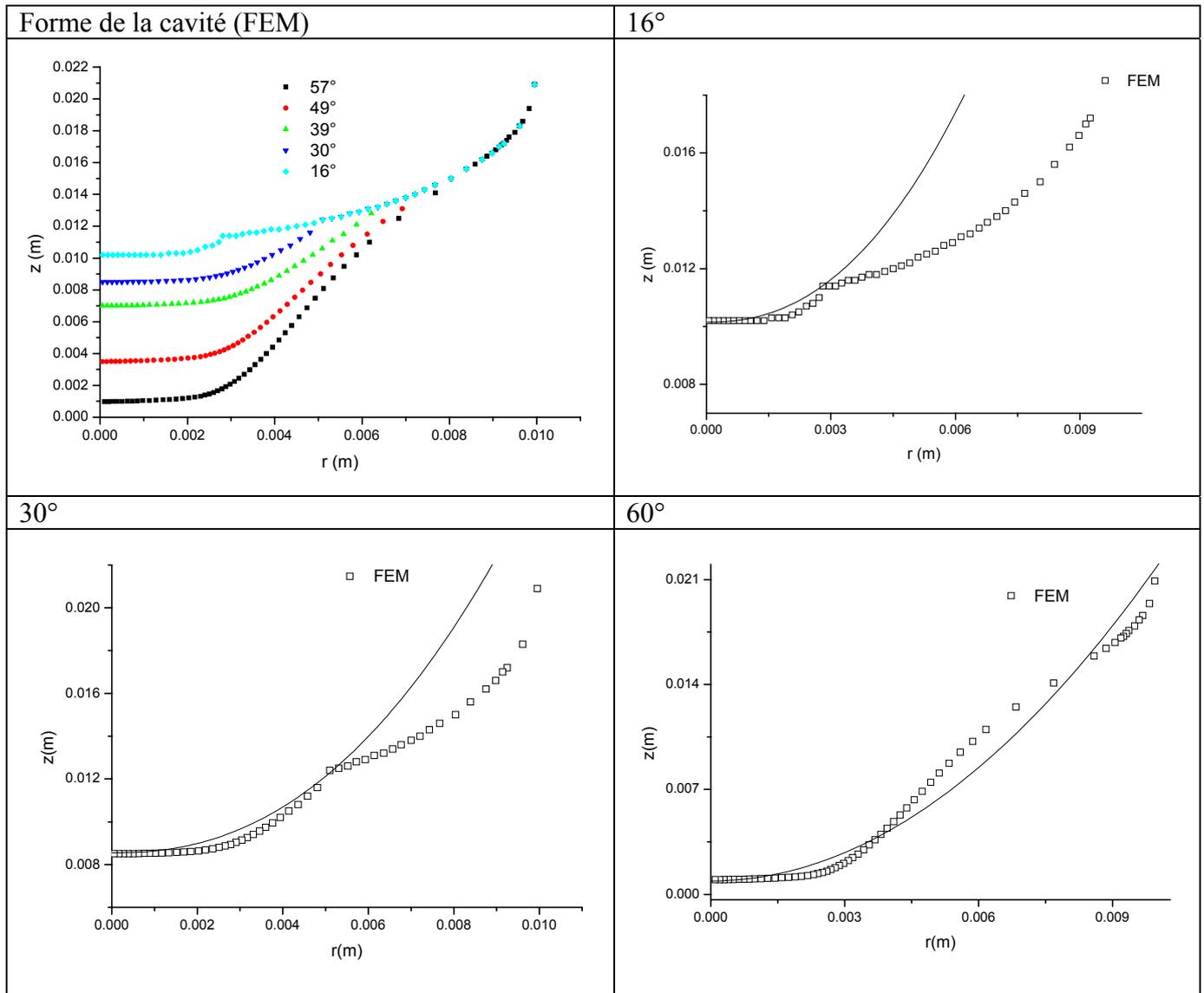


Figure III-83 - Forme de la cavité $\theta_{\text{cavité}}(\varepsilon)$ calculée par éléments finis et son ajustement analytique, $g/a=10\%$

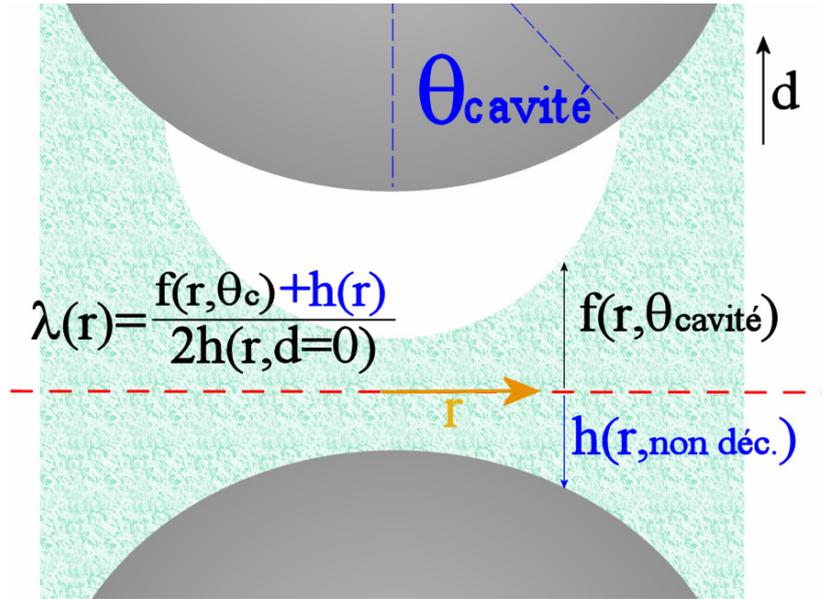


Figure III-84 - Notations utilisées pour le calcul de la déformation locale au sein de l'élastomère décollé

La déformation de l'élastomère dans cette zone s'obtient via le rapport de cette fonction à la forme au repos du caoutchouc, c'est-à-dire le profil d'une sphère (Figure III-84). L'étirement λ est alors donné par :

$$\lambda_{cavité}(r) = \frac{\left(\frac{d/2 + a(1 - \cos \theta_{cavité})}{(a \sin \theta_{cavité})^{2,2}} \right) r^{2,2} + \frac{g}{2} + d/2 + a \left(1 + \frac{g}{2a} - \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} \right)}{2a \left(1 + \frac{g}{2a} - \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} \right)} \quad (1.138)$$

Le champ de contrainte est calculé à partir d'un potentiel type néo-hookéen : les déformations au niveau de la cavité sont très faibles et il a été vu que cette loi non-linéaire ajustait convenablement le comportement de l'élastomère aux petites déformations :

$$\sigma_{cavité} = \int_0^{a \sin(\theta_{cavité})} \frac{E}{3} \left(\lambda(r) - \frac{1}{\lambda(r)^2} \right) \frac{2r}{(a \sin(\theta_{cavité}))^2} dr \quad (1.139)$$

Le calcul de la contrainte reprend le modèle de milieu effectif de Christensen, mais cette fois avec deux contributions (zone décollée et zone encore liée):

$$\sigma = \frac{\pi (a \sin \theta_{cavité})^2 \sigma_{cavité} + \pi (a^2 - (a \sin \theta_{cavité})^2) \sigma_{2 \text{ sphères}}}{\pi a^2} \quad (1.140)$$

soit :

$$\sigma = \sin^2 \theta_{cavité} \int_0^{a \sin(\theta_{cavité})} \frac{E}{3} \left(\lambda(r) - \frac{1}{\lambda(r)^2} \right) \frac{2r}{(a \sin(\theta_{cavité}))^2} dr$$

$$+ (1 - \sin^2 \theta_{cavité}) \frac{1}{4} E_m \varepsilon \frac{(2a + g)}{a} \int_{\theta_{cavité}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{\left(\frac{g}{2a} + 1 - \cos \theta\right)^3} d\theta \quad (1.141)$$

b) Résultats

i. Validité de l'expression analytique dans le système décollé

Le modèle exposé ci-dessus suppose un champ de déformation rectiligne au sein de la zone associée à une forme de cavité déduite des simulations par éléments finis. Une façon simple d'évaluer la pertinence de ce modèle (en dehors de la comparaison au système à deux sphères qui nécessite un paramètre supplémentaire, le critère de décollement), est de le comparer à un système simulé par éléments finis, où l'angle décollé θ serait fixé. Trois tailles de cavités initialement présentes ont été choisies, et un bon accord FEM-modèle obtenu (Figure III-85).

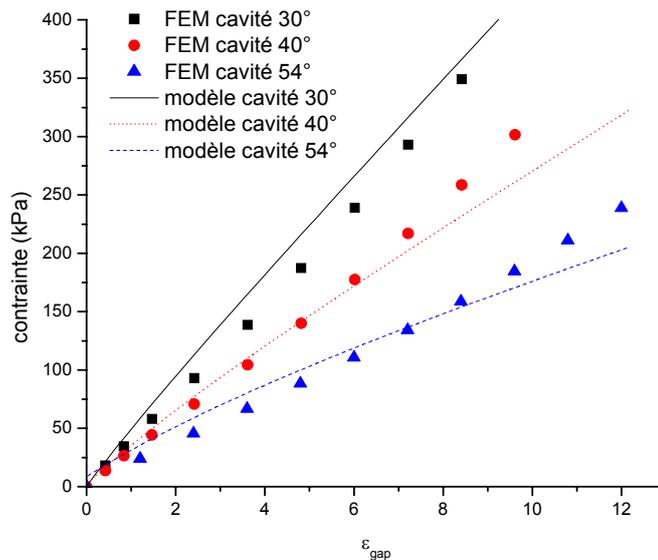


Figure III-85 - Comparaison des courbes contrainte-déformation entre modèle et simulation d'un système à deux sphères où une cavité (30, 40 ou 54°) est initialement présente.

ii. Volume de la cavité

Dans leurs critères de décollement, Gent et Zhuk ont postulé que le volume de la zone décollée était fonction seule de l'angle décollé. Leur expression fait intervenir un facteur k (valant 2) comme explicité plus haut :

$$V = k (a \sin \theta_{cavité})^3 \quad (1.142)$$

Dans notre modélisation, nous avons établi la forme de la cavité par l'entremise de calculs par éléments finis, conduisant à un volume décollé qui dépend à la fois de la déformation et de la taille $\theta_{\text{cavité}}$ de la cavité, cf. (1.137). Le volume de la cavité est alors :

$$\begin{aligned}
 V = & \pi a^2 (\sin \theta_{\text{cavité}})^2 (2a(1 - \cos \theta_{\text{cavité}}) + g + d) \\
 & - 2\pi a^3 (1 - \cos \theta_{\text{cavité}})^2 \left(1 - \frac{1 - \cos \theta_{\text{cavité}}}{3} \right) \\
 & - 2\pi \int_0^{a \sin \theta_{\text{cavité}}} f(r, \theta_{\text{cavité}}) dr
 \end{aligned} \tag{1.143}$$

La comparaison de ces deux volumes indique que la forme postulée par Gent et Zhuk surestime fortement le volume de la cavité sur notre système à deux sphères (Figure III-86) :

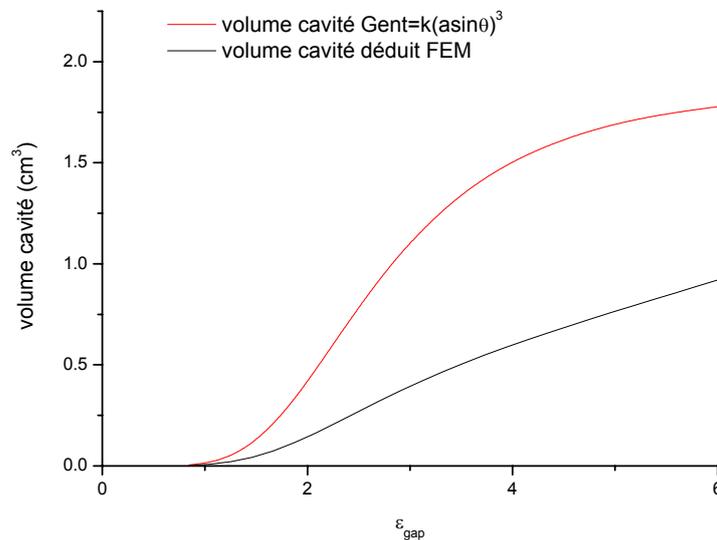


Figure III-86 - Volume de la cavité, obtenue à partir de la modélisation du décollement du système à deux sphères $g/a=10\%$, $G_a=18\text{J/m}^2$ (Gent) et 38J/m^2 (critère énergétique), $\theta_i=1^\circ$. La correspondance entre $\theta_{\text{cavité}}$ et ϵ est donnée par le critère énergétique de Griffith. Les valeurs de G_a et θ correspondent à celles de la modélisation à deux sphères se décollant présentée plus bas (Figure III-89)

Cette différence entre les critères pourra être une source d'imprécision quant à la prédiction de la relation contrainte/déformation d'un système en train de décoller.

iii. Rhéologie

La courbe contrainte-déformation sur sphères non traitées révèle une brusque discontinuité aux alentours de $\epsilon_{\text{gap}}=0,4$, aussi bien pour un gap de 1mm (Figure III-87) que pour un écartement de 0,4mm (Figure III-88). La contrainte chute alors de 61 kPa à 45 kPa, soit une baisse de plus de 30%. La courbe continue de croître, avec un module bien plus faible, et à partir de $\epsilon_{\text{gap}}=4$, toute une série de petits décollements se produisent, au point que la contrainte stagne. Une fois que la zone décollée atteint l'équateur des sphères, l'échantillon est détruit. La reproductibilité des mesures est bonne : après décollement, au delà de $\epsilon_{\text{gap}}=3$,

les différents essais ont une contrainte qui ne varie pas plus de 20%, tandis que la contrainte à la rupture est reproductible à 10% près.

En comparaison, les échantillons traités apportent de précieux renseignements : le polymère est fortement lié aux billes, et les courbes ont indiqué que le décollement n'intervenait que pour les plus fortes contraintes (Figure III-66 : il y a un facteur 10 entre la déformation critique avec ($\varepsilon_{\text{gap}}=4$) et sans décollement) et est bien plus marqué (la contrainte passe de 350kPa à 160kPa, plus de 50% de baisse).

Si l'on compare les pentes juste après l'initiation du décollement et de la cassure, on note une différence : le module de l'échantillon non traité (264kPa) reste plus élevé que le traité fracturé (198kPa). La taille de la cavité est donc plus importante pour les sphères traitées, ce qui est cohérent avec la plus grande énergie libérée lors du décollement (initié, rappelons-le, à plus de 360kPa)

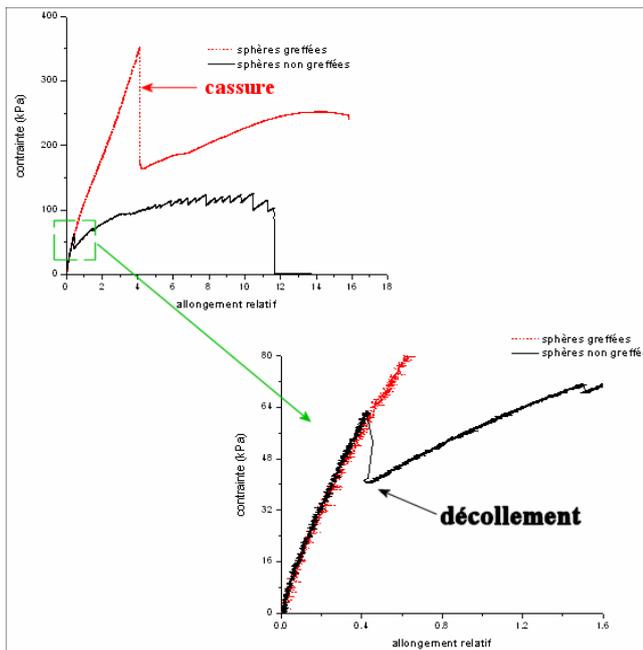


Figure III-87 - Décollement du RTV1062 de sphères traitées et non traitées, $g/a=10\%$

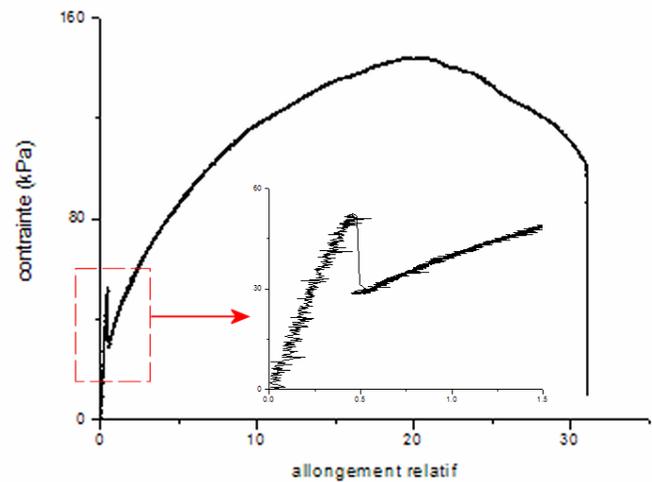


Figure III-88 Décollement du RTV1062 de sphères non traitées, $g/a=4\%$

iv. Résultats modélisation

Le modèle a été appliqué au système à deux sphères séparées de 1mm par l'élastomère RTV1062. Les deux types de critères (Griffith et contrainte critique) ont successivement été essayés (Figure III-89) ; pour les critères énergétiques, seront testées les relations proposées par Gent (1.124) et notre expression (1.125). Le critère énergétique sera par la suite retenu car présentant un meilleur sens physique.

Concernant le critère énergétique de Griffith, l'énergie d'adhésion et le défaut précurseur sont les deux paramètres ajustables du système, et sont fixés d'une part pour que l'on décolle à même déformation que sur la courbe expérimentale, d'autre part pour ajuster au mieux la contrainte macroscopique décollée. De plus, l'énergie d'adhésion restera proche de celle mesurée par les essais d'arrachements, et le défaut précurseur petit ($\theta_i < 5^\circ$, cf. [25]). Rappelons qu'à chaque étape de la déformation, est calculé à partir de ce critère à quel angle décollé la contrainte locale (1.139) permet d'accéder. L'ajustement est réalisé pour un θ_i de 1°

et une énergie d'adhésion de 20J/m^2 (proche des 17J/m^2 mesurés par les tests d'arrachement). Si l'on emploie le critère (1.125), plus précis dans la mesure où l'énergie élastique libérée par le décollement est calculée à partir de l'expression (1.92) issue du modèle de Christensen et de la forme semi-analytique de la cavité, la courbe $\sigma(\varepsilon)$ reste très proche de la précédente, mais réalisée pour un G_a de 38J/m^2 : le critère tient compte de l'énergie élastique résiduelle de la cavité (dérivée à partir de (1.92)), que les autres relations négligent.

Un dernier critère accroît la zone décollée dès lors que la contrainte locale en bordure de cavité dépasse une contrainte critique σ_c , constante. L'accord théorie/expérience est réalisé pour $\sigma_c=5/6E$ (Figure III-89).

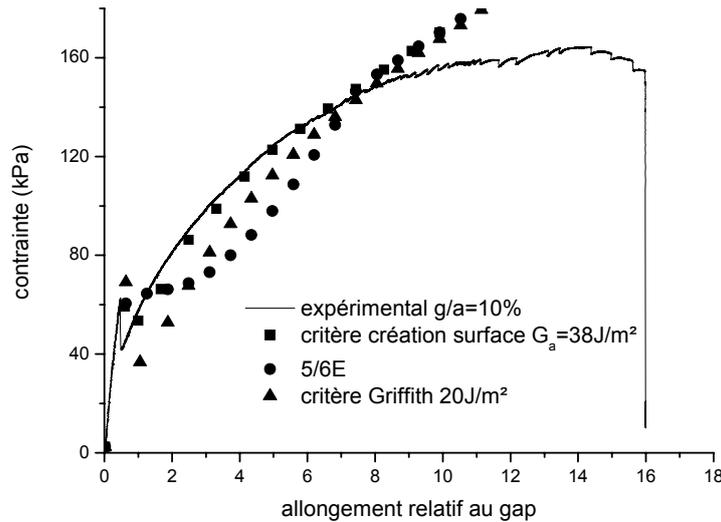


Figure III-89- Modélisation du décollement. Système à deux sphères non traitées, $g/a=10\%$.

L'allure générale de la courbe est respectée ; les résultats expérimentaux sont prédits avec une précision d'environ 15% jusqu'à $\varepsilon_{\text{gap}}=10$. Les deux critères aboutissent à des résultats similaires. Toutefois, le critère de décollement à contrainte critique fixée prédit une chute de contrainte trop faible en ε_c ; les deux modèles conduisent à une rupture continue, progressive. Pour les plus fortes élongations, près de la rupture du système, le modèle ne donne plus le module du matériau avec toute la précision souhaitée. La prédiction de la contrainte étant correcte sur une très large gamme de tailles de cavités (Figure III-85), le critère de cavitation est en cause ; une erreur peut venir de la contrainte locale en bordure de cavité, difficile à prédire. Pour ces fortes déformations, l'approximation d'un champ de déformation rectiligne, parallèle à la direction de sollicitation, n'est plus valable. On peut penser que pour $\theta_{\text{cavité}}$ approchant de 90° , la striction issue de la préservation de volume perturbe à la fois la forme de la cavité, la contrainte de décollement, et bien sûr le champ de déformation au sein de la cavité, à laquelle il faudra fournir davantage d'énergie pour accroître sa taille.

Pour un gap plus faible ($g=0,4\text{mm}$), l'accord est encore satisfaisant (jusqu'à $\varepsilon=15$). Une différence tout de même sur le critère de décollement, le décollement s'initiant à une contrainte critique plus faible que pour un gap de 1mm : 11J/m^2 (ou 30J/m^2 en utilisant notre critère énergétique), en gardant le même que θ_i précédemment : 1° (Figure III-90). En utilisant le critère de décollement à contrainte critique fixée, l'ajustement est réalisé pour $\sigma_c=0,4E$. L'accord est satisfaisant jusqu'à $\varepsilon_{\text{gap}}=12$.

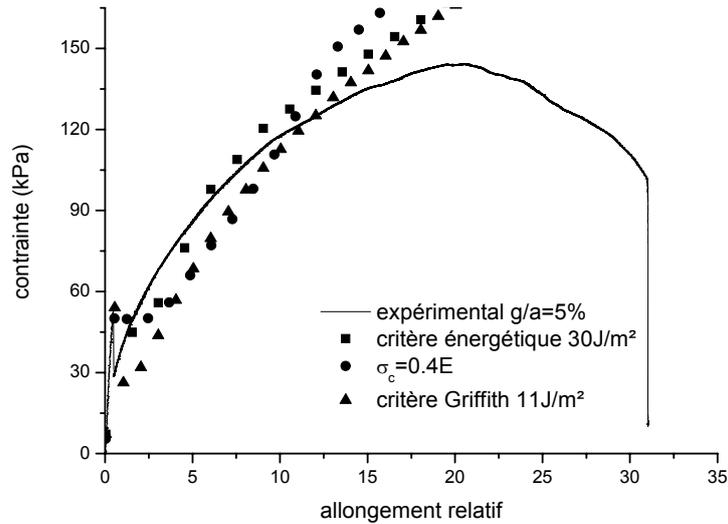


Figure III-90- Modélisation du décollement. Système à deux sphères non traitées, $g/a=5\%$.

v. Champ de déformation et angle décollé

La contrainte prédite par le modèle de décollement est en accord avec l'expérience jusqu'à une déformation relative au gap de 800%-1000%. Or nous disposons d'un autre renseignement par l'entremise des éléments finis, car en simulant un système où une cavité est initialement présente et en comparant à l'expérience, il est possible d'accéder à taille θ de la cavité en fonction de la déformation. Si sur le même graphe sont reportés cet angle décollé issu des simulations et ceux prédits par le modèle analytique de décollement à deux sphères ($g/a=10\%$, cf. Figure III-91), ce dernier donne un angle décollé qui croît de manière plus forte que ce qu'annoncent les éléments finis. Cette différence est encore plus marquée sur le critère de décollement de Griffith, où la cavité atteint très vite une taille importante. Le critère de décollement à contrainte critique fixée (ici $\sigma_c \approx 5/6E$) semble en meilleur accord avec les prédictions FEM jusqu'à $\varepsilon_{\text{gap}}=3$, mais au-delà, on tend très vite vers une taille de cavité proche de 90° ... A contrario, l'angle indiqué par FEM croît rapidement jusqu'à $\varepsilon_{\text{gap}}=4$ ($\theta_{\text{cavité}}=45^\circ$) mais la progression ralentit pour atteindre quasiment un pallier à $\theta_{\text{cavité}}=60^\circ$.

Il apparaît donc que sur ce système à deux sphères, l'évolution de la cavité suit une loi plus complexe que celle élaborée par Gent/Griffith. Il est possible que la striction observée au milieu du système conduise à plaquer l'élastomère contre la surface des sphères, rendant plus difficile la rupture de nouvelles liaisons, au profit d'un simple étirement de la cavité.

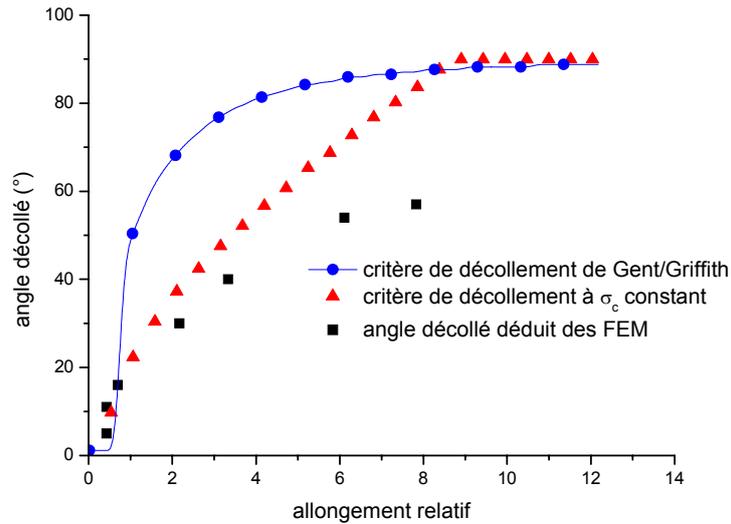


Figure III-91 - Comparaison de l'angle de décollement déduit des éléments finis (FEM) et celui prédit par le modèle analytique (avec un critère énergétique ou un critère de contrainte critique constante). $g/a=10\%$.

Considérons à présent le champ des contraintes locales juste avant décollement. Pour deux sphères séparées de 1mm, les déformations calculées par éléments finis juste avant le décollement ($\epsilon=40\%$) sont représentées sur la Figure III-92. Les zones les plus fortement contraintes sont sur l'axe \hat{r} , au milieu du gap, ainsi qu'à 10° du pôle, à la surface de la sphère. Les moins contraintes sont à la surface des sphères, aussi bien à l'équateur que, dans une moindre mesure, au pôle.

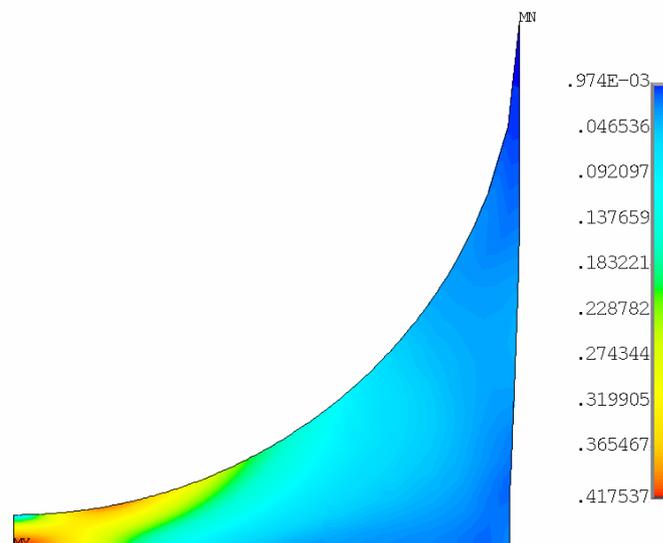


Figure III-92 - Champ de déformation pour le système à deux sphères ($g/a=10\%$), juste avant cavitation ($\epsilon_{\text{gap}}=40\%$)

Signalons qu'à l'approche de la déformation critique initiant le décollement, les contraintes locales maximales, au centre et à la surface de la sphère, valent près de 165kPa. Cette valeur est proche du critère de cavitation de Gent : $\frac{5}{6}E = 183kPa$. Il est donc possible

qu'une cavitation se produise au sein même de l'élastomère, créant une cavité précurseur qui va, comme l'indique Gent, s'accroître jusqu'à toucher la surface de la sphère et engendrer un décollement, légitimant ainsi le paramètre θ_i .

En suivant la démarche présentée lors de l'étude des sphères greffées, l'évolution de l'angle décollé avec la déformation a été obtenu grâce aux simulations FEM. Rappelons que l'on réalise des simulations où au niveau d'une des sphères, une cavité préexiste : aucun déplacement n'est imposé aux nœuds à l'interface polymère/sphère entre $0 < \theta < \theta_{\text{cavité}}$. L'intersection de la courbe simulée (correspondant donc à l'existence d'une cavité $\theta_{\text{cavité}}$ à la surface d'une sphère) avec la courbe expérimentale donne la déformation à laquelle l'angle de la cavité mesure effectivement $\theta_{\text{cavité}}$ (Figure III-93) et le champ de contrainte correspondant (Figure III-94).

Reprenons donc les courbes expérimentales à deux sphères non traitées que nous avons confrontées au modèle de décollement (Figure III-89 et Figure III-90) et superposons-y les angles décollés calculés par éléments finis (Figure III-93). Le décollement se produit assez brutalement : la plus petite cavité mesurable atteint les 11° ! Il est intéressant de noter que la taille initiale de cette cavité correspond parfaitement à la position de la région fortement contrainte à la surface des charges (à 11° du pôle). On peut donc supposer que le détachement s'initie au niveau de cette zone, puis que la cavité se détache très rapidement en se propageant vers le pôle des particules. Les contraintes se relâchent alors brusquement ; la quasi-totalité de l'élastomère emprisonné entre les sphères voit ses contraintes locales chuter, à un niveau plus bas que les régions qui étaient les moins contraintes du système non encore décollé ! Le maximum des contraintes, quant à lui, se situe désormais à la lèvre de la zone décollée, à la surface de la sphère.

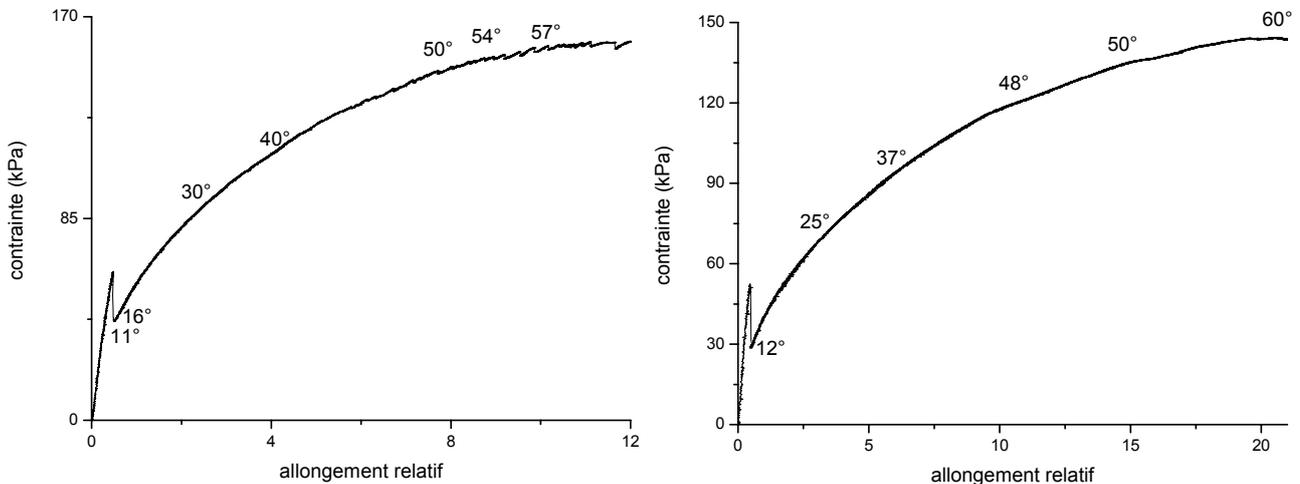


Figure III-93 - Evolution de l'angle décollé (calculé par FEM) avec la déformation (à gauche: $g/a=10\%$, à droite $g/a=5\%$, sphères non traitées)

La traction se poursuit, la cavité continue sa croissance vers l'équateur des sphères; pour une déformation du gap de 361% (soit $\epsilon_{\text{cellule}}=17\%$), la cavité atteint 40° . L'élastomère en $r=0$ reste très peu déformé, le système reste globalement peu contraint sauf en bordure de la cavité.

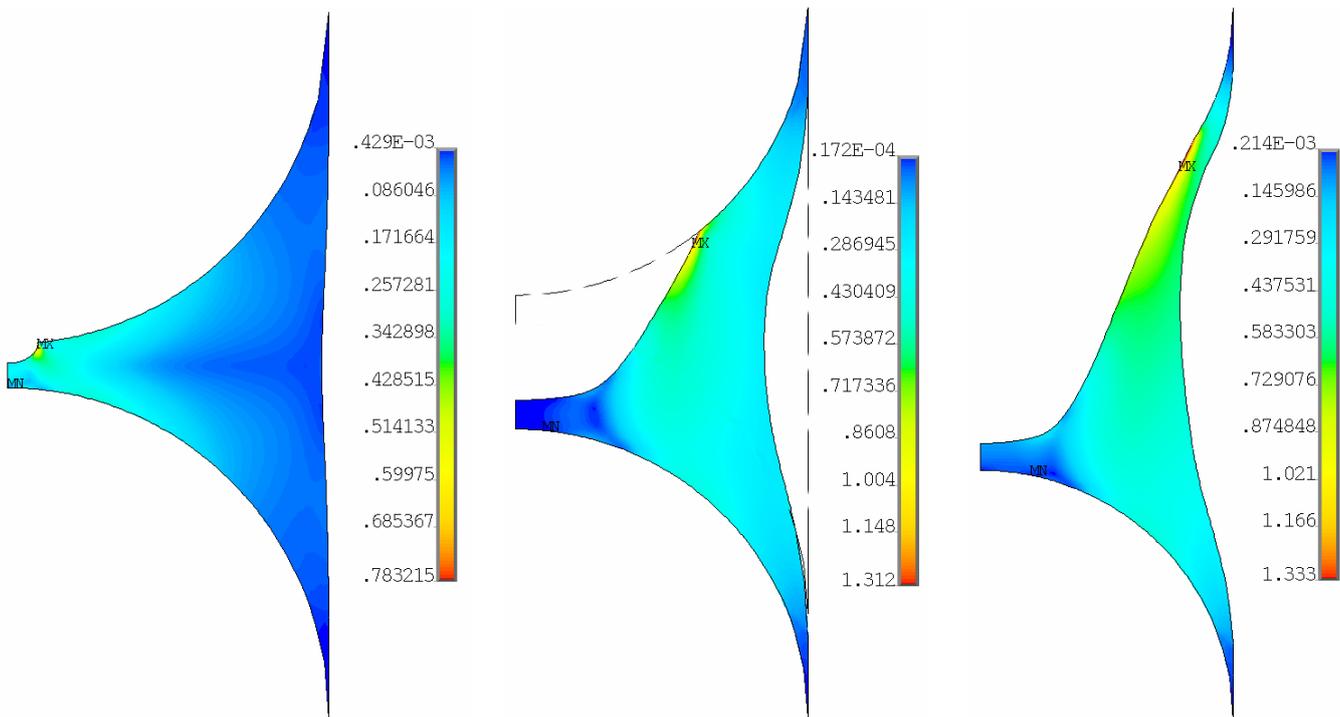


Figure III-94 - Champ de déformation pour différentes tailles de cavité (11° - $\epsilon_{\text{gap}}=30\%$, 40° - $\epsilon_{\text{gap}}=360\%$ et 75° - $\epsilon_{\text{gap}}=760\%$), obtenues à partir du système à deux sphères, $g/a=10\%$.

Enfin, pour une déformation de 750% ($\epsilon_{\text{cellule}}=36\%$), la cavité mesure 70° ; le système est sur le point de rompre. Cette fois, c'est une large zone en bordure de cavité qui est fortement contrainte et qui n'est plus qu'à 70% de la contrainte de rupture cohésive de l'élastomère.

vi. Analyse de visu grâce au polymère transparent

Pour aller plus loin, la naissance et propagation de la zone décollée ont été visualisées sur le système à deux sphères grâce à l'emploi de l'élastomère transparent RTV141.

La courbe contrainte-déformation présente un décollé nettement marqué, pour une déformation relative au gap de 0,3. La corrélation avec l'enregistrement vidéo (Photo III-95) est très satisfaisante puisqu'un décollé se produit brutalement (Photo III-96) : en moins d'une seconde, l'angle décollé atteint 30° par rapport aux pôles. Par la suite, le décollé se propage, bien plus lentement (Photo III-97 : l'angle décollé n'augmente que de 15° à $\epsilon_{\text{gap}}=2,3$), jusqu'à ce que le polymère cède.

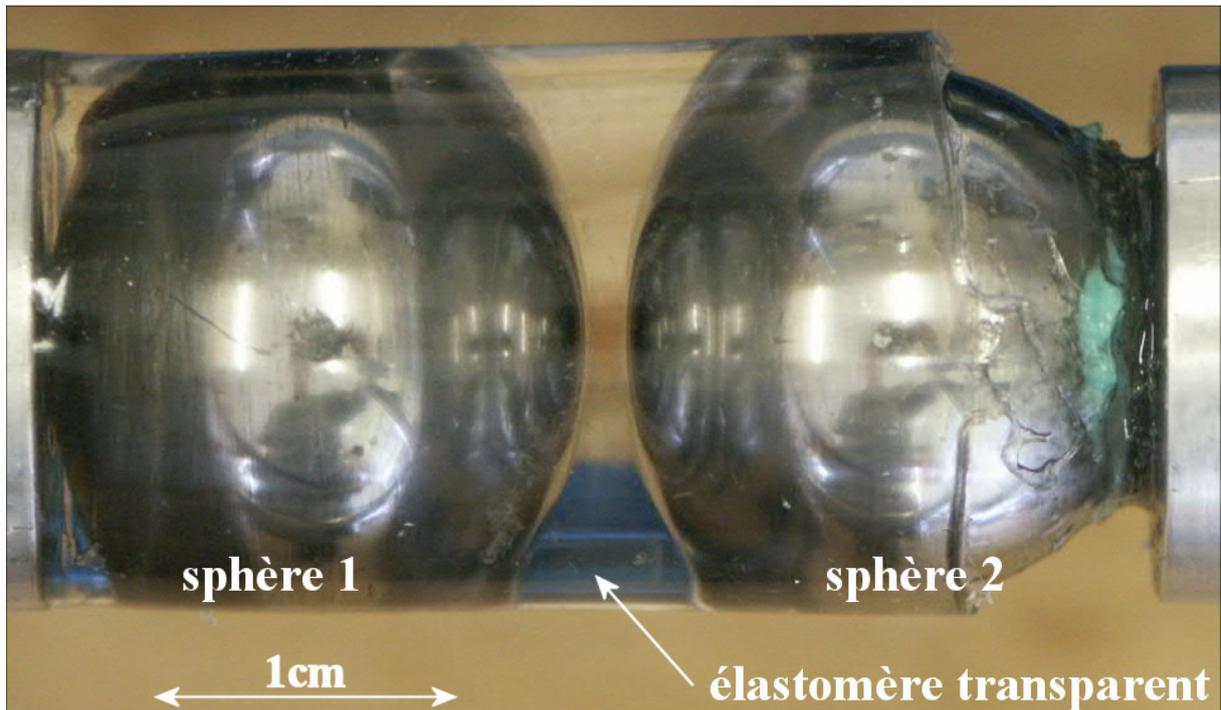


Photo III-95 - Sphères dans un RTV 141 avant décollement ($\epsilon_{\text{gap}}=0,3$), $g/a=10\%$

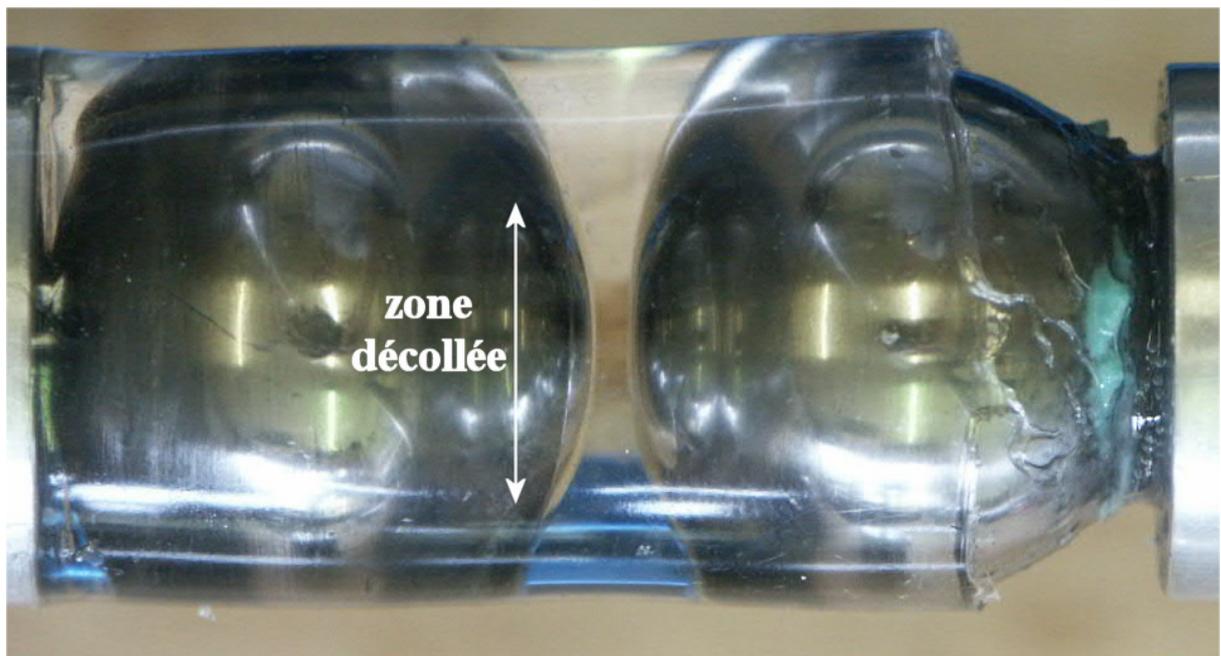


Photo III-96 - Sphères dans un RTV 141 juste après décollement ($\epsilon_{\text{gap}}=0,4$), $\theta_{\text{dec}}=30^\circ$

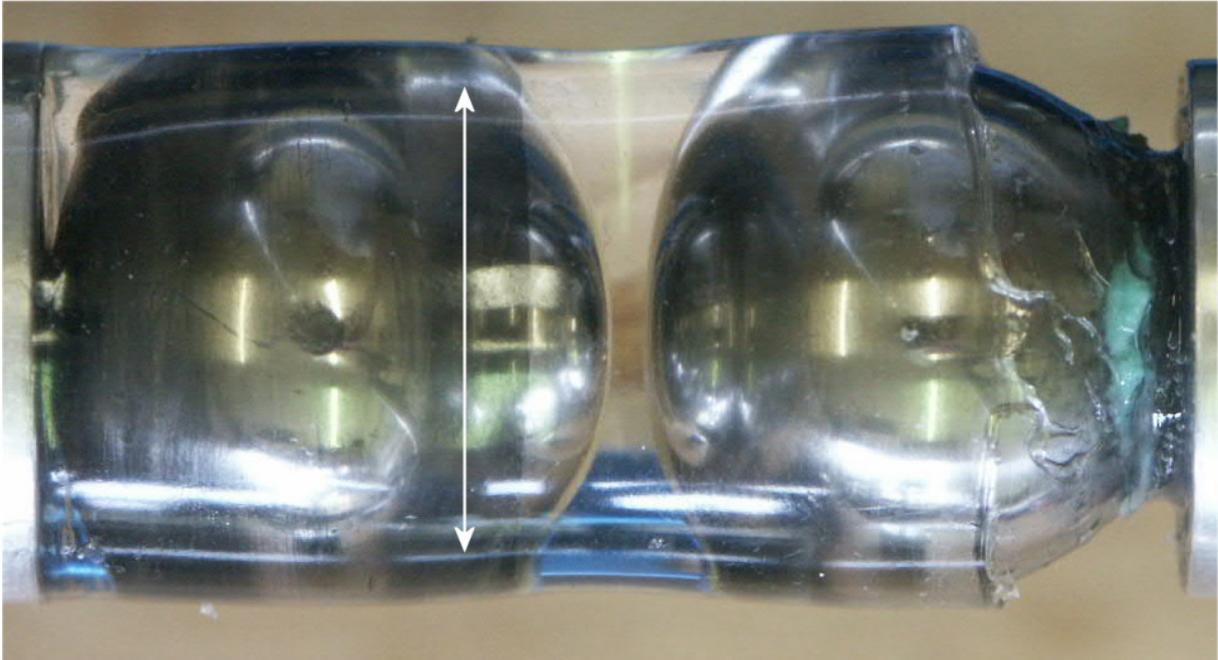


Photo III-97 - Propagation du décollement, $\theta=45^\circ$, $\varepsilon_{\text{gap}}=0,9$

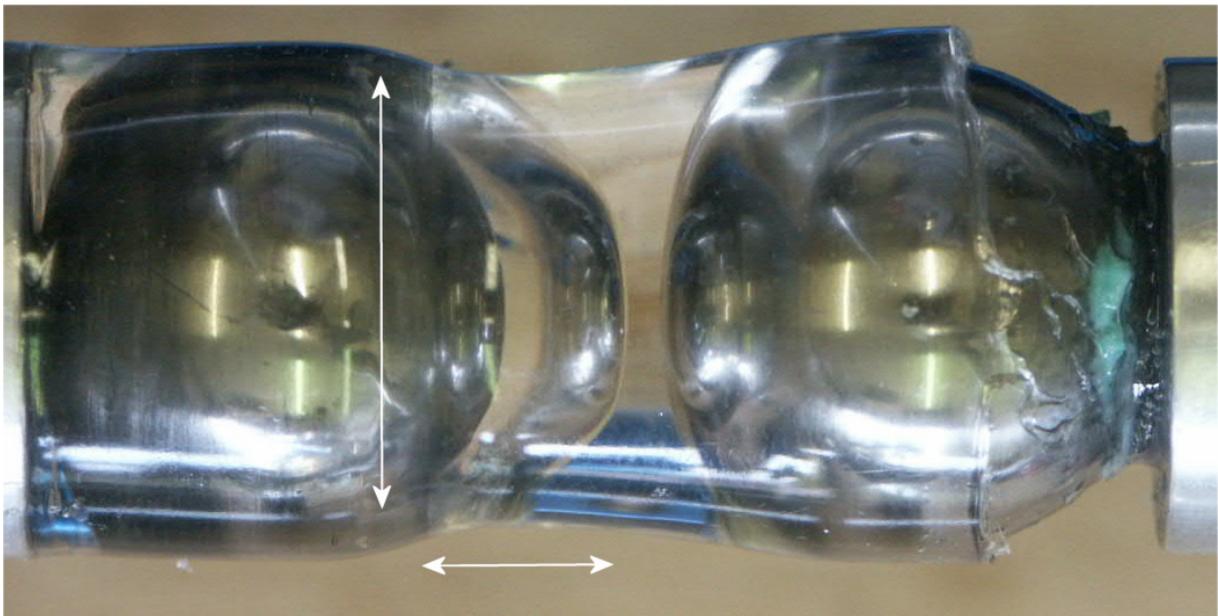


Photo III-98 - Propagation du décollement, $\varepsilon_{\text{gap}}=2,3$

En conclusion, la comparaison des courbes traité/non traité indique que le décollement est un phénomène qui se produit brutalement, dès qu'une contrainte σ_c est atteinte. La cavité ainsi formée s'étire puis se propage lentement vers les pôles. L'utilisation de simulations FEM a précisé le processus, en particulier son démarrage sur une portion de sphère large de $2 \times 11^\circ$. Un modèle analytique a été proposé, modélisant le décollement jusqu'à $\varepsilon_{\text{gap}}=12$, proche de la rupture totale de la cellule.

vii. Le recollement

Le système à deux sphères a été étudié jusqu'ici en simple traction, ceci pour mettre en évidence le décollement. Au retour à déformation nulle d'un système partiellement décollé, on peut se demander quel sera le nouveau comportement du système : y aura-t-il une nouvelle adhésion charge-polymère ? L'adhésion laissera-t-elle la place à une friction interfaciale ? C'est à ces questions que nous nous attacherons de répondre.

Reprenons donc la cellule à deux sphères (matrice RTV1062, rapport $g/a=10\%$). La courbe de décollement montre l'initiation d'une cavité dès $\varepsilon_{\text{gap}}=0,5$, qui entraîne la diminution du module élastique du système à deux sphères. La déformation est stoppée à $\varepsilon_{\text{gap}}=6$ avant que le décollement n'atteigne l'équateur des sphères, et le système est ramené à déformation nulle (Figure III-99). A $\varepsilon_{\text{gap}}=6$, les simulations numériques reportent que la cavité mesure $\theta=50^\circ$. La nouvelle traction, appelée ici **courbe de recollement**, ne présente pas de brusque variation de continuité ; les liaisons initiales ne se reforment pas dans leur intégralité, mais ce n'est pas pour autant que l'on assiste à la simple réouverture de la cavité. En effet, la courbe de seconde traction est intermédiaire entre celle de 1^{ère} traction et la courbe de rétraction. Cette dernière coïncide bien avec la **courbe FEM** (d'une sphère liée à l'élastomère à partir de $\theta=50^\circ$) qui correspond à une simple fermeture de la cavité.

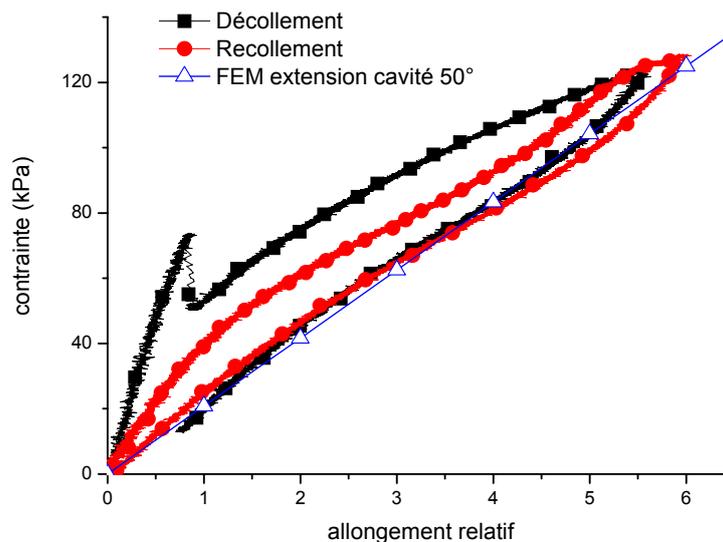


Figure III-99 - Recollement de deux sphères. ■ : décollement et création progressive d'une cavité large de 50° . ● : recollement des deux sphères.

Cette différence de comportement peut être interprétée comme une adsorption de l'élastomère à la surface des charges, éventuellement associée à une friction interfaciale, qui serait favorisée par les lignes de déformation dirigées vers le centre du système. En tout état de cause, le système « recollé » a une contrainte inférieure au système en train de décoller, bien que la différence soit inférieure à 20%... Ce type de comportement a été très récemment étudié par Koltsov par l'intermédiaire de simulations par éléments finis d'un composite isotrope en décollement [36] ; il introduit une force de friction par unité d'aire dont la forme est :

$$f = T(1 - e^{-\beta\sigma_n}) \quad (1.144)$$

T et β sont des paramètres empiriques ; β a été fixé par Koltsov à 8MPa et T est de l'ordre de grandeur du module de la matrice, déterminés à partir de points expérimentaux.

Il y présente une cellule élémentaire dotée d'une zone décollée et montre d'une part que la friction augmente fortement la contrainte locale maximale (en bordure de zone décollée) et d'autre part que des cycles de traction-compression simulés en présence de friction ont une allure très proches de celui présenté Figure III-99. Des simulations similaires, adaptées à la géométrie de notre système, ont été entreprises. Le champ de déformation est différent selon que l'on soit dans la situation avec friction (Figure III-100) ou sans (Figure III-101) : le matériau apparaît nettement plus contraint dans le second cas que dans le premier. Avec friction, la contrainte enregistrée lors de la réouverture de la cavité sera plus importante et peut expliquer l'augmentation de contrainte observée pour la courbe de recollement.

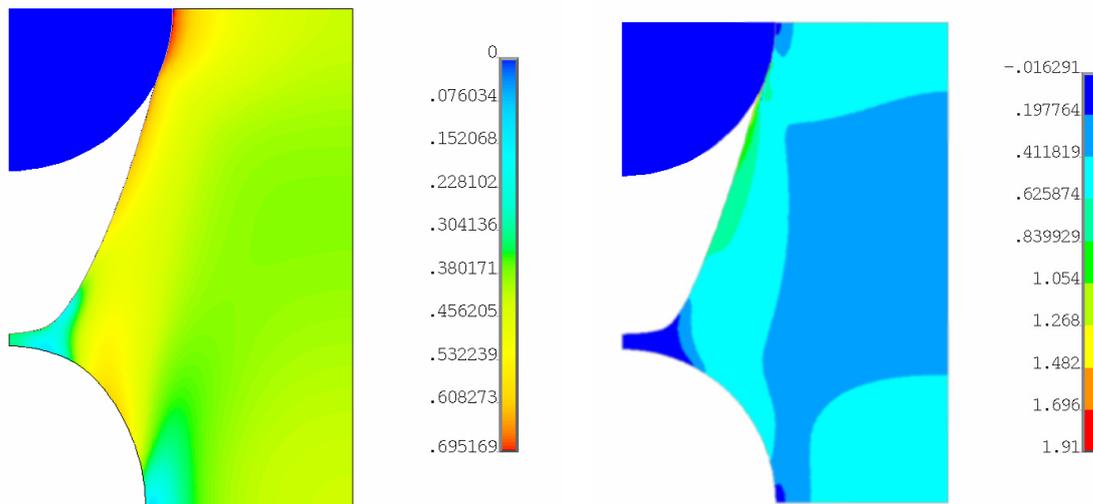


Figure III-100 - Sans friction. La déformation maximale est $\epsilon_{loc}=1$ (l'échelle correspond à $\ln(1+\epsilon)$)

Figure III-101 - Avec friction. Les contraintes sont plus importantes ; la déformation maximale est $\epsilon_{loc}=5,7$

En résumé, le décollement au sein d'une chaîne de particules se produit dès lors que l'énergie élastique de la matrice dépasse l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle surface. La naissance d'une zone décollée se traduit par une brusque diminution de la rigidité de la cellule, mais il est à noter que les cycles de traction-rétraction sur système décollé font apparaître une nette hystérésis. La dissipation d'énergie est certes moins importante que lors de la création initiale de la cavité, mais elle traduit une friction interfaciale éventuellement associée à une certaine adsorption du polymère sur les sphères.

5. Modélisation du système avec liaisons fortes

a) Modélisation

La modélisation du système à deux sphères avant cavitation a été présentée au chapitre consacré au composite structuré en traction quasistatique (section III.a), page 113). Rappelons qu'il s'agit d'une méthode de milieu effectif présentée par Christensen où, après avoir calculé le champ de déplacement dans l'élastomère contraint par deux sphères (cf.(1.88)), l'énergie élastique du dispositif à deux sphères (cf. (1.90)) est identifiée à celle d'un cylindre d'élastomère de module E_{eff} .

Nous distinguerons deux zones :

- La première correspond à un système non encore cavité (entre $\varepsilon_{\text{gap}}=0$ et $\varepsilon_{\text{gap}}=4$ pour le polymère 1062), et est directement issue du modèle de milieu effectif déjà discuté.
- La seconde correspond à la création et la propagation d'une fissure ; elle a pu être modélisée en utilisant le critère de Griffith. Une fois la cavité initiée, il faudra au cours de deux sous-étapes d'une part déterminer la taille de la zone fracturée pour une contrainte donnée, d'autre part calculer le champ de contrainte près de cette zone.

La finalité de l'étude étant le composite structuré, seul le comportement des sphères enrobées dans le RTV1062 sera modélisé. Ce dernier voyant la fissuration se propager le long de la surface greffée de la sphère, ce phénomène pourra être vu comme un décollement, nécessitant cependant une forte énergie élastique pour créer la cavité. Le modèle en question a été présenté en détail au paragraphe 4, page 162.

b) Résultats

Dans le cas du polymère RTV 1062, matrice de nos composites structurés, le modèle analytique (1.96) a été étendu afin de prendre en compte la rupture cohésive se produisant à la contrainte macroscopique de 350kPa. Le paramètre θ_i a été ajusté à l'aide de la courbe expérimentale pour que la cassure s'initie à la contrainte observée expérimentalement (Figure III-66) ; l'énergie d'adhésion ayant été mesurée à 720J/m², le processus de cassure partira d'un petit défaut initial $\theta_i=0,5^\circ$. En se basant donc sur un déchirement interfacial, un critère de croissance de cavité de Griffith (1.124) a pu être appliqué avec un accord raisonnable.

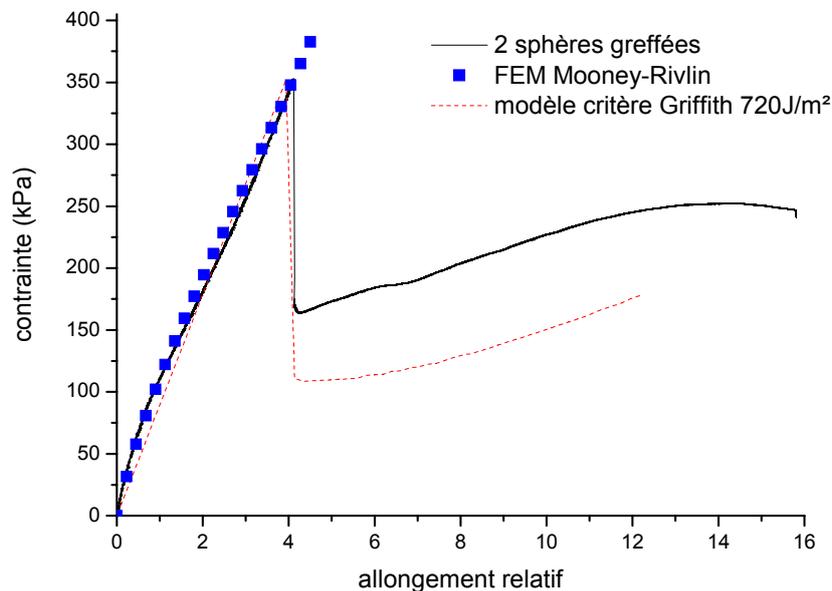


Figure III-102 - Courbe contrainte-déformation de deux sphères greffées moulées dans un élastomère RTV1062. La cassure se produisant dans l'interphase polymère-surface greffée, un modèle type Griffith représente bien l'évolution du comportement du système.

6. Des deux sphères à la chaîne de particules

a) La cellule élémentaire d'un composite structuré

La cellule élémentaire en l'absence de décollement a été simulée et modélisée par une méthode de milieu effectif dans la section III(d), page 122. Un bon accord avait été obtenu entre expérience, modélisation et simulations, tant sur un système à deux sphères que sur une cellule élémentaire du composite. Les contraintes étant concentrées entre les deux sphères, l'anneau d'élastomère apparaissait par comparaison peu déformé. Toutefois, le champ de contrainte a révélé une zone compressée près de l'équateur des particules, à partir de $\theta=60^\circ$. De ce fait, on peut s'attendre à ce que le décollement au-delà de 60° ne se fasse qu'à des contraintes bien plus fortes ; c'est d'ailleurs ce qu'ont observé Dekkers et Heikens : le contact avec une inclusion entièrement décollée reste fermé au-delà d'un angle de 64° [28].

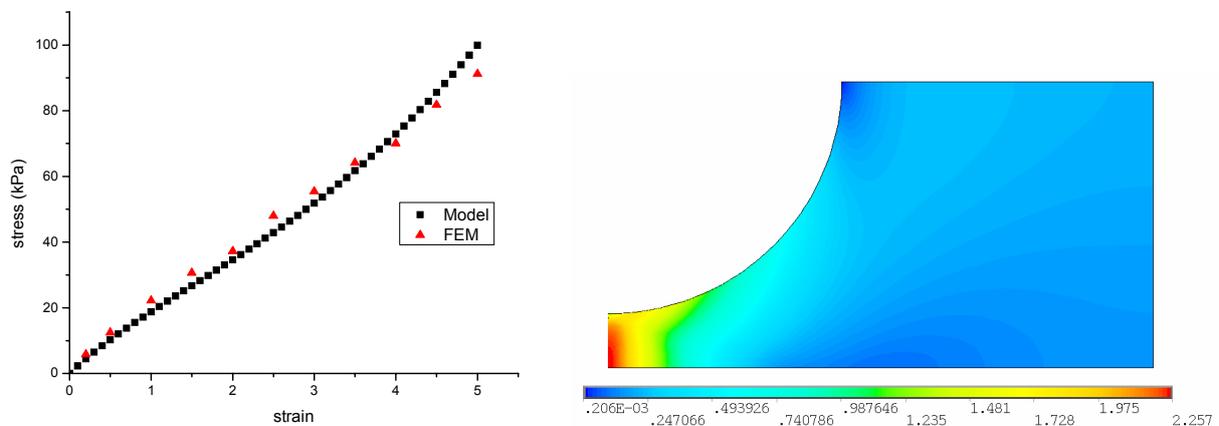


Figure III-103 - La cellule élémentaire. Modèle analytique et simulations du champ de déformation sans décollement. A droite, le champ de déformation pour $\varepsilon_{\text{gap}}=4$.

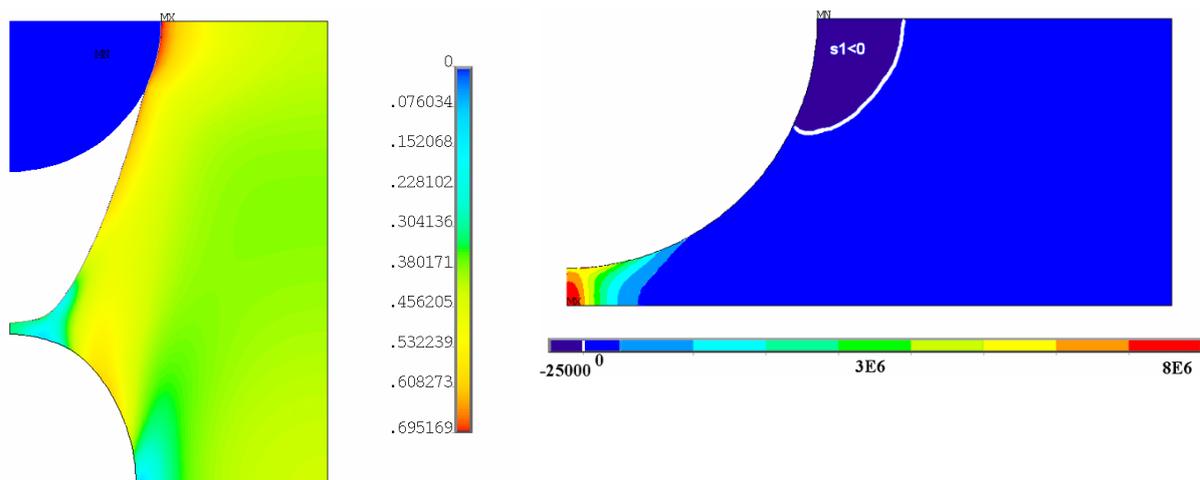


Figure III-104 - Le système décollé (à gauche) indique que la cavité reste close au delà de 70° . A droite, le champ de contrainte du système non décollé reporte une forte compression près de l'équateur des particules.

Le système simulé par éléments finis au niveau de la Figure III-104 (à gauche) repose sur un contact entre la particule et la matrice (sans couplage de déplacement entre la sphère

décollée et la matrice). De fait, la préservation du volume du bloc d'élastomère, créant un champ de déplacement dirigé vers le centre des deux sphères, comprime une certaine portion d'élastomère sur les charges et diminue la taille maximale accessible par la cavité pour une énergie élastique donnée. Il faudra donc, pour la cellule élémentaire, fournir un surcroît de déformation pour rompre les liaisons entre l'élastomère et les charges, au voisinage de l'équateur de ces dernières. Comme discuté plus haut (Figure III-101) une friction peut être introduite, qui au-delà d'un certain angle décollé, va encore ralentir l'extension de la cavité via un frottement surface/surface d'une zone ayant ses liaisons rompues...

Au niveau des contraintes macroscopiques, le modèle analytique considérait que l'anneau d'élastomère entourant les deux sphères ne modifiait pas le champ de contrainte de ces dernières. Le bon accord entre modèle et simulations (Figure III-103, à gauche) valide cette approximation. Mais qu'en est-il au niveau des contraintes locales, en particulier lorsque la cavité atteint des dimensions importantes ? Pour répondre à cette question, on a repéré sur la simulation à deux sphères le champ de contrainte en lèvre de cavité, pour différents angles décollés $\theta(\varepsilon)$. Cette relation entre les angles décollés et la déformation macroscopique a elle-même été obtenue par comparaison des contraintes macroscopiques simulées et expérimentales. La stratégie pour obtenir $\theta(\varepsilon)$ pour la cellule élémentaire est légèrement différente : on compare les contraintes en bordure de fissures entre les simulations à deux sphères et les FEM de la cellule élémentaire. Dès que la contrainte locale est identique à celle calculée sur les deux sphères, pour un même angle décollé, on obtient pour la cellule élémentaire un point $(\theta_{\text{cavité}}, \varepsilon)$.

Les résultats (Figure III-105) indiquent qu'en présence d'une cavité, la cellule élémentaire voit l'angle décollé évoluer de façon similaire à celui d'un système à deux sphères, au moins pour des angles décollés inférieurs à 35° . L'anneau d'élastomère ne joue donc vraisemblablement un rôle limitant que pour les cavités s'approchant de l'équateur des charges...

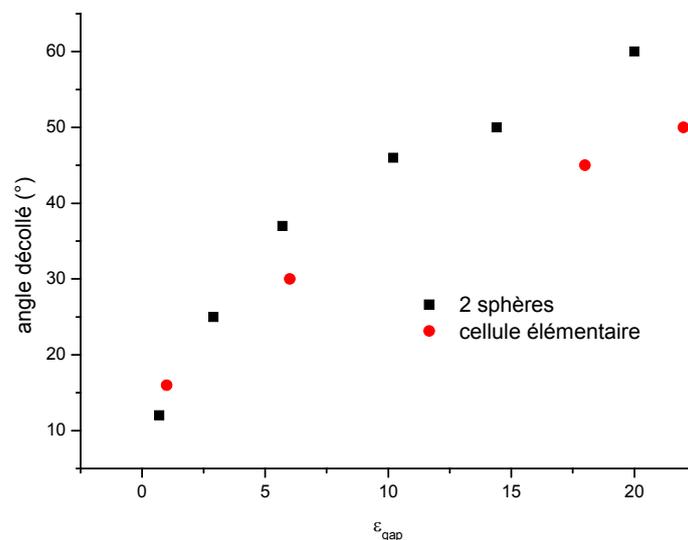


Figure III-105 - Des deux sphères à la cellule élémentaire: taille de cavité

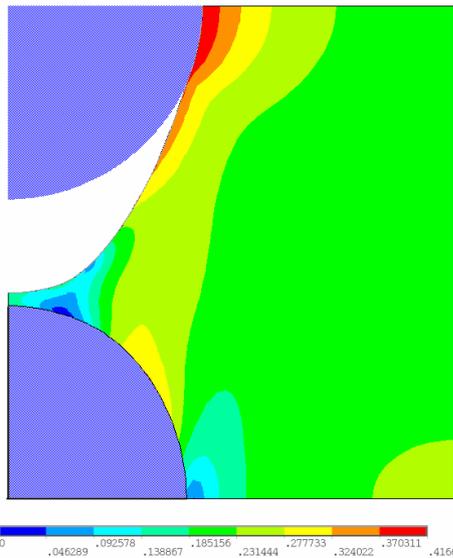


Figure III-106 - A $\epsilon=20\%$, les déformations locales ne sont pas suffisamment importantes pour donner naissance à une seconde cavité.

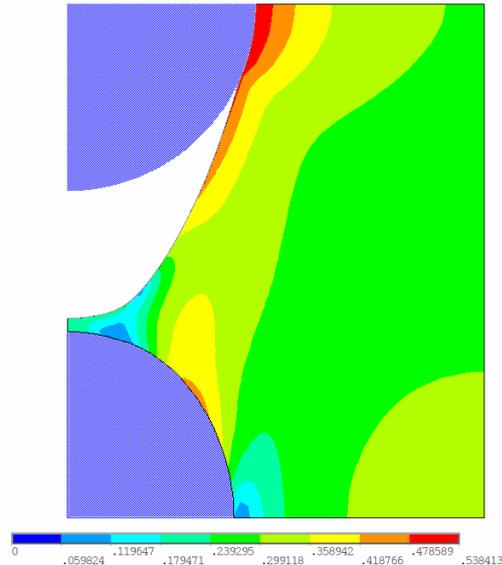


Figure III-107 - A $\epsilon=28\%$, la contrainte critique de décollement est atteinte; une cavité peut se créer sur la particule du bas.

Enfin, pour terminer ces considérations sur la cellule élémentaire, examinons le devenir de la sphère non décollée. Même si le décollement d'une des sphères réduit fortement les contraintes locales (Figure III-106), ces dernières finiront par atteindre au fil de la déformation une valeur suffisante sur cette seconde sphère pour engendrer un second décollement (Figure III-107). En fait, une cellule décollée déformée à 20% a ses contraintes locales maximales concentrées sur l'équateur de la sphère décollée, favorisant plutôt la poursuite de la cavitation (Figure III-106). Mais aux déformations plus importantes ($\epsilon=28\%$), les contraintes locales sur la sphère non décollée finissent par atteindre la contrainte critique, donnant naissance à un second décollement (Figure III-107). Par conséquent, dans la gamme de déformation qui nous intéresse (moins de 20% de déformation), nous considérerons qu'une seule cavité peut se former au sein des cellules élémentaires.

b) La chaîne de particules

Les essais sur les deux sphères sont réalisés à déformation imposée. Le passage à la chaîne de particules doit tenir compte de la relaxation du système, c'est-à-dire que la chaîne de particules va minimiser son énergie mécanique totale. En élasticité linéaire, cette énergie est :

$$\Sigma = \int \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} E \epsilon^2 \quad (1.145)$$

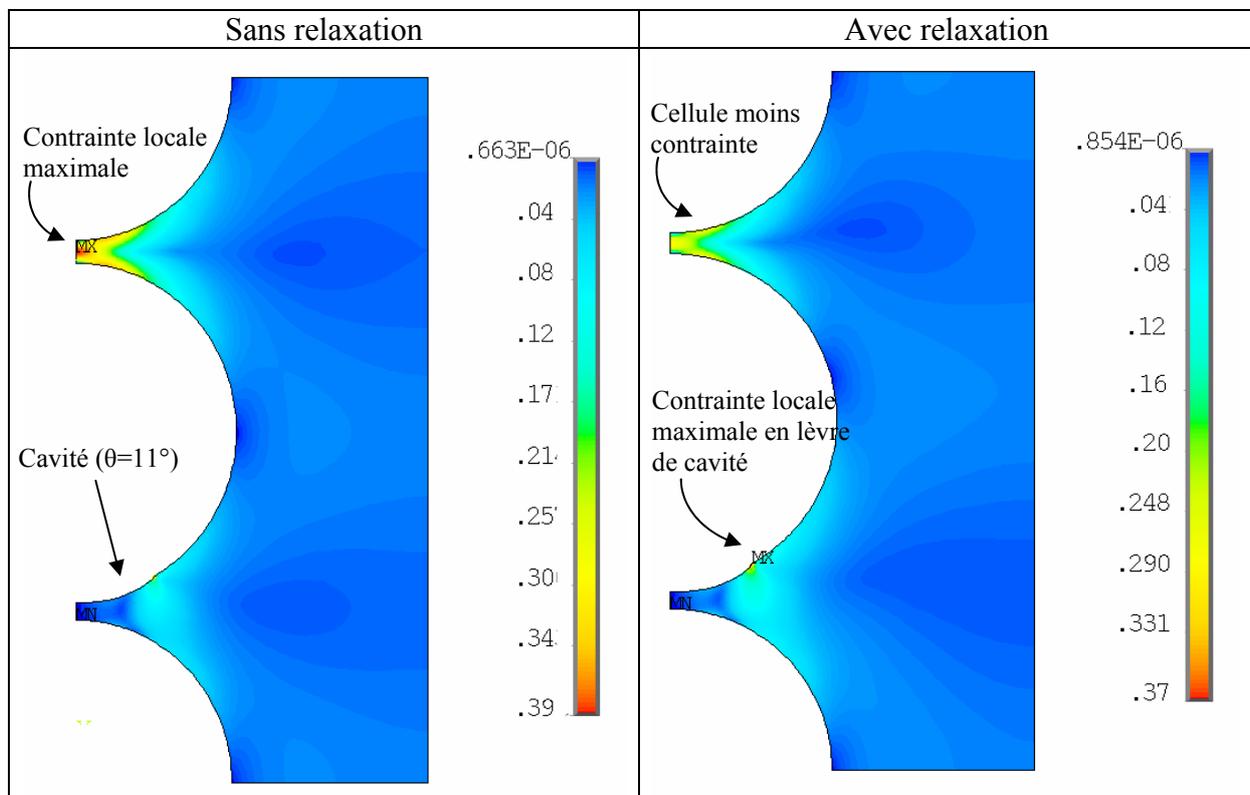
en notant Σ l'énergie par unité de volume et E le module d'Young du matériau.

Si la chaîne correspond à la réplication à l'identique d'une cellule élémentaire, ce n'est pas pour autant que de petits décollements vont automatiquement s'initier dans toutes les cellules. En effet, le décollement est initié par un petit défaut, ou par une cavitation atteignant la surface des charges ; tous ces précurseurs n'ont pas initialement la même taille, et ne seront donc pas déclenchés aux mêmes contraintes. Si l'on ajoute à cela les inévitables petits défauts d'arrangement des cellules, on comprend que chaque « brique » de la chaîne aura sa propre contrainte de décollement, et qu'à une déformation donnée, un seul décollement peut s'initier

à la fois (ce qui n'empêche pas, bien entendu, d'avoir plusieurs cellules décollées dans la chaîne).

Au niveau des cellules, écrire la minimisation de l'énergie revient à égaliser pour une déformation globale donnée, les contraintes dans chacune des cellules. Cette relaxation est d'importance car elle évite le décollement en cascade de toutes les particules. En guise d'illustration, le schéma ci-dessous représente un système à deux cellules, dont une décollée (Figure III-108). A gauche, la cavité vient tout juste d'apparaître et le système n'a pas relaxé ; à droite, le même système à un instant Δt ultérieur, relaxé. Si l'on interdit la relaxation (ici introduit en imposant un déplacement sur la particule centrale), de très fortes contraintes sont atteinte sur la cellule non décollée, qui pourrait décoller (la déformation locale maximale, au niveau du pôle des particules est $\varepsilon_{loc}=50\%$). En revanche, la relaxation va étirer davantage la zone décollée au profit de la cellule non endommagée. Le champ de contrainte alors obtenu est très différent : les plus fortes contraintes locales qui étaient au centre de la cellule non décollée basculent en bordure de cavité, tandis que la région de déformation minimale, si elle demeure toujours au sein de la zone décollée (près du pôle), voit sa contribution augmenter de près de 30% ! Donc d'une part la contrainte locale dans la cellule non décollée chute, passant largement en dessous de la contrainte de décollement (σ_{loc} passe de 110kPa à moins de 71kPa), d'autre part la force augmente en bordure de la cavité existante, qui va pouvoir s'accroître et diminuer davantage encore la contrainte dans les autres cellules constituant la chaîne (σ_{loc} augmente de 53kPa à plus de 100kPa, assez pour poursuivre le décollement).

Par conséquent, à la différence du système à deux sphères où la cavité croissait de manière progressive, nous aurons ici affaire à une croissance très rapide de la zone décollée car il reste moins coûteux énergétiquement pour le système d'étirer cette cellule et d'accroître la cavité que de décoller immédiatement après une nouvelle cellule.



c) Discussion de l'approche Macro/Micro

Jusqu'ici nous avons utilisé un système constitué de deux sphères macroscopiques, comme support d'une modélisation analytique. Le système modèle, où tous les paramètres sont contrôlés, facilite la modélisation, permet des observations directes, et surtout isole les phénomènes les uns des autres (greffage, interaction au sein d'une chaîne, champ...).

Lorsqu'il s'est agit de modéliser le composite structuré avec des particules greffées, le passage macro/micro n'a pas soulevé de difficultés car l'élastomère est supposé rester lié aux particules. Par contre, le décollement peut être affecté par les effets de taille : les particules présentent globalement une surface très importante et l'on s'attend à ce que leur réactivité soit élevée. La question qui se pose pour le décollement est celle de l'énergie d'adhésion charge/matrice. La comparaison des systèmes traités et non traités apporte une nouvelle fois de précieux renseignements. Au niveau macroscopique, l'élastomère se détache facilement des surfaces de fer « brutes » (dès $\varepsilon_{\text{gap}}=0,4$), tandis que des ruptures cohésives se produisent si les sphères sont traitées (pour un $\varepsilon_{\text{gap}}=4$). Nous disposons ainsi à l'échelle microscopique d'une limite haute, à savoir qu'une fois que la déformation entre deux particules dépasse $\varepsilon_{\text{gap}}=4$, l'élastomère casse. Maintenant, les courbes de première traction des composites structurés ont montré une forte augmentation de module en présence d'un greffage, associé à une forte hystérésis qui est très atténuée pour le composite non traité. Nous retrouvons donc à l'échelle microscopique une forte différence d'énergie d'adhésion du fait du traitement de surface, en ayant plutôt des ruptures cohésives (ou un processus similaire au décollement s'initiant à de fortes contraintes) pour des charges greffées, contre un détachement charge/matrice sans traitement chimique. En résumé, à l'échelle microscopique, la déformation critique de création de cavités est proche de $\varepsilon_{\text{gap}}=4$ en greffant, et intermédiaire ($0,4 < \varepsilon_{\text{gap}} < 4$) sur les particules brutes.

Concernant les propriétés mécaniques de l'élastomère même, il est possible qu'elles soient influencées par la proximité des charges, dans la mesure où le gap séparant deux particules est très faible, un peu moins de 100nm. En effet, les molécules d'élastomère se lient à la surface des charges, ce qui modifie leur organisation, leur nombre de liaisons, leur enchevêtrement... au voisinage des particules, créant une zone appelée l'interphase. En son sein, les propriétés ne sont plus tout à fait celles du polymère brut. N'ayant aucun moyen d'évaluer cette donnée, nous supposons que les propriétés de la matrice restent les mêmes à toutes les échelles.

d) Le composite

Le modèle de décollement présenté ici a pour but de comprendre la forte dissipation d'énergie observée lors d'essais dynamiques du composite structuré par rapport au système isotrope. Effectivement, du fait de la forte proximité des charges entre elles dans la direction de la sollicitation, l'intuition suggère que le phénomène du décollement est exacerbé par rapport au cas isotrope, à fraction volumique égale. Mais le décollement dépendant fortement des contraintes critiques locales au sein d'une chaîne, l'organisation de celles-ci (petits agrégats, défauts, longueur finie) va modifier le processus. La structure en chaînes parfaites courant d'un bout à l'autre de l'échantillon est une approximation, et de bons résultats quantitatifs ne pourront être obtenus sans introduire de nombreux paramètres non contrôlés. Une analyse qualitative peut toutefois être développée en se basant sur une comparaison macro/micro. Deux formulations seront proposées. La première suppose que le gap est identique au sein de toutes les cellules ; l'avantage est que le modèle n'accepte que deux paramètres (le rapport g/a et la contrainte critique de décollement). La seconde fait intervenir une distribution de gaps et permet une prédiction de l'effet Mullins aux petites déformations.

i. Première approche : deux paramètres, le gap et $\sigma_{\text{décoll}}$

Cette formulation s'appuie sur le modèle de composite structuré greffé (1.96) pour déterminer le premier paramètre du modèle, le rapport g/a . Rappelons que la courbe de première traction du composite greffé a servi de référence pour ajuster ce rapport (déterminé à $g/a=5,6\%$), car nous avons supposé que la fraction de cellules décollées y restait très faible.

Pour prendre en compte la rupture des liaisons particule-élastomère, le modèle analytique du décollement à deux sphères va être repris (avec son paramètre G_a), cette fois en spécifiant un gap entre sphères de $0,056a$. En introduisant le décollement, et à microstructure identique (que les charges soient greffées ou pas), nous cherchons à obtenir la courbe de 1^{ère} ou 2nd traction du composite non greffé. Les particules seront considérées comme monodisperses, car la forme de la cavité utilisée dans le modèle peut changer selon que les deux particules en vis-à-vis soient identiques ou de tailles très différentes. Malgré cela, on ne s'attend pas à mal évaluer la contrainte du matériau car le rapport g/a calculé sur le composite greffé restait aux alentours de 5% selon que la distribution en tailles de particules soit prise en compte ou pas.

Suivant la comparaison FEM deux sphères/cellule décollée (Figure III-105), nous supposons que l'anneau de polymère entourant les deux sphères, d'épaisseur L (où L définit la fraction volumique), n'interagit pas avec le décollement. Il est bien sûr possible de fixer un angle décollé maximal (aux alentours de 70°) pour tenir compte de la friction ou de la pression imposée par cet anneau d'élastomère devant préserver son volume tout au long de la déformation, mais l'hypothèse forte reste que l'évolution de la cavité n'est que peu influencée par cet élastomère supplémentaire.

En définitive, ces hypothèses rendent la création et la propagation du décollement similaire à ce qui se passerait sur deux sphères ; les mêmes données que ceux obtenus sur le système macroscopique seront repris, à savoir $\theta_i=1^\circ$ et $G_a=18\text{J/m}^2$. La taille du défaut précurseur est choisi identique entre sphères macroscopiques et particules, car ce paramètre représente un défaut précurseur (Zhuk indiquant que sa taille est inférieure au dixième du rayon des particules), ou plus précisément le processus d'initiation du décollement tel que décrit par Gent : d'abord l'apparition de petites cavités au sein des régions les plus contraintes de l'élastomère (au voisinage du pôle des particules), qui vont croître avec la déformation du matériau, jusqu'à atteindre la surface des particules, initiant alors le décollement. Gent indique d'ailleurs que la taille du précurseur ne semble pas dépendre de celle des particules [21].

Dans ce modèle, nous aurons affaire à deux types de cellules :

- Les cellules dont la contrainte locale est inférieure à la contrainte critique. Le modèle de milieu effectif s'applique, et la relation contrainte-déformation (σ - $\varepsilon_{\text{cell}}$) pour la $i^{\text{ème}}$ cellule est :

$$\sigma_{\text{cell } i} = \frac{E_{\text{effectif}} \varepsilon_{\text{cell } i} a^2 + E_m \varepsilon_{\text{cell } i} \left[(a+L)^2 - a^2 \right]}{(a+L)^2} \quad (1.146)$$

le module effectif est fonction du rapport g/a (cf. paragraphe a) page 113) :

$$E_{\text{eff}} = \frac{3}{4} E_m \frac{2a+g}{g} \quad (1.147)$$

- Les cellules dont la contrainte locale est supérieure à la contrainte critique sont décollées. A chaque étape de la déformation, un nouvel angle décollé est calculé ; la déformation de la $i^{\text{ème}}$ cellule et la contrainte correspondante deviennent :

$$\sigma_{\text{cell décollée } i} = \frac{(a \sin \theta_{\text{cavité } i})^2 \sigma_{\text{cavité } i} + a^2 (1 - \sin^2 \theta_{\text{cavité } i}) \sigma_{\text{lié}} + E_m \varepsilon_{\text{cell } i} [(a+L)^2 - a^2]}{(a+L)^2} \quad (1.148)$$

on rappelle l'expression de la contrainte au sein de la cavité :

$$\sigma_{\text{cavité } i} = \int_0^{a \sin(\theta_{\text{cavité } i})} \frac{E_m}{3} \left(\lambda_i(r) - \frac{1}{\lambda_i(r)^2} \right) \frac{2r}{(a \sin(\theta_{\text{cavité } i}))^2} dr \quad (1.149)$$

avec λ_i l'étirement au sein de la zone décollée d'une cellule soumise à un déplacement d_i :

$$\lambda_{\text{cavité } i}(r) = \frac{\left(\frac{d_i/2 + a(1 - \cos \theta_{\text{cavité } i})}{(a \sin \theta_{\text{cavité } i})^{2,2}} \right) r^{2,2} + \frac{g}{2} + d_i/2 + a \left(1 + \frac{g}{2a} - \cos \theta_{\text{cavité } i} \right)}{2a \left(1 + \frac{g}{2a} - \cos \theta_{\text{cavité } i} \right)} \quad (1.150)$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe b) page 185, les cellules au sein d'une chaîne interagissent entre elles, et le décollement d'une cellule entraîne le relâchement des contraintes de toutes les autres cellules. Ainsi, à chaque étape de la déformation macroscopique du composite, une seule cellule à la fois sera susceptible de décoller.

Le processus est itératif, partant à $\varepsilon=0$ d'un matériau non cavité, qui sera progressivement étiré. Pour vérifier si à une étape de la déformation une cellule va décoller ou si la cavité de celles déjà décollées s'accroît, la contrainte locale de chacune des cellules est calculée et comparée au critère de Griffith:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{8\pi E G_a}{6a \sin(2\theta)}} \quad (1.151)$$

où G_a est fixé à l'identique de la valeur obtenue pour les deux sphères non traitées (18J/m²), en accord avec la discussion macro/micro IV6c) page 187).

Dès que la contrainte d'une cellule dépasse la valeur critique, une nouvelle cavité est créée, ou, si une cavité existait déjà, on regarde jusqu'à quel angle elle s'étend en résolvant en θ $\sigma_c = \langle \sigma_{\text{loc}} \rangle$, où $\langle \sigma_{\text{loc}} \rangle$ est la contrainte moyenne de la portion d'élastomère qui n'est plus liée à l'une des charges.

Le système est ensuite équilibré de la façon suivante :

$$\sigma_{\text{cell},0}(\varepsilon_{\text{cell},0}) = \sigma_{\text{cell},1}(\varepsilon_{\text{cell},1}) = \dots = \sigma_{\text{cell},N}(\varepsilon_{\text{cell},N}) \quad (1.152)$$

avec la condition de déplacement imposé :

$$\underbrace{\varepsilon_0 H_{cell,0}}_{d_0} + \underbrace{\varepsilon_1 H_{cell,1}}_{d_1} + \dots + \underbrace{\varepsilon_N H_{cell,N}}_{d_N} = \underbrace{\varepsilon_{macro} H_{macro}}_{d_{macro}} \quad (1.153)$$

qui se réécrit dans le cas de cellules de mêmes dimensions :

$$\frac{1}{N} \sum \varepsilon_i = \varepsilon_{macro} \quad (1.154)$$

Le processus de calcul complet est détaillé en annexe 7, page 244 (dans le cas viscoélastique).

Dans ces conditions, la courbe décollée théorique obtenue (n°1) a un module légèrement inférieur au système non greffé (Figure III-109). La raison est que toutes les cellules ayant le même gap, on arrive rapidement à 100% de cellules décollées.

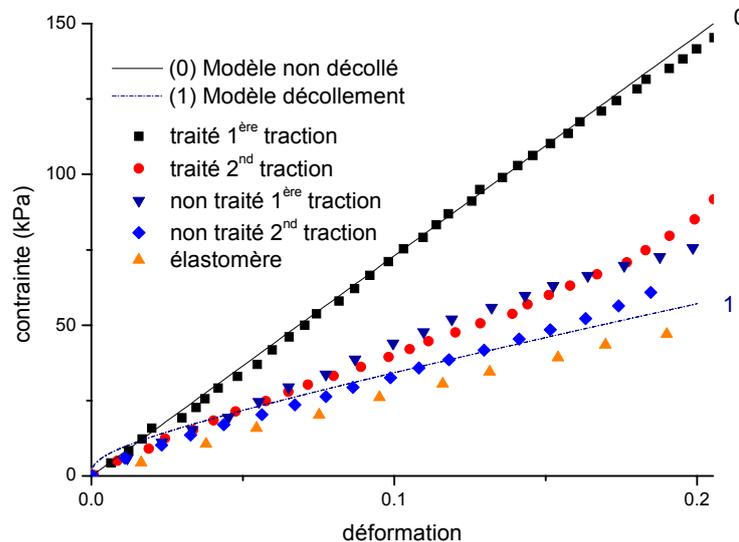


Figure III-109 - Les modèles confrontés aux courbes expérimentales du composite. En trait plein, le modèle sans décollement, cf. III.a). En pointillé, les modèles de décollement, avec ou sans spécification d'une fraction décollée maximale.

ii. Seconde approche : modélisation complète de l'effet Mullins

Il s'agit ici de raffiner le modèle précédent et de s'affranchir de ses limitations. Si cette seconde formulation met elle aussi à profit les composites greffés et non greffés pour ajuster les différents paramètres, nous considérons cette fois qu'au cours de première traction du composite greffé surviennent un nombre (restreint) de cassures des liaisons entre la matrice et les particules (ou au sein même de la matrice). La courbe de seconde traction greffée résulte quant à elle de la simple réouverture des cavités ainsi formées dès qu'une nouvelle contrainte critique (bien plus faible) est atteinte.

Pour ce faire, le modèle précédent doit être complexifié et faire intervenir une distribution de gaps séparant les particules, car avec un espacement fixe on ne décollerait dans le matériau greffé qu'à partir de 9% de déformation, alors que l'effet Mullins est présent dès les plus

faibles allongements. Les paramètres sont donc la distribution de gaps et l'énergie d'adhésion (identique à celle des deux sphères : 18J/m^2 sans traitement, près de 720J/m^2 avec). Le modèle de décollement à deux sphères n'introduisant aucun endommagement secondaire (rupture complète des cellules, seconds décollements, cavitation de l'élastomère...), ne sera considéré que le comportement aux petites déformations.

Les mêmes équations (1.146) à (1.153) vont être réutilisées, chaque cellule ayant désormais son propre gap, qui suit une distribution gaussienne. Les paramètres de la distribution sont choisis pour ajuster les courbes expérimentales.

Pour fixer lesdits paramètres, nous disposons de quatre données expérimentales :

- Courbe de 1^{ère} traction greffée : l'énergie d'adhésion est fixée à 720J/m^2 (comme pour les deux sphères traitées). On note à la fin de la simulation la fraction de cellules ayant cavité $\varphi_{C,G}$.
- Courbe de 2nd traction greffée : on assiste à une simple réouverture des cavités ; on fixe initialement une fraction $\varphi_{C,G}$ de cellules décollées, dont les cavités vont simplement se rouvrir avec la déformation.
- Courbe de 1^{ère} traction non greffée : on fixe l'initiation du décollement avec un $G_a=18\text{J/m}^2$ (toujours en se basant sur l'analogie deux sphères/deux particules). On récupère la fraction de cellules cavités $\varphi_{C,NG}$.
- Courbe de 2nd traction non greffée : les $\varphi_{C,NG}$ cellules précédemment décollées vont se rouvrir.

En fixant le rapport g_0/a à 3,8%, et un écart-type $\sigma=2,6g_0$, les quatre courbes peuvent être obtenues (Figure III-110).

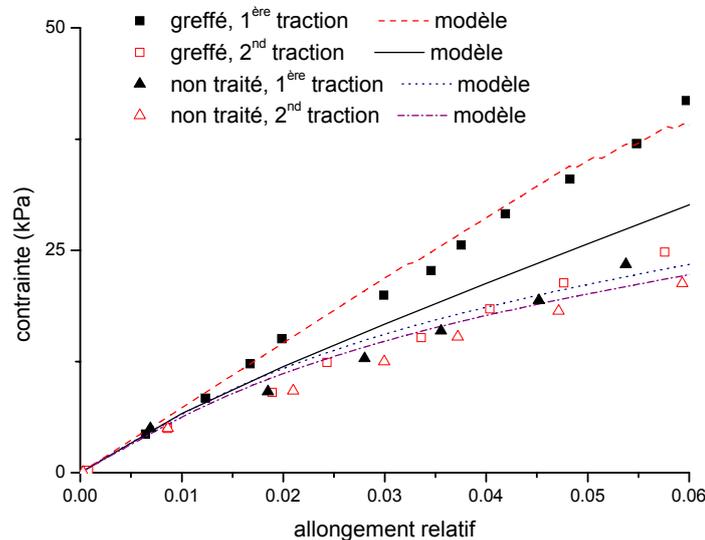


Figure III-110 - Modélisation de l'effet Mullins en utilisant le décollement, sur des composites greffés et non greffés ($\varphi=10\%$, matrice RTV1062)

En définitive, le processus de décollement a été étudié numériquement et modélisé sur un système de sphères macroscopiques. Le modèle, basé sur une expression semi-analytique de la forme de la cavité, permet de calculer la contrainte macroscopique en fonction de l'angle décollé, tandis qu'un critère énergétique établit la relation liant contrainte élastique locale et

accroissement de l'angle décollé. La comparaison entre théorie et expérience révèle néanmoins que la prédiction de l'extension de la taille de la cavité est surestimée. Peut-être que des inhomogénéités de la surface des sphères freinent le décollement ?

La modélisation a alors été transposée à la cellule élémentaire puis au composite lui-même pour prédire l'effet Mullins du composite, que les charges soit greffées ou pas. Cette approche admet comme paramètres l'énergie d'adhésion charge/matrice et le gap séparant les charges au sein des chaînes. L'inconvénient est que ce dernier doit faire appel à un paramètre supplémentaire, non contrôlé : la distribution de gaps. Par ailleurs, ce modèle de décollement se prête plutôt aux plus faibles déformations qui seront rencontrées en régime dynamique...

V. Conclusion

La structuration en chaînes des particules magnétiques dispersée dans un élastomère encore en phase liquide crée une microstructure permettant le contrôle actif des propriétés du composite, par l'intermédiaire d'un champ magnétique ; l'augmentation de contrainte en présence de champ est limitée par la qualité de la microstructure et par les ruptures au sein des chaînes (décollements) au cours des sollicitations. L'accroissement de contrainte σ_H atteint tout de même 16kPa pour un taux de charge de 10% et près de 40kPa à $\phi=30\%$, pour un champ de 123kA/m. Pour étudier son influence sur l'effet magnétorhéologique, un traitement de surface des charges a été mis au point. Il repose sur le greffage de courtes molécules difonctionnelles, augmentant l'adhésion charge-matrice et favorisant la dispersion. Des essais d'arrachement ont montré que la force de rupture pouvait être augmentée d'un facteur 5 à 10, le déchirement se produisant au sein de l'élastomère. Toutefois, il est apparu que si l'adhésion est effectivement renforcée, dans le composite structuré les contraintes critiques locales de rupture des liaisons sont très vite atteintes, le gap séparant les particules étant très faible. Ainsi, si le module des courbes de première traction de systèmes greffés est bien plus élevé que ceux des matériaux non traités, un comportement très similaire est retrouvé dès la seconde traction car une certaine fraction des particules aura soit décollé, soit vu le polymère déchirer. De ce fait, l'accroissement de l'effet magnétorhéologique passe plutôt par une amélioration de la microstructure lors de la phase de structuration, en introduisant par exemple une agitation mécanique qui permettrait aux chaînes d'accéder à des minima d'énergie plus profonds.

Le greffage des particules réduisant les décollements aux faibles déformations, un modèle analytique simple, basé sur une cellule élémentaire sans endommagement, a pu correctement ajuster le comportement rhéologique d'un composite structuré aux particules greffées. Ce modèle s'appuie sur les hypothèses de chaînes parfaites, aux particules séparées d'un même gap (le seul paramètre ajustable du problème). Le gap prédit est faible (5% du rayon des particules), en accord raisonnable avec des mesures de perméabilité magnétique. Ce même type d'approche a été utilisé pour prédire l'effet magnétorhéologique, en utilisant ce même gap et un second paramètre traduisant les interactions magnétiques au sein de colonnes de particules.

Toujours sur le plan mécanique, le comportement en compression a été étudié, et un effet magnétorhéologique notable mis à jour. Les processus d'évolution de la microstructure se sont révélés être différents entre traction et compression ; en particulier, malgré une matrice rigide, la microstructure soumise à une sollicitation et à un champ magnétique évolue fortement, conduisant à l'issue de cycles à des contraintes fortement négatives ou positives (respectivement en traction et en compression) au retour à déformation nulle.

Enfin, une étude du décollement charge/matrice a été menée. Un système macroscopique aux paramètres contrôlés a été mis à profit et a servi de socle à l'élaboration d'un modèle analytique. En se basant sur un critère énergétique de croissance de cavité, il a été possible de modéliser le processus de décollement et son impact sur la rhéologie du système. L'étude expérimentale sur le système macroscopique a mis en évidence deux comportements distincts selon que les surfaces sont traitées ou non. Dans le cas de charges greffées, l'élastomère déchire et l'on assiste à une brusque et brutale chute de contrainte à une déformation critique donnée ; une fissure transverse à la sollicitation, située dans le plan médian séparant deux particules, naît puis croît jusqu'à destruction du système. A l'inverse, le décollement est un processus bien plus progressif se propageant à la surface des charges. La

contrainte critique de décollement, le paramètre ajustable du modèle de décollement, se base sur un G_a mesuré par les tests d'arrachement et un défaut initial θ_i , petit (1°). Appliqué au composite, le comportement des courbes de seconde traction a pu être approché. L'analyse développée repose sur une analogie entre le processus de décollement ou de cassure à l'échelle macroscopique avec l'endommagement à l'échelle microscopique. L'intérêt de cette méthode est de ne plus avoir comme paramètre ajustable que le gap séparant deux particules. Néanmoins, ce gap étant de l'ordre de la centaine de nanomètres dans la chaîne de particules, les processus d'endommagement peuvent être quelque peu différents.

Références

- [1] CHRISTENSEN R., "Mechanics of composite materials", Wiley, (1979) ISBN 0-89464-501-3
- [2] FERRY J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", publié par Wiley (1970)
- [3] ABBO C., "Etude et réalisation de matériaux composites adaptatifs", Thèse de doctorat, Nice (1999)
- [4] BELLAN C., "Etude et utilisation de matériaux adaptatifs dans le contrôle actif de vibrations", Thèse de doctorat (2001) Nice
- [5] BAI S., CHEN J., HUANG Z., LIU Z., "Interface effect on the mechanical behaviour of rigid particle filled polymer", *Polymer International*, 50 (2001) 222-228
- [6] MULLINS L., "Effect of stretching on the properties of rubber", *Rubber Chemistry and Technology*, 46, 1 (1948) 281-300
- [7] GOVINDJEE S., SIMO J., "Mullins' effect and the strain amplitude dependence of the storage modulus", *International Journal of Solids and Structures*, 29, 14/15 (1992) 1737-1751
- [8] GOVINDJEE S., SIMO J., "A micro-mechanically based continuum damage model for carbon black filled rubbers incorporating Mullins' effect", *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 39, 1 (1991) 87-112
- [9] JOLLY M., CARLSON J., MUNOZ B., "A model of the behaviour of magnetorheological materials", *Smart Materials and Structures*, 5 (1996) 607-614
- [10] HUGHES T., "The finite element method" (1987), éd. Prentice Hall
- [11] JOLLY M., CARLSON J., MONOZ B., "A model of the behaviour of magnetorheological materials", *Smart Materials and Structures*, 5 (1996) 607-614
- [12] DAVIS L., "Model of magnetorheological elastomers", *Journal of Applied Physics*, 85, 6 (1999) 3348-3351
- [13] DE VICENTE J., BOSSIS G., LACIS S., GUYOT M., "Permeability measurements in cobalt ferrite and carbonyl iron powders and suspensions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 251 (2002) 100-108
- [14] GENT A., "Compression of rubber layers bonded between two parallel rigid cylinders or between two rigid spheres", *Rubber Chemistry and Technology*, 59 (1986) 77-83
- [15] MOSHEV V., KOZHEVNIKOVA, L., "Predictive potentialities of a cylindrical structural cell for particulate elastomeric composites", *International Journal of Solids and Structures*, 37 (2000) 1079-1097

- [16] GENT A., LINDLEY P., “Internal rupture of bonded cylinders in tension”, Proceedings of the Royal Society of London, 249A (1958) 195-205
- [17] SEKHAR N., VAN DER HOFF B., “Cavity formation on elongation in filled elastomers”, Journal of Applied Polymer Science, 15 (1971) 169-182
- [18] GENT A., “Cavitation in rubber: a cautionary tale”, Rubber Chemistry and Technology, 63, 3 (1990) G49-53
- [19] DORFMANN A., FULLER K., OGDEN R., “Shear, compressive and dilatational response of rubberlike solids subject to cavitation damage”, International Journal of Solids and Structures, 39 (2002) 1845-1861
- [20] GENT A., TOBIAS R., “Threshold tear strength of elastomers”, Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 20 (1982) 2051-2058
- [21] GENT A., PARK, B., “Failure process in elastomers at near or a rigid spherical inclusion”, Journal of Materials Science, 19 (1984) 1947-1956
- [22] BABICH V., LIPATOV Y., TODOSIJCHUK T., “Filler debonding in particulate-filled composites”, Journal of Adhesion, 55 (1996) 317-327
- [23] CHO K., GENT A., “Cavitation in model elastomeric composites”, Journal of Materials Science, 23 (1988) 141-144
- [24] KOZHEVNIKOVA L., MOSHEV V., ROGOVOY A., “A continuum model for finite void growth around spherical inclusion”, International Journal of Solids and Structures, 30, 2 (1993) 237-248
- [25] KRAUS R., WILKE W., ZHUK A., LUZINOV I., MINKO S., VORONOV A., “Investigation of debonding process in particle-filled polymer materials by acoustic emission Part I.”, Journal of Materials Science, 32 (1997) 4397-4403
- [26] SEKHAR N., VAN DER HOFF B., “Cavity formation on elongation in filled elastomers”, Journal of Applied Polymer Science”, 15 (1971) 169-182
- [27] GARISHIN O., MOSHEV V., “Damage model of elastic rubber particulate composites”, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 38, (2002), 63-69
- [28] DEKKERS M., HEIKENS D., “Stress analysis near the tip of a curvilinear interfacial crack between a rigid inclusion and a polymer matrix”, Journal of Materials Science, 20, 11 (1985), 3865-3872
- [29] ZHUK A., KNUNYANTS N., OSHMYAN V., TOPOLKARAEV V., BERLIN A., “Debonding microprocesses and interfacial strength in particle-filled polymer materials”, Journal of Materials Science, 28 (1993) 4595-4606

- [30] MOSHEV V., KOZHEVNIKOVA, L., “Structural cell of particulate elastomeric composites under extension and compression”, *International Journal of Solids and Structures*, 39 (2002) 449-465
- [31] KENDALL K., “Cracks at adhesive interfaces”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8, 11 (1994) 1271-1284
- [32] GENT A., “Detachment of an elastic matrix from a rigid spherical inclusion”, *Journal of Materials Science*, 15 (1980) 2884-2888
- [33] MOSSAKOVSKI, RYBKA, *Journal of Applied Mathematics Mechanics*, 28 (1964) 1277
- [34] KRAUS R., WILKE W., ZHUK A., LUZINOV I., MINKO S., VORONOV A., “Investigation of debonding process in particle-filled polymer materials by acoustic emission Part II.”, *Journal of Materials Science*, 32 (1997) 4405-4410
- [35] VOROS G., FEKETE E., PUKANSZKY B., “An interphase with changing properties and the mechanism of deformation in particulate-filled polymers”, *Journal of Adhesion*, 64 (1997) 229-250
- [36] KOLTSOV A., SURSJAKOW V., MOSHEV V., “Interfacial friction in the debonded structural cell of particulate rubber composites”, *International Journal of Solids and Structures*, 40 (2003) 1299-1310

VI. Annexe – Logiciels FEM utilisés

Cette étude a largement fait appel à des simulations numériques par éléments finis. Deux logiciels ont été utilisés :

- MFR, développé au sein du laboratoire, calcule les forces magnétiques
- Ansys, commercialisé par Ansys Inc., utilisé pour les simulations d'élasticité

1. MFR

Ce logiciel calcule la force magnétique régnant entre deux sphères (de perméabilité $\mu_r=1000$, d'aimantation de saturation 1,8MA/m dans le cas du fer), alignées avec le champ, en tenant compte de la réponse magnétique non linéaire de chacun des constituants. Deux configurations sont possibles :

- deux sphères dans un milieu infini, qui sera utilisé pour calculer la force magnétique au sein du système à deux sphères macroscopiques
- des chaînes de particules, au sein d'un matériau structuré ayant une fraction volumique ϕ en charges.

Sur la base d'une géométrie 2D axisymétrique, les deux sphères et la matrice sont maillées avec environ 25000 triangles, ces trois domaines ayant chacun leur perméabilité et leur aimantation de saturation. La condition limite imposée est la valeur du champ soumis à l'échantillon, exprimé en teslas. Outre la force magnétique, le logiciel donne accès à la carte des perméabilités, des champs, des potentiels...

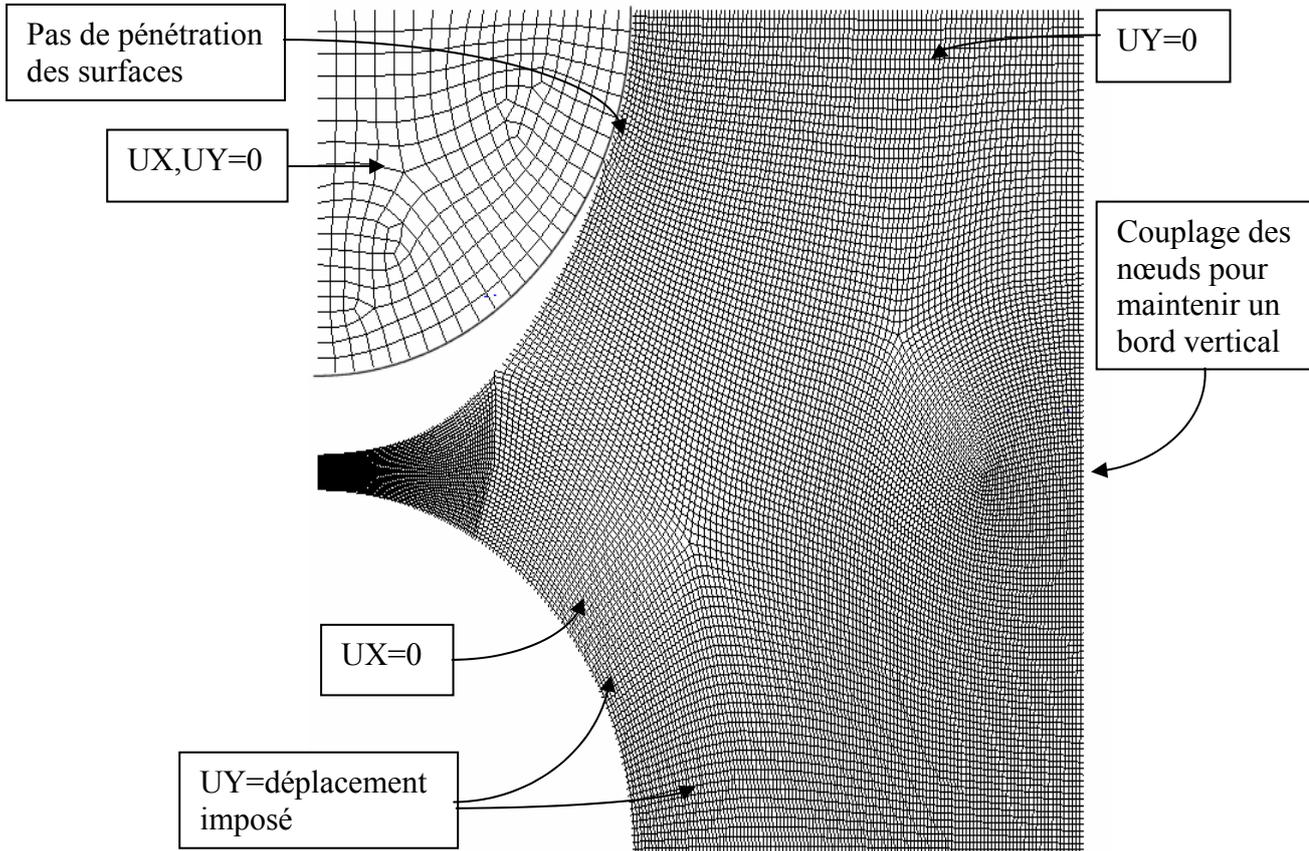
2. Ansys

Le module « Mechanical » de ce logiciel a été utilisé pour simuler les essais en traction et en compression du système à deux sphères et de la cellule élémentaire du composite. Les éléments utilisés sont de type Hyper56 : pouvant très largement se déformer, ces éléments quadratiques sont parfaitement adaptés aux simulations 2D de systèmes hyperélastiques. De plus, leur formulation mixte déplacement/pression améliore grandement la précision de la solution pour des matériaux quasi-incompressibles. Les simulations peuvent être axisymétriques ou en déformations planes. La loi du comportement du matériau est non-linéaire (ici de type Mooney-Rivlin).

La plupart des simulations présentées concernent le système à deux sphères et la cellule élémentaire du composite. Pour gagner en temps de calcul et en ressources mémoire, les simulations sont bidimensionnelles, axisymétriques. Dans le cas de sphères greffées, le comportement mécanique est symétrique par rapport à la ligne médiane passant au milieu du gap ; seul un quart de sphère aura à être modélisé. S'il s'agit de travailler sur un système où une seule des deux sphères est décollée, seule l'axisymétrie pourra simplifier la géométrie du système.

S'il s'agit de modéliser les sphères greffées, seule la matrice est maillée avec près de 100000 éléments, en géométrie axisymétrique. Les conditions imposées sont les

déplacements ; par exemple, les déplacements UX et UY seront maintenus nuls sur l'élastomère lié à la sphère supérieure, tandis qu'un déplacement UY adéquat est imposé sur Concernant la cellule élémentaire d'un composite aux charges greffées, la condition de continuité entre chaînes adjacentes est assurée en maintenant la bordure extérieure de la cellule verticale (mais pouvant se déplacer pour garantir la préservation du volume de l'élastomère). Pour ce faire, le déplacement UX des nœuds de cette bordure sont couplés (en utilisant la commande CP).

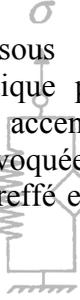
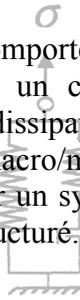
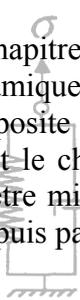


Maillage (simplifié) de la cellule élémentaire présentant une cavité ($\epsilon_{\text{cell}}=10\%$).

Concernant maintenant la simulation des cellules décollées, il a été vu que des cavités initiales partielles avaient été modélisées. Pour ce faire, au lieu d'imposer un déplacement UY sur la ligne d'interface polymère/particule, le déplacement est imposé à tous les nœuds de cette même lignes situés au-delà de l'angle $\theta_{\text{cavité}}$. Les autres éléments sont libres de se mouvoir. Il ne s'agit pas pour autant de laisser les éléments maillant le polymère pénétrer l'espace occupé pour la sphère. Le gestionnaire de contact d'Ansys est alors employé. Pour cette dernière configuration, la sphère est elle aussi maillée, en utilisant des éléments adaptés (à savoir Plane82, associé à une loi de comportement linéaire) et une analyse de contact ligne/surface est effectuée, excluant toute pénétration. Signalons que ce module permet d'introduire un coefficient de friction entre les surfaces.

Chapitre IV - Le matériau composite sous sollicitations dynamiques

Ce chapitre se consacre au comportement du composite sous sollicitations dynamiques. L'élastomère ayant un comportement viscoélastique prononcé, le composite présente une forte dissipation d'énergie, encore accentuée par la structuration et le champ. Une approche macro/micro similaire à celle évoquée au chapitre précédent va être mise en œuvre : étude sur un système macroscopique greffé et non greffé, modélisation, puis passage au composite structuré.



Chapitre IV - Le matériau composite sous sollicitations dynamiques

Un des atouts bien connu des matériaux caoutchoutiques est leur faculté d'amortissement de vibrations : lors de sollicitations dynamiques, un élastomère exhibe un comportement viscoélastique, c'est-à-dire qu'il présente à la fois les propriétés d'un solide élastique, mais aussi celles d'un fluide visqueux [1,2]. Le composite structuré va encore plus loin car les propriétés viscoélastiques peuvent être contrôlées par l'intermédiaire d'un champ magnétique [3,4]. L'enjeu est ici de comprendre l'importante dissipation d'énergie du composite structuré, encore accrue en présence d'un champ [5]. L'étude quasi-statique ayant identifié les contraintes et déformations conduisant à un décollement, l'hypothèse de la création de petites cavités et zone décollées va servir de socle à la compréhension du système dynamique. Après avoir introduit les notions de base de la viscoélasticité, l'analyse proprement dite se portera là encore sur un système à deux sphères macroscopiques sous sollicitations dynamiques, d'amplitude inférieure puis supérieure à $\epsilon_{\text{critique}}$ qui révéleront une différence de comportement notable, tant en terme d'énergie dissipée qu'en réponse en fréquence.

1. Dispositif expérimental

Les modules élastiques en régime dynamique sont obtenus par l'intermédiaire d'un viscoanalyseur. Cet instrument de mesure applique à une éprouvette de géométrie connue une oscillation mécanique qui peut travailler selon deux modes : force ou déformation imposée. L'appareil enregistre force et déplacement, puis calcule le déphasage entre les deux signaux. Par la suite, tous les essais en traction-compression se feront en déformation imposée, généralement pour une excitation sinusoïdale de fréquence 5Hz, ou à défaut en balayage en fréquence. Seront déduits de ces essais, le module de conservation E' , le module de perte E'' et le facteur de perte $\text{tg}(\delta)$.

a) Instrumentation

Les mesures dynamiques sont assurées par un viscoanalyseur Métravib VA815, couplé au logiciel Dynatest (Figure IV-1).

Ce viscoanalyseur est capable d'imposer à un échantillon une force ou un déplacement sinusoïdal à une fréquence supérieure à 5Hz. L'échantillon est placé au centre du bâti, fixé d'une part à un capteur de force, d'autre part à un pot vibrant qui assure la sollicitation. L'amplitude maximale du déplacement est de $500\mu\text{m}$. Les voies de mesure force et déplacement ont une exactitude de 2,2%, la fréquence est fixée à 0,01% près et l'angle de phase calculé avec une précision de $0,1^\circ$.

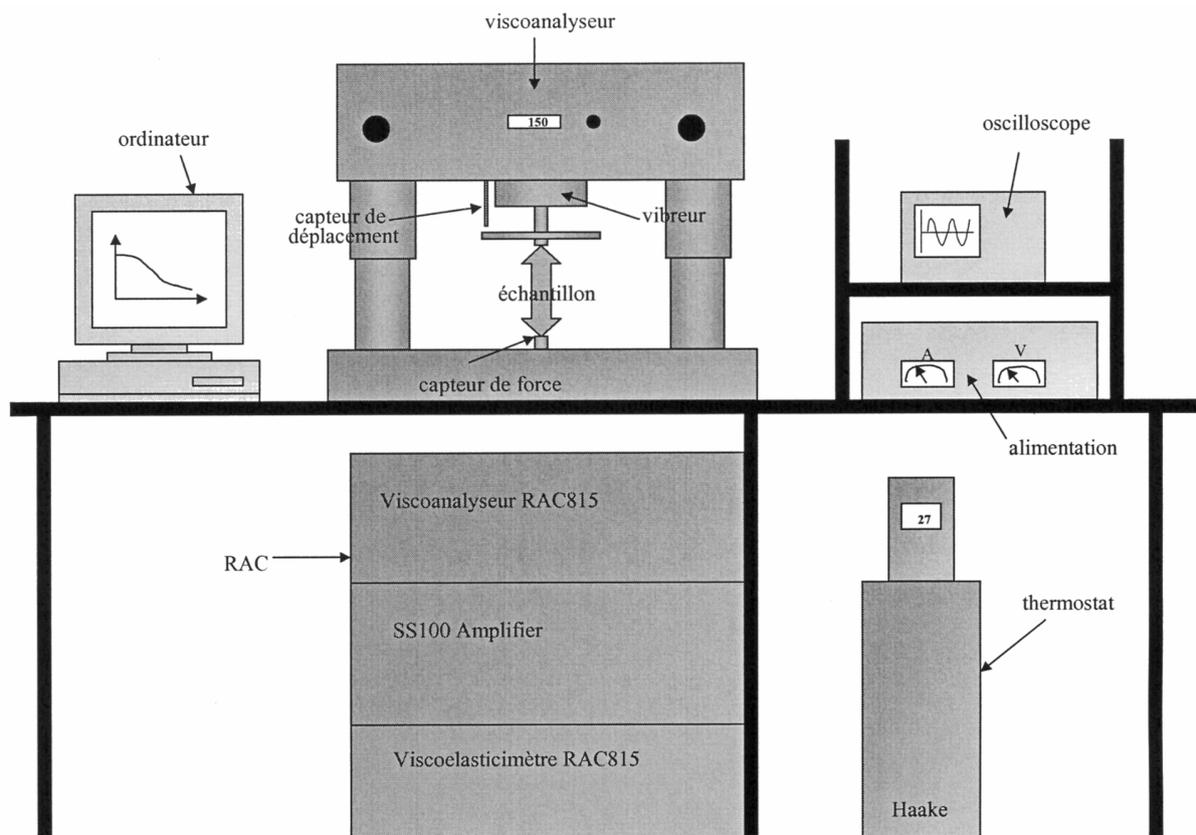


Figure IV-1 – Le viscoanalyseur Metravib

Les mesures magnétorhéologiques sont assurées grâce à une bobine réfrigérée (thermostatée à 15° , pour s'affranchir de toute variation thermique au niveau du matériau), supportant un courant de 3A (générant un champ de 43kA/m). Au niveau de l'éprouvette, la variation radiale du champ n'excède pas 0,7% et dans la direction longitudinale 9%. Un support (non magnétique) permet de centrer ce solénoïde sur l'éprouvette (Figure IV-2).

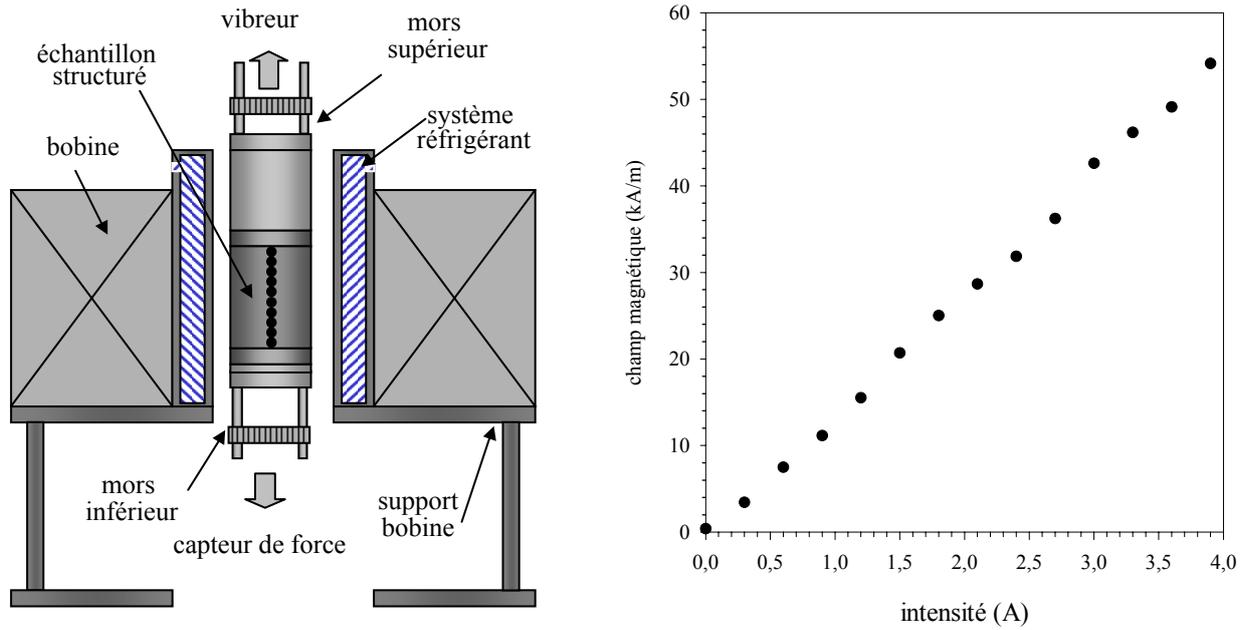


Figure IV-2 – Mise en place de l'échantillon au sein de la bobine.

b) Calcul des modules

Les modules de conservation (E' ou G') et de perte (E'' ou G'') sont calculés à partir de la force, du déplacement et du déphasage enregistrés, et pondérés par un facteur correctif dépendant de la géométrie de l'éprouvette.

i. Essai en traction-compression

Les modules E' et E'' sont calculés de la façon suivante :

$$E' = KF_c \frac{h}{S_e} \cos \delta \quad (2.1)$$

$$E'' = KF_c \frac{h}{S_e} \sin \delta \quad (2.2)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.3)$$

K est la raideur mesurée, δ le déphasage entre les signaux force et déplacement, tandis que l'on note F_c un facteur correctif dépendant de la géométrie de l'échantillon :

$$F_c = \frac{1}{1 + 2 \left(\frac{S_e}{S_l} \right)} \quad (2.4)$$

en notant S_e la surface excitée (πR^2 pour une éprouvette cylindrique), S_l la surface latérale d'un échantillon de hauteur h ($2\pi R h$).

ii. Essai en cisaillement annulaire

Pour un échantillon sollicité en cisaillement annulaire, les modules G' et G'' sont donnés par :

$$G' = \frac{K}{F_c} \cos \delta \quad (2.5)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.7)$$

$$\eta'' = -\frac{G'}{\omega} \quad (2.8)$$

Le facteur correctif est défini comme :

$$F_c = \frac{2\pi h}{\ln R_{\text{moule}} - \ln R_{\text{piston}}} \quad (2.9)$$

en notant h la hauteur de l'éprouvette, contrainte entre un petit piston de rayon R_{piston} et un moule cylindrique (rayon R_{moule}).

2. Caractérisation de l'élastomère

Les lois de comportement des élastomères soumis à des déformations dynamiques ont été exposées au chapitre 1, page 24. Pour l'élastomère RTV1062, un modèle linéaire à deux temps de relaxation décrit approximativement son comportement mécanique aux basses fréquences ($\tau_1=13\text{ms}$ et $\tau_2=1,2\text{ms}$) :

$$\begin{cases} E' = E_0 + \frac{\omega^2 \eta_1 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{\omega^2 \eta_2 \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \\ E'' = \frac{\omega \eta_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{\omega \eta_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \end{cases} \quad (2.10)$$

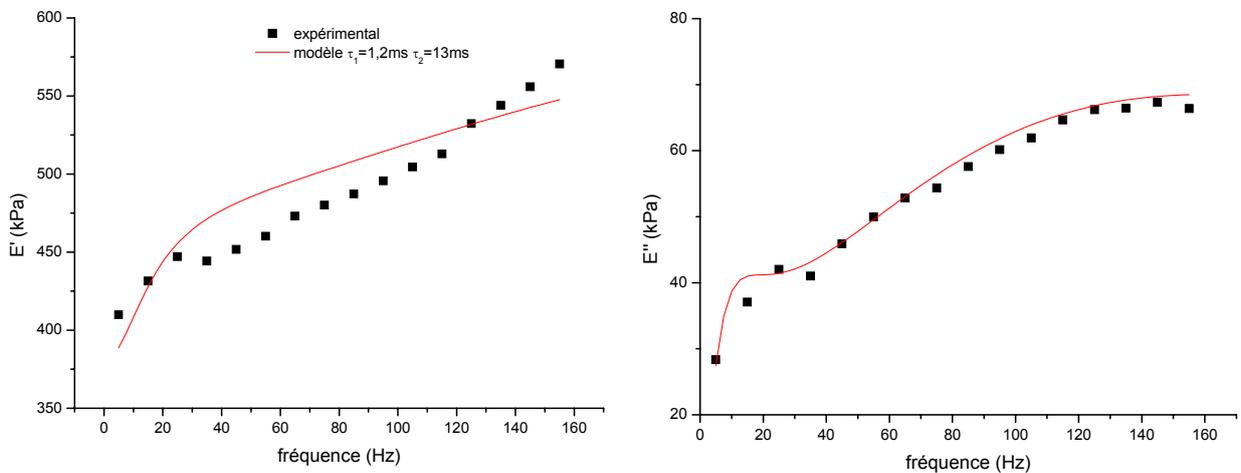


Figure IV-3 - Comportement en fréquence de l'élastomère RTV1062 (ici $\epsilon=0,7\%$)

3. Le système à deux sphères – décollement en l'absence de champ

Lors des essais en quasistatique, le système à deux sphères s'est révélé être un précieux atout pour l'analyse de l'impact du décollement sur le module d'Young. Un système similaire est utilisé pour ces essais en dynamique. Nous regarderons ainsi comment les modules de perte et de conservation sont affectés par le décollement (sphères non traitées), en comparaison du dispositif aux sphères greffées.

a) Préparation des échantillons

Les échantillons sont réalisés à partir de l'élastomère RTV 1062S et de sphères non traitées ou greffées au diaminosilane. Le gap entre les sphères est réduit à 500 μm , de sorte que le seuil de décollement puisse être atteint compte tenu des limites en amplitude de déformation du viscoanalyseur. Hormis ces quelques adaptations, la préparation des échantillons demeure identique aux expériences réalisées en quasi-statique.

b) Essais en fréquence et en amplitude

Les échantillons sont fixés aux mors de l'appareil, sans contrainte initiale. Différentes séries de mesures sont entreprises, en augmentant progressivement l'amplitude de la sollicitation sinusoïdale. Une série consiste à balayer en fréquence de 5 à 50 Hz par pas de 5 Hz, à mesurer la force dynamique et le déphasage, puis à calculer E' , E'' , $\text{tg}(\delta)$.

Les essais en dynamique indiquent une variation de comportement notable (Figure IV-4, Figure IV-5):

- L'angle de perte reste modeste (5°) et constant pour les amplitudes les plus faibles (10 μm pour le lot non traité, 100 μm pour le traité)
- Cet angle (et donc la dissipation d'énergie) augmente au delà de ces amplitudes
- Toujours au delà des amplitudes indiquées, l'angle de perte varie fortement en fonction de la fréquence, avec un pic à 30 Hz
- Les courbes tendent vers l'angle de perte des petites amplitudes pour les basses (5-10Hz) et les « hautes » fréquences (50Hz)

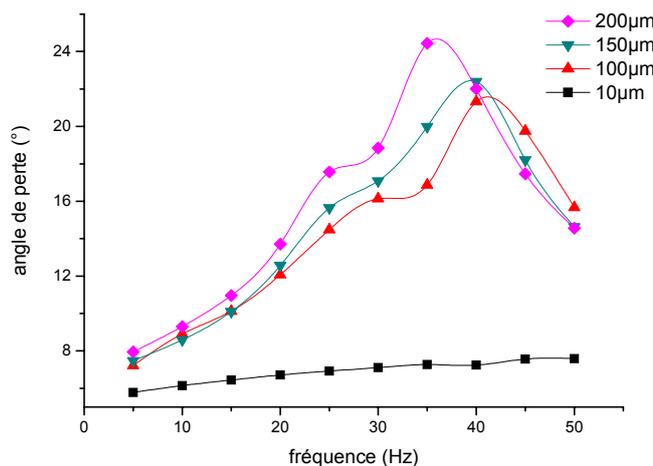


Figure IV-4 - Essais dynamiques sur sphères $d=2\text{cm}$ non traitées, $g=0,5\text{mm}$

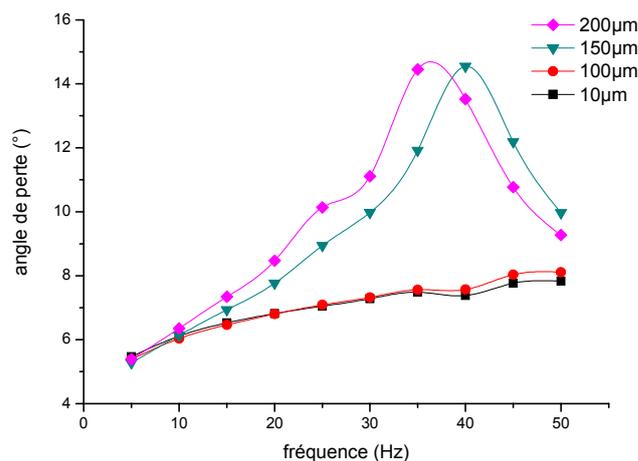


Figure IV-5 - Essais dynamiques sur sphères $d=2\text{cm}$ traitées, $g=0,5\text{mm}$

Au vu des résultats précédents, la brusque augmentation de la dissipation à partir d'une certaine amplitude est imputée au décollement (à déformation égale $\varepsilon=20\%$, les sphères greffées, non décollées, ont une relation $\sigma(\varepsilon)$ à peu près linéaire avec la fréquence, à la différence des mêmes sphères non traitées, décollées). Toutefois, alors que la déformation critique était de 0,4 en quasi-statique pour des sphères simplement prétraitées, $\varepsilon_{\text{critique}}$ chute ici à 0,08 (sur la base de courbes intermédiaire réalisées pour des déplacements imposés allant de 10 à 100 μm) ! Même constat pour les sphères greffées, où le décollement se produit aux alentours de $\varepsilon_{\text{gap}}=0,25$. Les vibrations de fréquence croissante semblent donc favoriser grandement la naissance et la propagation du décollement.

Tant qu'aucun décollement ne se produit, la dissipation reste faible et relativement indépendante de la fréquence. Mais dès qu'une cavité se forme, la dissipation d'énergie se met à varier avec la fréquence en exhibant un pic, qui, semble-t-il, se déplace vers les fréquences plus basses au fur et à mesure que l'amplitude des oscillations croît. Ce comportement, assez surprenant, est peut-être dû à un mauvais ajustement des signaux F ou ε par l'appareillage au-delà d'une certaine fréquence...

c) Essais en rampe de déformation à fréquence constante

Regardons plus en détail l'influence du greffage sur l'angle de perte. Des essais ont été réalisés à une fréquence de 5Hz, sur des sphères macroscopiques distantes de 0,5mm greffées ou pas.

Il en ressort que les sphères traitées ne voient pas leur angle de perte varier (Figure IV-7) et le module croît linéairement avec la déformation dynamique (Figure IV-6). A contrario, cet angle augmente brusquement pour les sphères non greffées, à une déformation critique (relative au gap) ε_c valant 30% (soit une déformation au niveau de la cellule de 7%).

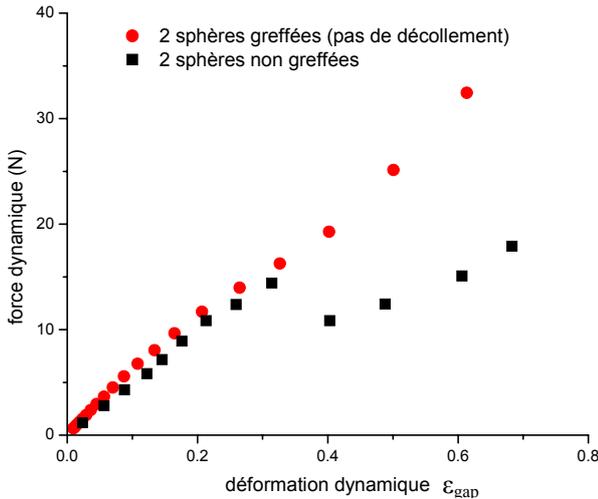


Figure IV-6 - Impact du traitement de surface sur la force mesurée, N=5Hz, g/a=5%

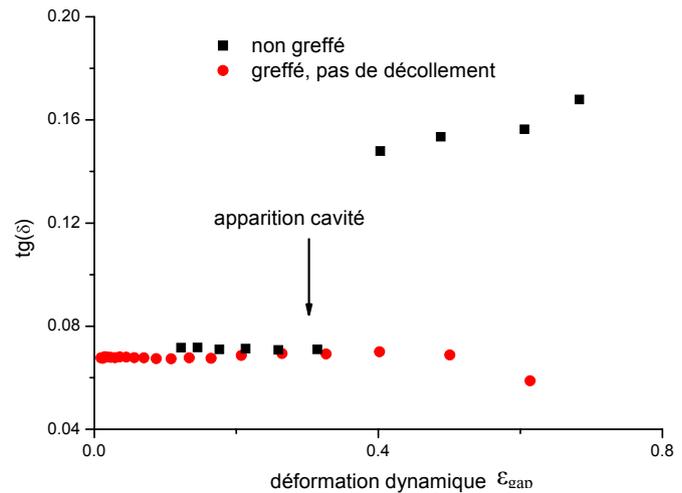


Figure IV-7 - Impact du greffage des sphères sur l'angle de perte, N=5Hz, g/a=5%

Ces essais sans champ révèlent une variation de pente de la force, à $\epsilon_c=30\%$, corrélé avec une brusque montée de l'angle de perte. Sur ce dernier graphique $\epsilon_c=30\%$ correspond au passage d'un plateau ($\text{tg}(\delta)=0,07$) à l'autre ($\text{tg}(\delta)=0,16$).

d) Modélisation du système macroscopique

Les propriétés élastiques effectives développées précédemment peuvent être transposées au cas viscoélastique, en utilisant les transformées de Laplace ou de Laplace-Carlson [6]. Par conséquent, la relation $\sigma=E\epsilon$ sera remplacée par le modèle de Maxwell à deux temps de relaxation. En utilisant le modèle de Christensen, on suppose que la relation (1.95) applicable pour le système de sphères en l'absence de décollement se généralise en dynamique. On aura :

$$E_{eff}^* = \frac{3}{4} E_m^* \frac{2a + g}{g} \quad (2.11)$$

De la même façon, pour des sphères non traitées, l'évolution du module donné en (1.141) sert de base à la modélisation du décollement en dynamique. Toutefois, le regard à poser sur le problème diffère du cas statique en ce que le régime dynamique présente un mode d'extension où la cavité croît tout comme en quasi-statique, et un mode de compression où la cavité est fermée.

Pour une déformation donnée, deux cas se présentent :

- Les contraintes locales sont inférieures durant tout l'essai à la contrainte de rupture des liaisons charge-élastomère, et dans ce cas le modèle (2.11) s'applique.
- L'énergie élastique est suffisamment intense pour créer une cavité.

Lorsque le déplacement en traction augmente, la taille de la cavité peut croître jusqu'à atteindre un angle décollé $\theta_{d\acute{e}c}$ donné par la déformation (sinusoïdale) maximale. Puis la cavité va progressivement se refermer et le système se comprimer. Lors de cette phase de compression, il est possible que la surface ayant été décollée glisse et

dissipe de l'énergie, ou encore que d'autres liaisons charge-matrice se rompent sous l'effet des fortes contraintes locales. Nous supposons dans le modèle que l'essentiel de la dissipation vient du cycle extensif.

Pour mieux représenter la réalité, le modèle ne va pas ouvrir la cavité dès le premier déplacement positif. Que ce soit par de petits recollements, par une friction à l'interface fer/polymère, la cavité ne va de nouveau s'ouvrir qu'à partir d'une seconde contrainte critique (bien sûr plus faible que celle ayant été nécessaire pour créer la cavité). Ce phénomène a pu être observé en quasi-statique, où des cycles de traction-rétraction sur des sphères partiellement décollées présentaient une petite hystérésis (Figure III-99, chapitre 3-IV4b)vii page 180) ; on peut s'attendre à une accentuation du phénomène du fait du cycle compressif qui referme complètement la cavité et presse l'élastomère contre la surface de la sphère.

En résumé, la modélisation du module (autrement dit l'amplitude du signal force) a une contribution venant de la partie compressive (identique que les sphères soient décollées ou pas) et une provenant du système se décollant en traction. La dissipation d'énergie est obtenue par l'intégration de l'énergie du système sur le cycle extensif, qui présente un petit recollement.

En utilisant le critère de décollement (1.124) pour prédire la croissance de la cavité, on obtient la relation contrainte-déformation pour le système à deux sphères. En régime dynamique, les déformations de la cellule sont suffisamment faibles (inférieures à 2%) pour que le décollement soit le paramètre majeur contrôlant l'évolution de la microstructure.

La contrainte dynamique enregistrée par l'appareil résultant de l'amplitude du signal force, sans tenir compte de sa dissymétrie (demi-cycle en traction où l'on cavite, demi-cycle en compression où l'on considère le système comme lié), la contrainte dynamique pour une déformation donnée sera calculée comme la moitié du crête à crête du signal $\sigma(\varepsilon, t)$:

$$\sigma^* = \frac{1}{2} (\sigma_{\text{déc}}^{\text{cycle_extension}} + \sigma_{\text{lié}}^{\text{cycle_compression}}) \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} |\sigma^*| = & \frac{1}{2} \left(\sin^2 \theta_{\text{cavité}} \int_0^{a \sin(\theta_{\text{cavité}})} \frac{|E_m^*|}{3} \left(\lambda(r) - \frac{1}{\lambda(r)^2} \right) \frac{2r}{(a \sin(\theta_{\text{cavité}}))^2} dr \right. \\ & + (1 - \sin^2 \theta_{\text{cavité}}) \frac{1}{4} |E_m^*| \varepsilon \frac{(2a + g)}{a} \int_{\theta_{\text{cavité}}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{(g/2a + 1 - \cos \theta)^3} d\theta \\ & \left. + \frac{1}{4} |E_m^*| \varepsilon \frac{(2a + g)}{a} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{(g/2a + 1 - \cos \theta)^3} d\theta \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Dans cette équation, on rappelle que λ est l'étirement au sein de la zone décollée, dont l'expression est semi-analytique (la puissance 2,2 ayant été ajustée par rapport à la forme de la cavité calculée par éléments finis):

$$\lambda_{cavité}(r) = \frac{\left(\frac{d/2 + a(1 - \cos \theta_{cavité})}{(a \sin \theta_{cavité})^{2.2}} \right) r^{2.2} + \frac{g}{2} + d/2 + a \left(1 + \frac{g}{2a} - \cos \theta \right)}{2a \left(1 + \frac{g}{2a} - \cos \theta \right)} \quad (2.14)$$

La taille de la cavité est fixée en suivant le critère de décollement :

$$|\sigma_c| = \sqrt{\frac{8\pi |E| G_a}{6a \sin(2\theta)}} \quad (2.15)$$

Rappelons que le régime dynamique alterne des tractions et des compressions d'amplitude $\epsilon_{cell,max}$. Lors de la compression, la cavité est close et la dissipation d'énergie vient uniquement du polymère. La dissipation d'énergie lors de l'extension provient d'une relation contrainte-déformation différente selon que l'on passe de $\epsilon=0$ à ϵ_{max} ou que l'on retourne de ϵ_{max} vers $\epsilon=0$ car dans le premier cas (1^{er} quart de période) des liaisons charge-matrice partiellement reformées devront être cassées, tandis qu'au retour à $\epsilon=0$ (2nd quart de période) la cavité se referme simplement (Figure IV-8). L'hypothèse est en effet que la cavité s'ouvre et ne se ferme pas sans aucun travail : lors du cycle compressif, l'élastomère est plaqué contre les charges et des liaisons charge/matrice peuvent se reformer. Il faudra donc atteindre une certaine contrainte critique en phase d'élongation pour que la cavité ne s'ouvre à nouveau.

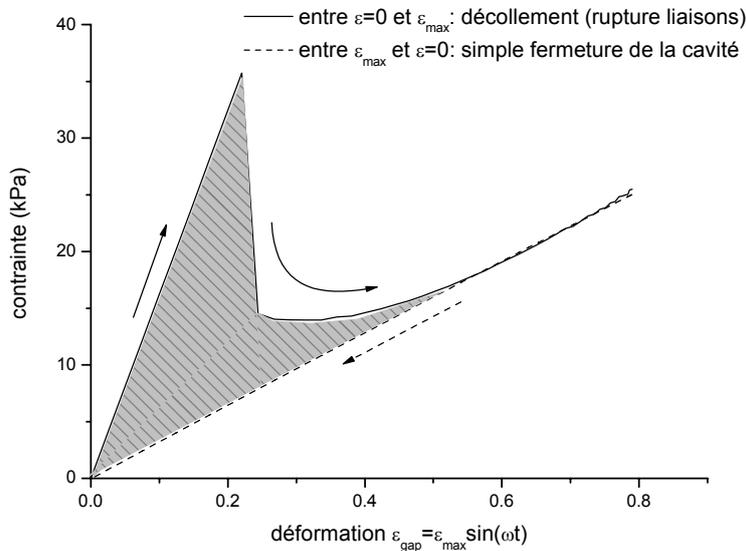


Figure IV-8 - Illustration de l'énergie dissipée du fait du recollement ($\epsilon_{gap\ max}=0,7$) lors du cycle extensif (hors dissipation due au polymère)

L'aire de la courbe σ/ϵ donne l'énergie dissipée du fait de la cavité, à laquelle il faut ajouter la dissipation propre à l'élastomère qui peut être facilement calculée sachant que l'expérience sur le polymère brut donne $\text{tg}(\delta)_{RTV}=0,07$:

$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} = E'' \sqrt{1 + \frac{1}{\text{tg}(\delta)_{RTV}^2}} \quad (2.16)$$

d'où l'énergie dissipée du seul fait du polymère :

$$\Delta E_{RTV} = \pi \frac{|E^*|}{\sqrt{1 + \frac{1}{\text{tg}(\delta)_{RTV}^2}}} \varepsilon^2 \quad (2.17)$$

et l'énergie totale dissipée (polymère+cavitation) :

$$\Delta E = \Delta E_{RTV} + \int \sigma^* d\varepsilon \quad (2.18)$$

Expérimentalement, la densité d'énergie dissipée ΔE est reliée à E'' par :

$$\Delta E = \text{Re}(\int \sigma d\varepsilon) = \pi \varepsilon^2 E'' \quad (2.19)$$

Dans toute la suite, la comparaison se fera sur la force dynamique et l'énergie dissipée, plutôt que sur E' et E'' (qui font intervenir simultanément la force et l'angle de perte).

i. Résultat en rampe de déformation (N=5Hz)

Les paramètres du modèle sont ajustés à l'aide des courbes expérimentales. Pour rappel, ils sont :

- Pour prédire la force dynamique : l'énergie d'adhésion G_a (fixée ici à 18J/m^2) et la taille du précurseur de cavitation (l°)
- Pour calculer l'énergie dissipée par la cavité : le taux de reformation des liaisons (l'énergie d'adhésion est fixée à 45% de l'énergie initiale, cf. Figure IV-10)

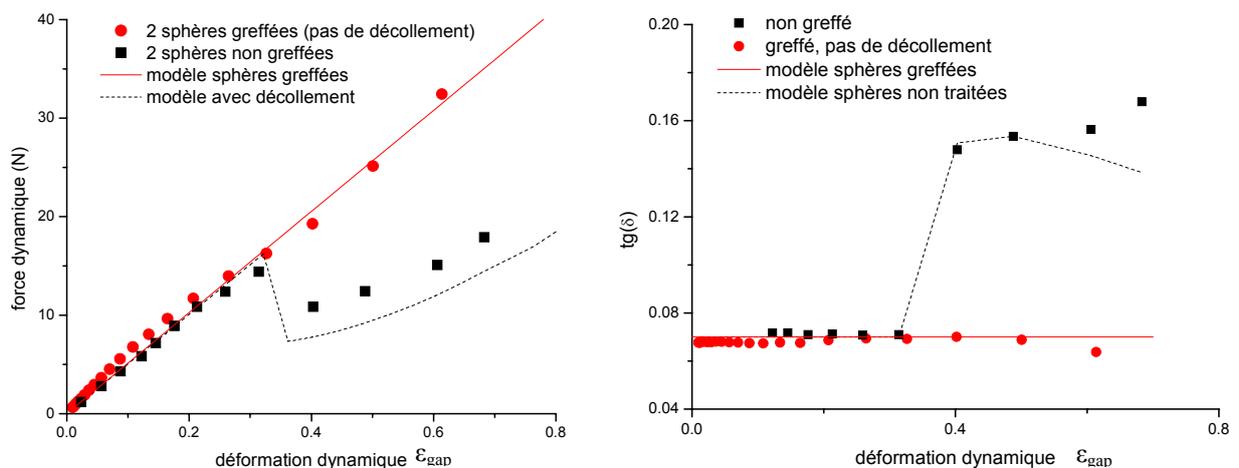


Figure IV-9 - Modélisation du système à deux sphères (● : greffées ; ■ : non traitées), en fonction de ε_{gap}

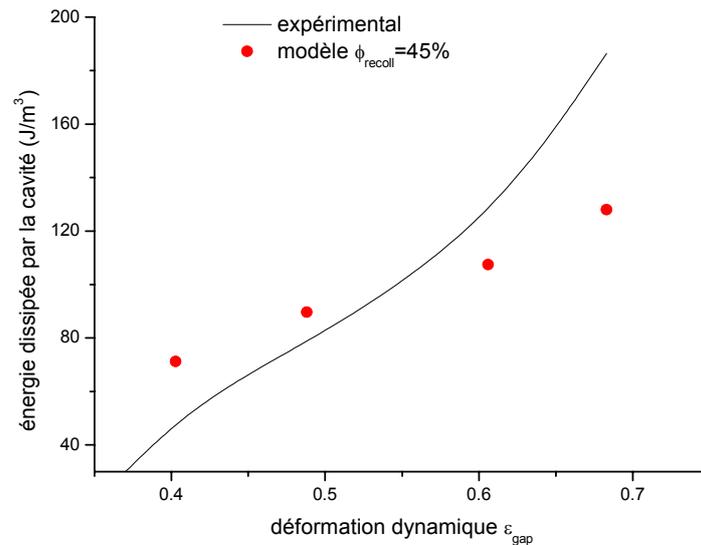


Figure IV-10 - Energie dissipée du fait de la cavité. Energie d'adhésion= 45% de l'énergie initiale

Comme le suggérait l'évolution de l'angle de perte (Figure IV-9), la cavité joue un rôle important dans la dissipation d'énergie, qui croît très fortement avec l'angle décollé (Figure IV-10).

Avec une telle méthode, la force dynamique et la dissipation d'énergie peuvent être modélisés avec une bonne précision pour des sphères traitées (qui ne se décolleront pas). L'accord est satisfaisant dans le cas des sphères non greffées.

ii. Résultat en rampe de fréquence

Ces essais sont effectués pour une déformation de la cellule de 0,73%, les fréquences allant de 5 à 50Hz (au-delà, l'appareillage ne produit plus des signaux bien sinusoïdaux pour ce type de géométrie). En dessous de 30Hz, l'accord en termes de force et d'énergie dissipée est très bon pour le système greffé, et similaire à ce qui était obtenu précédemment (Figure IV-9) pour le système non greffé. Pour des fréquences plus élevées, l'énergie dissipée croît fortement ; une conjecture est que se rapprochant du temps de relaxation de l'élastomère, le polymère ne relaxe pas complètement. En effet, dans notre modèle le mouvement de la cavité reste en phase avec la déformation. La dissipation d'énergie provient, outre la contribution de l'élastomère, du recollement de la cavité pendant le demi-cycle de compression. Il se peut donc qu'à haute fréquence, la cavité ait sa propre oscillation et amplifie la dissipation (l'énergie dissipée du fait de la cavité triple entre 20 et 40Hz, cf. Figure IV-12).

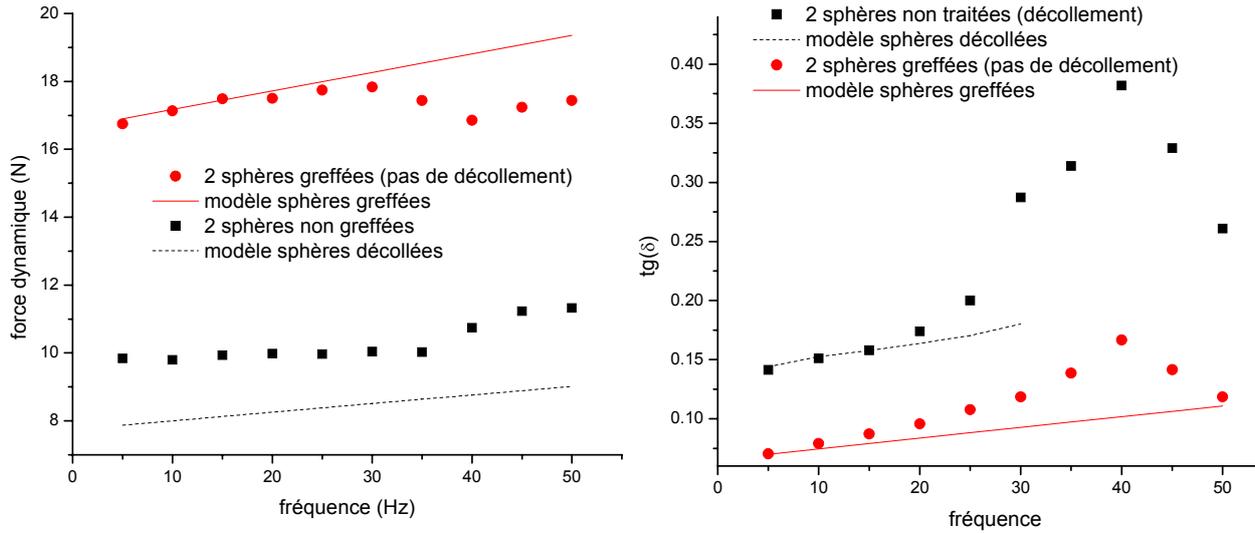


Figure IV-11 - Evolution en fréquence de la force et de l'énergie dissipée pour des sphères traitées et non traitées), $\epsilon_{cell}=0,73\%$

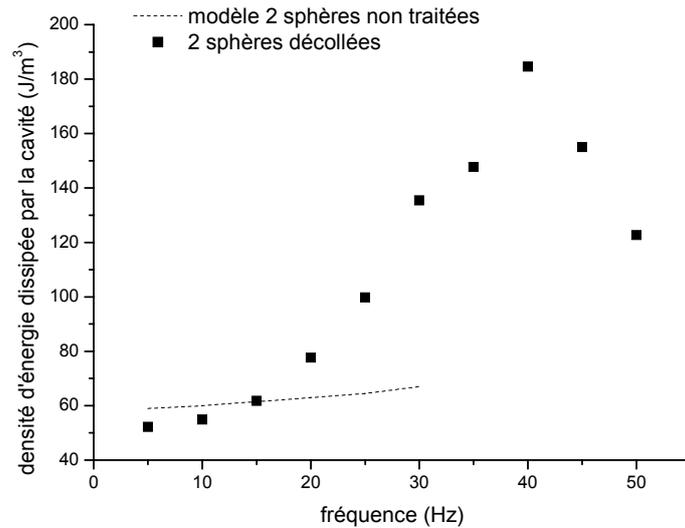


Figure IV-12 - Energie dissipée par la cavité seule en fonction de la fréquence

e) Modélisation d'une chaîne de particules (3 sphères)

Le système à deux sphères a pu être modélisé en étendant le modèle analytique quasi-statique au cas dynamique. Si l'on modélise le système à deux sphères par un ressort et un amortisseur (type Maxwell), on aboutit à des temps de relaxation de l'ordre de 5ms pour des sphères greffées et 2ms pour des sphères décollées, c'est-à-dire bien inférieurs à la période des sollicitations (0,2s). Nous considérerons donc que les cellules composant la chaîne atteignent leur configuration d'équilibre, c'est-à-dire des contraintes identiques pour ces cellules arrangées en série. La relation contrainte-déformation de la cellule non décollée est donnée par (2.11), tandis que la contrainte au sein de la cellule décollée est régie par (2.13). La déformation locale de ces cellules, respectivement ϵ_{ND} et $\epsilon_{d\acute{e}c}$, est obtenue en résolvant :

$$\sigma_{ND}(\varepsilon_{ND}) = \sigma_{déc}(\varepsilon_{déc}) \quad (2.20)$$

Si les sphères sont greffées, le comportement de la chaîne est très simple car il se ramène à l'analyse d'une seule cellule puisque toutes les déformations sont identiques dans chacun des éléments mis en série.

La chaîne est ici symbolisée par trois sphères alignées, d'un diamètre de 12,6mm, séparées de 0,5mm. Là encore, la greffage apportera d'utiles indications, tant sur les propriétés élastiques que magnétorhéologiques.

Si l'on se réfère au système symbolisé ci-contre (petite chaîne constituée de 2 cellules), le modèle fournit un bon accord pour le système greffé (Figure IV-13). Mais là où l'énergie dissipée des deux sphères greffées était correctement prédite, l'accord est ici moindre ; cela peut venir de la préparation de l'échantillon (il est difficile de fixer le même gap dans chacune des cellules et de maintenir le parfait alignement des trois sphères), rendant délicat pour l'appareil le maintien de signaux parfaitement sinusoïdaux.

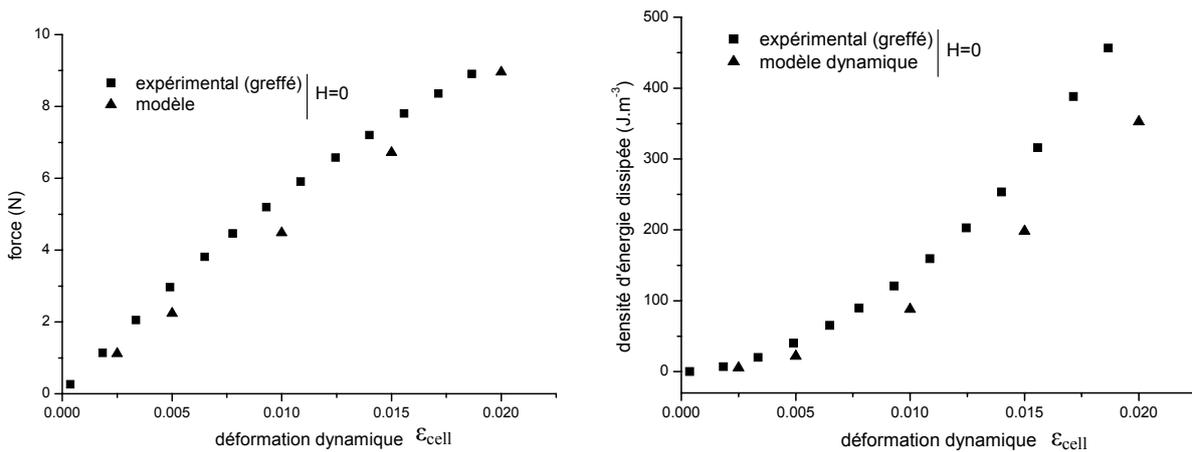
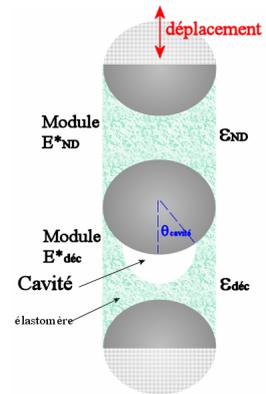


Figure IV-13 - Force dynamique et énergie dissipée d'un système à trois sphères greffées et leur modèle

Une démarche similaire est possible pour le système présentant une cellule décollée ; la difficulté expérimentale est que le déplacement maximal que peut imposer le viscoanalyseur VA815 est de 500µm, c'est-à-dire que le décollement ne se produira qu'à des déplacements très proches de cette valeur limite. Pour évaluer l'effet de la cavité sur une large gamme de déformation, ce système a été préalablement étiré de 0,8mm. De plus, pour s'assurer qu'une seule des deux cellules est décollée, les demi-sphères constituant l'autre cellule ont été greffées. Malgré tout, les déformations au sein des cellules restent très faibles, et le recollement partiel charge/polymère aidant, les forces dynamiques des 3 sphères avec cavité sont proches du système non décollé (greffé).

La variation de la raideur et de l'amortissement de cette cellule en fonction de la déformation est directement issue du modèle de décollement dynamique à deux sphères (Figure IV-14), et la contrainte pour ce dispositif à trois sphères régie par (2.20).

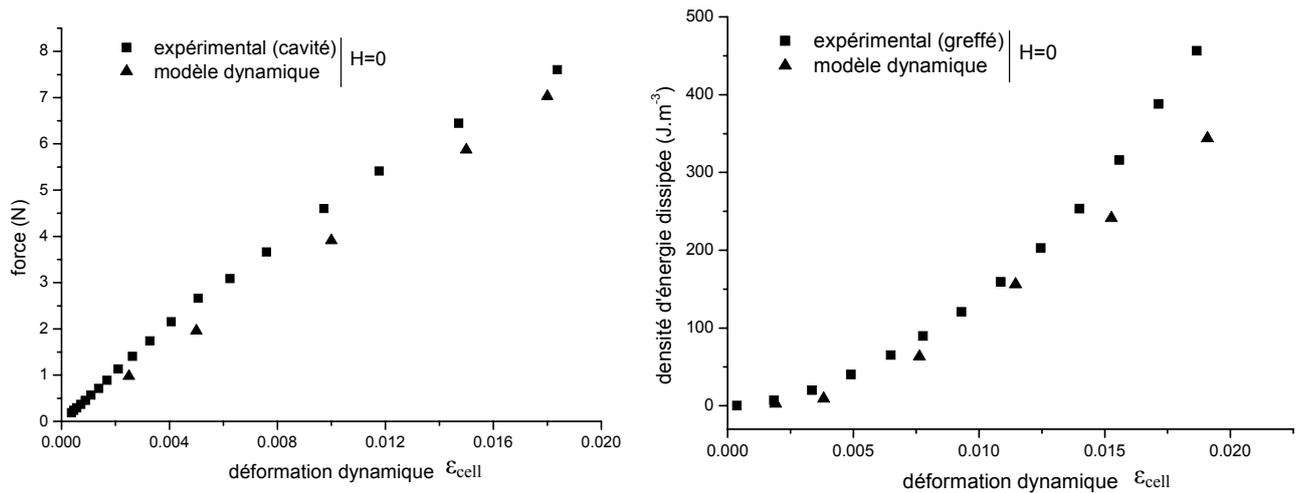


Figure IV-14 - Force dynamique et énergie dissipée d'un système à trois sphères non traitées et leur modèle.

Le modèle viscoélastique micromécanique ici proposé a été validé sur des systèmes modèles, à deux puis à trois sphères. Prenant en compte le décollement charge/matrice, il fournit des résultats prédictifs tant en terme de module que de dissipation. Il va maintenant s'agir de vérifier les prédictions magnétorhéologiques de ce modèle avant d'analyser le comportement du composite structuré.

f) Influence du champ magnétique

Dans un premier temps, le comportement magnétorhéologique du système macroscopique est étudié sur un système macroscopique. Le viscoanalyseur n'arrivant plus à ajuster le déplacement sur deux sphères soumises à un champ, les essais seront effectués sur la petite chaîne constituée de 3 sphères ($d=12,6\text{mm}$, $g=0,5\text{mm}$). Celles-ci pourront être greffées ou non, et l'on étudiera la dissipation d'énergie introduite par le champ et par le décollement.

Les propriétés des trois sphères sous champ ne se dissocient pas fondamentalement de celles hors champ si l'on ne regarde que la force dynamique ; seule la pente initiale est légèrement supérieure sous l'effet du champ (relativement faible : 28kA/m). En revanche, l'angle de perte montre de nettes différences (Figure IV-15) : la fraction d'énergie dissipée augmente avec le champ et avec la création d'une cavité.

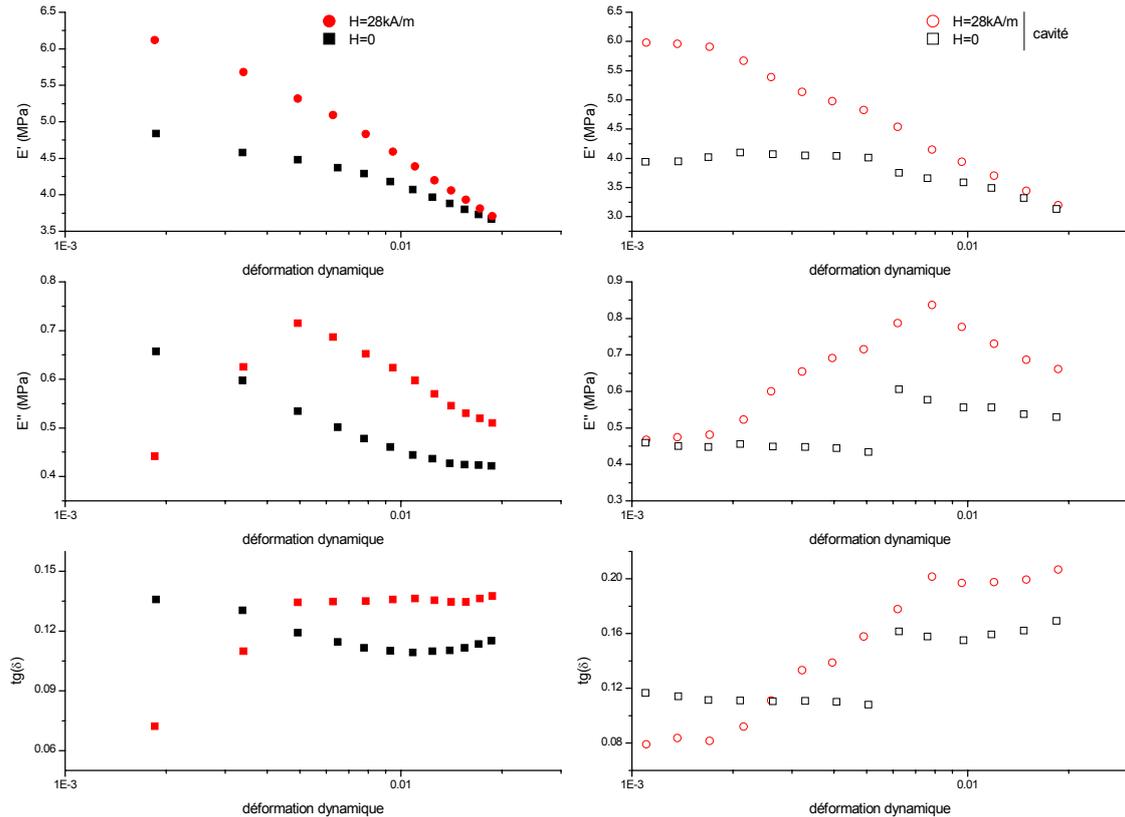


Figure IV-15 - Influence du champ et du greffage. Système à trois sphères $g/a=4\%$. A droite, en symboles creux, le système non greffé, avec cavité. A gauche, le système greffé. $N=5\text{Hz}$.

- **Sans champ, pour des sphères greffées**, l'angle de perte n'évolue pas avec la déformation.
- **Sans champ, pour des sphères non greffées** : l'angle de perte marque une brusque augmentation traduisant la création ou l'accroissement d'une cavité à la surface d'une des sphères, qui va dissiper de l'énergie tout au long de la sollicitation.
- **En présence d'un champ**, $\text{tg}(\delta)$ augmente, y compris sur le système greffé.

Sur le système décollé, la dissipation d'énergie est encore plus intense : si, au cours du cycle de compression, rien ne distingue les sphères greffées des non greffées, en extension, le plus faible module élastique de la cellule décollée tend à augmenter sa déformation pour réduire celle de la seconde cellule non décollée (pour minimiser l'énergie du système). Ce rééquilibrage des contraintes est ici exacerbé par le champ car la force magnétique de la cellule décollée (qui cherche à se déformer davantage et voit ses sphères s'éloigner davantage) chute, tandis que dans la cellule non décollée (qui va moins se déformer, grâce au déplacement « fourni » par l'autre cellule) la contribution magnétique est renforcée. En définitive, tout se passe comme si la cellule traitée était rigidifiée, tandis que la partie décollée serait davantage encore affaiblie.

Si l'on compare maintenant la variation de l'angle de perte avec et sans champ sur le système décollé, on observe un accroissement du $\text{tg}(\delta)$ du dispositif soumis à un champ à de plus faibles déformations. L'explication rejoint ce qui a été évoqué plus haut : dès l'apparition d'une petite cavité dans une des deux cellules, le module de cette dernière chute, entraînant un rapprochement des sphères de la cellule non décollée au détriment de l'autre cellule. Le champ accroît cet effet (la force

magnétique est d'autant plus intense que les sphères sont proches) et en définitive, la cavité joue un plus grand rôle sous champ à de plus faibles déformations.

Cette explication ne conduit pas à un accroissement de l'angle de perte si, toujours sous champ, toutes les sphères sont traitées. Comme en compression, les sphères sont très proches, la contribution magnétique est intense, et à l'inverse à l'extension maximale cette contrainte est plus faible, cette dissymétrie du signal faussant le calcul de l'angle de perte.

La densité d'énergie dissipée due au champ est quant à elle calculée par :

$$\Delta E_{champ} = \pi \varepsilon^2 (E''_H - E''_{H=0}) \quad (2.21)$$

Regardons plus en détail l'énergie dissipée par le champ, calculée à partir de (2.21), à la fois pour des sphères greffées et non traitées (Figure IV-16). De façon assez surprenante, l'énergie dissipée sous l'effet du champ magnétique ne varie pas notablement selon que le système soit décollé ou pas, jusqu'à $\varepsilon=1\%$; ce comportement peut être imputé aux faibles déformations, qui n'activent qu'une cavité de taille restreinte. Au-delà, la dissipation est accrue en présence d'une cavité, ce que nous allons modéliser.

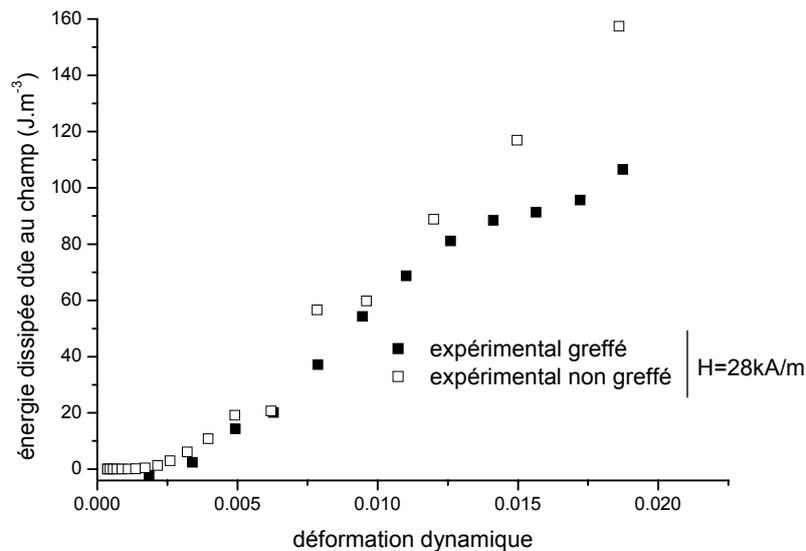


Figure IV-16 - Energie dissipée due au champ pour le système à trois sphères (greffées:■, non greffées:□)

Nous avons vu que la dissipation de deux sphères non traitées venait d'un recollement partiel des liaisons charge/matrice : la cavité ne va s'ouvrir lors du cycle extensif qu'une fois une certaine contrainte σ_c atteinte, de sorte que le chemin suivi à l'aller (entre $\varepsilon=0$ et $\varepsilon=\varepsilon_{max}$) n'est pas identique à celui menant à déformation nulle (entre $\varepsilon=\varepsilon_{max}$ et $\varepsilon=0$, la cavité se ferme sans autres ambages). Maintenant, si l'on met en place un champ magnétique, on rajoute dans chacune des cellules une force attractive, tendant à rapprocher les sphères les unes vers les autres, avec une intensité croissante avec leur rapprochement. Au départ, lorsque toutes les liaisons avec le polymère sont intactes, la force magnétique agit avec une intensité égale au sein de chacune des cellules. Puis, en poursuivant la déformation du système vers ε_{max} , la

contrainte critique de décollement est atteinte et l'on se retrouve avec deux sous-systèmes distincts : le premier est constitué par la cellule « intacte », dont le module E_{ND}^* reste inchangé. Le second comprend une cavité, résiste moins à l'élongation et présente un module $E_{d\acute{e}c}^*(\theta_{cavit\acute{e}})$ qui va décroître d'autant plus que la cavité est grande. L'équilibre des contraintes s'écrit, en présence d'un champ :

$$\left| E_{ND}^* \right| \varepsilon_{ND} + \sigma_m (g + (2a + g)\varepsilon_{ND}) = \left| E_{d\acute{e}c}^* \right| (\theta_{cavit\acute{e}}) \varepsilon_{d\acute{e}c} + \sigma_m (g + (2a + g)\varepsilon_{d\acute{e}c}) \quad (2.22)$$

où le terme σ_m désigne la contrainte magnétique pour deux sphères, dont les surfaces sont séparées par $g + (2a + g)\varepsilon_{ND}$ (ou $\varepsilon_{d\acute{e}c}$).

une relation lie le déplacement imposé d au déplacement ressenti au sein des cellules :

$$d = d_{ND} + d_{d\acute{e}c} \quad (2.23)$$

soit, en termes de déformation :

$$\varepsilon_{d\acute{e}c} = \frac{d}{2a + g} - \varepsilon_{ND} \quad (2.24)$$

La déformation égalisant les contraintes s'obtient alors en résolvant :

$$\left| E_{ND}^* \right| \varepsilon_{ND} + \sigma_m (g + (2a + g)\varepsilon_{ND}) = \left| \sigma_{d\acute{e}c}^* \left(\frac{d}{2a + g} - \varepsilon_{ND}, \theta_{cavit\acute{e}} \right) \right| + \sigma_m (g + d - (2a + g)\varepsilon_{ND}) \quad (2.25)$$

Le premier terme est la contrainte de la cellule non décollée, dont le module a été calculé par une méthode de milieu effectif en (2.11). La troisième quantité est la contrainte de la cellule décollée et dépend de la taille θ de la cavité selon la relation (2.13) ; le critère de décollement est toujours (2.15), avec un recollement en compression conduisant à un G_a de 45% de l'énergie d'adhésion initiale. Enfin, la contrainte magnétique pour ces sphères ($d=1,2\text{cm}$, perméabilité relative d'environ 250) est calculée par éléments finis (et vérifiée expérimentalement) ; son allure est la suivante (Figure IV-17) :

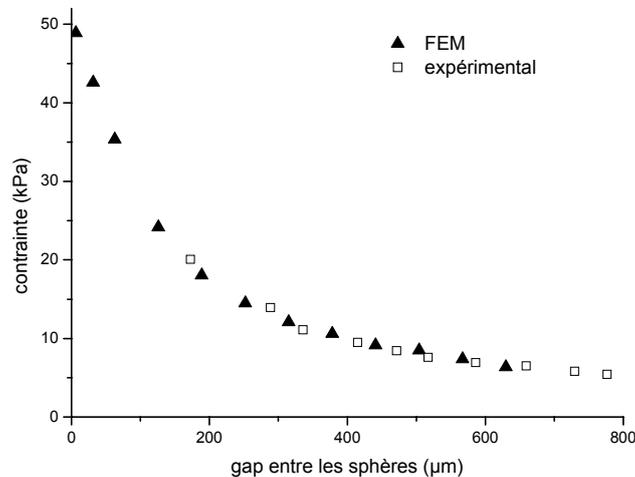


Figure IV-17 - Contrainte magnétique entre deux sphères ($d=1,2\text{cm}$), $H=28\text{kA/m}$

Une fois la cavité initiée, le champ « entre en action » et tendra à limiter l'extension de la cellule liée au détriment de la cavité qui va s'accroître davantage, en rompant de nouvelles liaisons et en dissipant de l'énergie. Le chemin de retour (entre $\varepsilon=\varepsilon_{\max}$ et $\varepsilon=0$) sera différent du trajet aller d'une part car la cavité se referme simplement (à l'aller des liaisons devaient être cassées), d'autre part car le champ ne modifiait pas la position de la sphère centrale quand elle était liée, situation où les forces magnétiques au sein des deux cellules étaient égales (entre $\varepsilon=0$ et $\varepsilon=\varepsilon_c$). Si l'on trace le déplacement de la sphère centrale pour une déformation imposée, on n'observe pas de gros changement, champ ou pas (Figure IV-18). Les simulations indiquent que le champ accroît la dissipation d'un système décollé d'environ 30%, alors que ce modèle ne prédit que 10% d'augmentation (Figure IV-19). Il semble donc y avoir un second mécanisme dissipatif déclenché par le champ. Cela peut aussi être dû à une mauvaise appréciation par l'appareillage de l'énergie dissipée mesurée : n'enregistrant pas les signaux, il ne calcule que $\text{tg}(\delta)$ et non $\int \sigma d\varepsilon$, qui serait plus approprié.

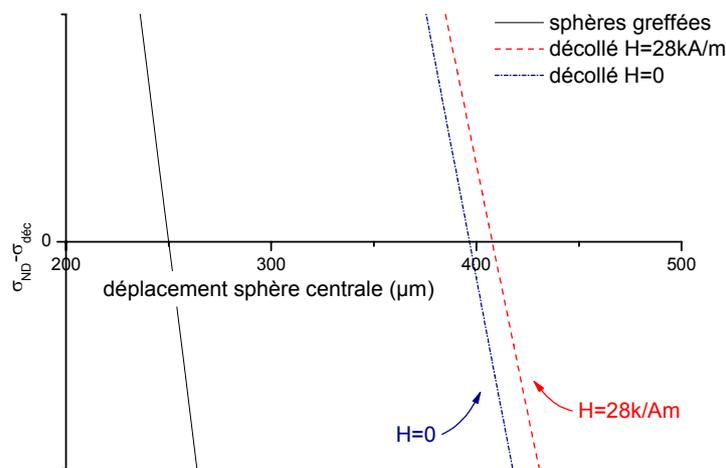


Figure IV-18 - Déplacement de la sphère centrale pour un déplacement global imposé de 500μm.

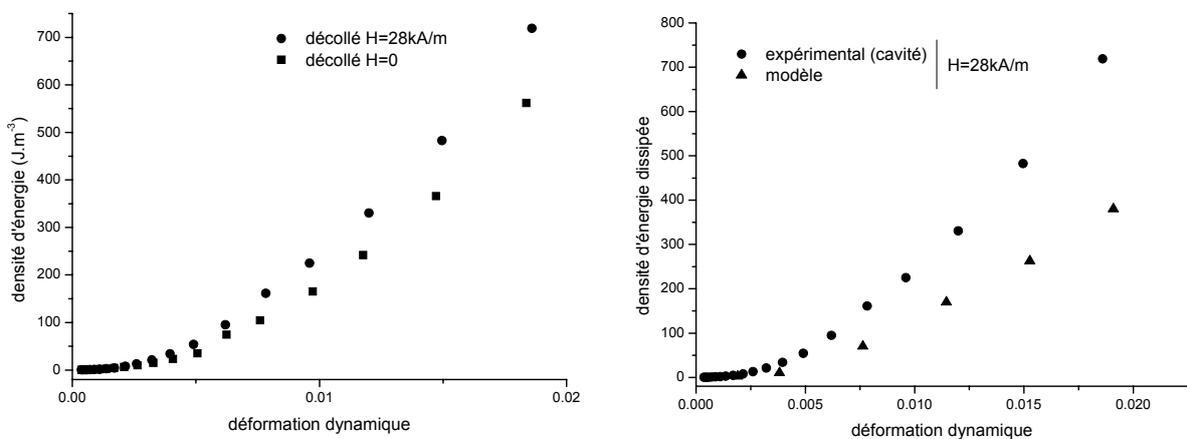


Figure IV-19 - Energie dissipée sous l'effet du champ, pour des sphères non greffées, en fonction de la déformation (macroscopique). A gauche les données expérimentales (avec et sans champ), à droite la confrontation au modèle. N=5Hz.

4. Propriétés viscoélastiques des composites structurés

Les essais dynamiques sur le système macroscopique ont esquissé quelques tendances : augmentation de la dissipation d'énergie avec le champ et le décollement, diminution du module de conservation avec la déformation. Les mêmes phénomènes sont observés sur le composite structuré dont nous cherchons à modéliser le comportement.

a) Préparation des composites

Le mode opératoire des composites analysés en viscoélasticité est identique à celui évoqué au chapitre dédié à l'analyse statique. Toutefois, si la géométrie des éprouvettes reste cylindrique, les dimensions sont différentes. La section a un diamètre porté à 20mm pour que la force dynamique mesurée soit supérieure au seuil de détection du capteur de force même aux plus faibles déformations. La hauteur est de l'échantillon a été fixée à 26mm, de sorte que la plus forte déformation dynamique accessible soit de 2%. Les normes ISO recommandent une longueur d'éprouvette trois fois supérieure au diamètre afin de minimiser les contractions transversales de celle-ci (la surface ne resterait pas constante au cours des tractions-compressions). Cependant, le facteur correctif des éprouvettes est ici de 0,93 ; les essais de traction-compression seront donc considérés comme purs.

La composition des échantillons analysés en dynamique est identique à ceux testés en sollicitations quasi-statiques. Le matériau sur lequel l'étude se focalisera est une structuration de particules de fer Prolabo 99,5%, à 10% dans une matrice RTV 1062. Une fraction volumique plus forte (30%) est atteinte en ajoutant 60% d'huile silicone à la matrice.

Tableau IV-1 - Mémo essai

	Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique	Courbe
(a)	RTV1062	Fer 99,5%	sans ou disilane	10%	Figure IV-21
(b)	RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	30%	Figure IV-22

Les essais se feront à la fréquence de 5Hz, en déformation dynamique croissante, ou en balayage de fréquence (entre 5 et 50 Hz), à $\varepsilon=1\%$. Un oscilloscope vérifie que les signaux force et déplacement restent bien sinusoïdaux.

b) Comportement à champ nul

i. Aspect historique

Les élastomères sont utilisés dans des gammes d'applications très vastes, et sont très souvent chargés pour ajuster et améliorer leurs propriétés mécaniques. Mais si les élastomères purs exhibent un comportement viscoélastique non linéaire à partir de 20% de déformation, les essais sur les systèmes chargés ont conduit à des modules de conservation et de perte chutant tout au long de la déformation, jusqu'à atteindre un plateau (noté G_∞). Ces constatations sont conformes à celles de Payne, qui a donné son nom à cet effet [7], et semblent être une constante de tous les élastomères chargés [8,9]. En effet, Payne a observé sous cisaillement une décroissance des modules dans un caoutchouc naturel chargé au noir de

carbone, résultat par la suite conforté par de très nombreuses publications, sous différentes sollicitations, échantillons et instruments. Dans cet article précurseur, Payne a constaté un comportement assez général en traçant la valeur maximale du module de perte en fonction de la diminution du module de conservation entre les faibles et les fortes amplitudes de déformation. La concordance qui a été obtenue pour différents échantillons indique une relation très étroite entre E''_{\max} et $\Delta E' = E'_0 - E'_\infty$. De plus, cet effet ne semble répondre à aucun seuil critique en termes de fraction volumique, bien qu'il soit amoindri aux petits ϕ .

Trois grandes catégories d'interprétations ont été proposées [10]:

- Modèles relatifs à la structure formée par les charges
- Modèles basés sur le décollement
- Modèles phénoménologiques

Payne lui-même a interprété cette décroissance comme la cassure dynamique du réseau formé par les inclusions, sur la base de liaisons type Van der Waals qui forment des agglomérats de différentes tailles et qui sont au sein de ces amas continuellement détruits et reformés ; le faible module aux fortes déformations (G_∞) résultant d'agglomérats détruits et n'ayant pas le temps de se reformer [11].

Preuve du rôle important joué par la microstructure, la différence $G_0 - G_\infty$ diminue lorsque la qualité de la dispersion des charges est améliorée, sans jamais atteinte zéro [12]. Une illustration de cette interprétation est donnée Figure IV-20. Les contributions dont le module ne dépend pas (ou peu) de la déformation sont le réseau formé par les molécules d'élastomère, les interactions hydrodynamiques, tandis que la décroissance de module est due aux agglomérats [13].

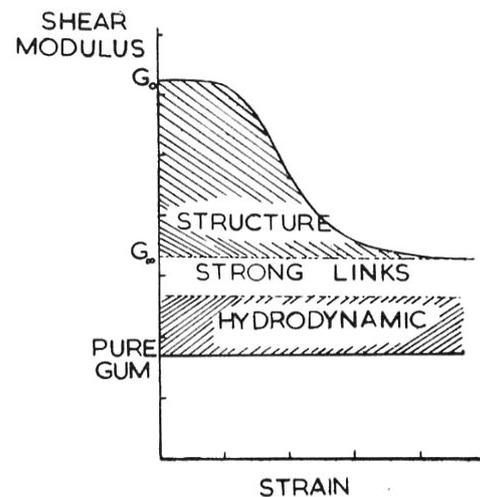


Figure IV-20 - Interprétation de la décroissance du module, d'après [7]

Une autre interprétation repose sur une certaine fraction d'élastomère qui serait emprisonnée, occultée au sein d'agglomérats et qui ne jouerait un rôle qu'aux fortes déformations (où les agglomérats seraient cassés). Drozdov a proposé une modélisation basée sur une modification des propriétés de l'élastomère lié au voisinage des charges et des réseaux formés par les charges, associé à la cassure de ce réseau en plus petits clusters disjoints [14].

D'autres auteurs voient dans l'effet Payne une conséquence de l'adhésion et de la désadhésion de l'élastomère de la surface des charges, le module de perte résultant du glissement des chaînes de polymère sur la surface des particules ; le taux de décollement étant bien sûr fonction de la déformation, on peut expliquer qualitativement la décroissance des modules avec ε (plus on étire le matériau, plus on décolle et plus les modules sont faibles). Il a d'ailleurs été montré que les paramètres dynamiques ($\tan \delta$) peuvent être modifiés par un choix judicieux des charges [15].

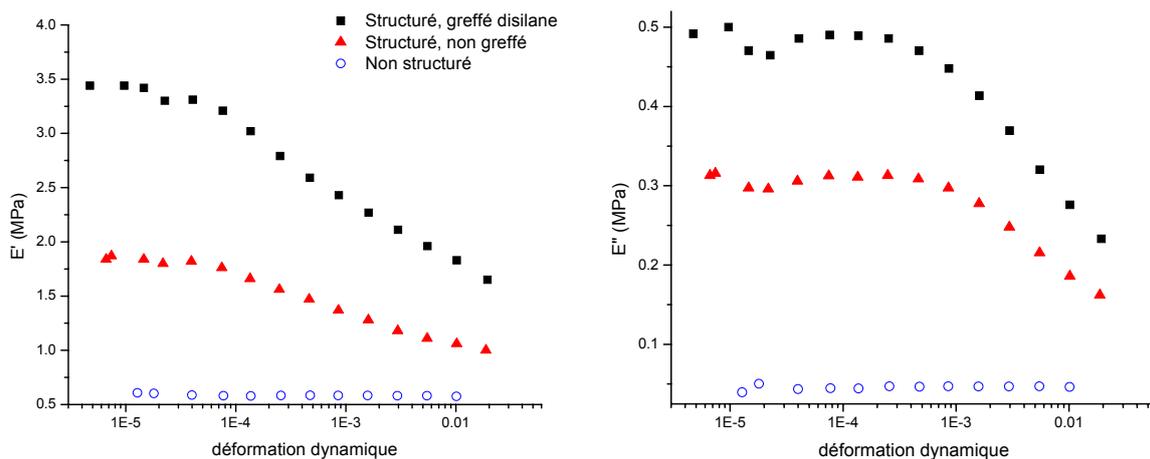
Enfin, les modèles phénoménologiques considèrent que l'effet Payne provient d'un comportement non linéaire du matériau, mais les prédictions ne répondent pas aux données expérimentales.

Pour terminer, signalons que Chazeau a montré que les modules mesurés dépendent de l'histoire de la déformation du matériau (conformément à ce que peuvent prédire les deux premières catégories de modèles). Néanmoins, un recouvrement des propriétés a été observé (de l'ordre de quelques dizaines de secondes), encore accentué par la température [10,16]. Sur nos matériaux, nous n'avons pas observé de variation des modules E'_0 et E'_∞ , quel que soit le temps séparant deux essais successifs, suggérant un recouvrement rapide des propriétés (ce qui va dans le sens de l'hypothèse du recollement partiel charge/polymère au cours des cycles compressifs).

ii. L'effet Payne du composite structuré

Des essais mécaniques réalisés en sollicitations de traction/compression, à fréquence fixe (5Hz) révèlent, sur la gamme de déformation 10^{-5} - $2 \cdot 10^{-2}$ un accroissement très intense de l'effet Payne lorsque les charges sont **structurées**, c'est-à-dire très proches les unes des autres dans une direction donnée. Sur E' , le module varie de 1,8MPa à 1MPa (Figure IV-21, charges non greffées) alors que le système **isotrope** voit ce même module chuter de 610kPa à 580kPa. Le comportement est donc très différent de celui enregistré en quasi-statique, à la fois à cause de cet effet Payne, mais aussi avec cette importante différence entre structuré et isotrope (qui apparaît en regard du matériau MR peu dissipatif) : les modules calculés au Chapitre III - III ne conduisaient qu'à des différences de 10-20% alors que le facteur varie ici d'un facteur de 3 à 2 selon l'amplitude de la déformation.

Comme dans le matériau structuré, ce sont les interactions au sein d'une même chaîne entre particules voisines qui dominent, l'hypothèse expliquant l'accroissement de l'angle de perte du composite structuré par rapport à son homologue isotrope est associée à la cassure d'agglomérats et au détachement partiel de l'élastomère des charges. Le traitement de surface des charges évoqué au Chapitre II - II va de nouveau être mis à profit à l'échelle microscopique, les essais sur les sphères ayant révélé une nette amélioration de l'adhésion grâce au greffage. Par conséquent, on s'attend à ce que la dissipation d'énergie dans le composite structuré greffé soit moindre en regard du non traité.



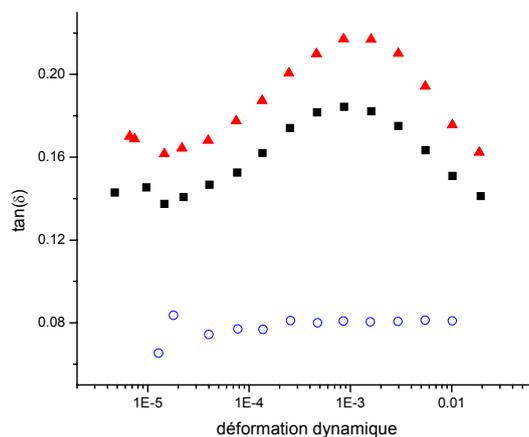


Figure IV-21 - Evolution des modules en fonction du traitement de surface des charges

Examinons plus en détail les courbes (Figure IV-21). La comparaison des composites greffés avec les non traités montre une nette augmentation du module de conservation sous l'effet du greffage. Ainsi, le module E' du composite greffé au disilane est le double de son alter ego non traité, prouvant le renforcement de l'adhésion et des décollements moindres. Toutefois, un effet Payne important reste observé et les courbes traité/non traité ont une allure similaire : le greffage n'empêche pas une certaine modification de la microstructure (cassure d'agrégats, décollement au niveau de particules mal greffées ou très proches, ou encore rupture cohésive au sein de la matrice). C'est ainsi que l'angle de perte ne diminue que de 20% sous l'effet du greffage. Rappelons que ce terme traduit le rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie élastique. Ce résultat peut être rapproché de celui observé en quasi-statique, où un fort effet Mullins était observé, avec des courbes de seconde traction de 15 à 20% plus rigides que celles des échantillons non traités.

L'angle de perte ne reste pas constant au cours de la déformation : un pic se dessine à $\varepsilon=0,1\%$. En suivant l'hypothèse du décollement, il y aurait pour cette déformation un maximum de cellules élémentaires en train de décoller. Bien sûr, le gap séparant les particules n'est pas constant ; les cellules ayant le gap le plus faible décollent en premier. Ce maximum indiquerait qu'à 0,1% de déformation, les cellules ayant le gap moyen de la distribution de gaps se décolleraient. Sur la base de chaînes parfaites, aux particules espacées du gap 0,056a (trouvé dans la modélisation quasi-statique du composite greffé, page 122), la déformation est de $\varepsilon_{\text{gap}}=3,6\%$, bien inférieure à déformation critique où l'on décolle (environ 40%). Ceci nous conduira, tout comme en quasi-statique, à définir une distribution de gaps séparant les particules, la déformation locale d'une cellule élémentaire donnée dépendant alors de la déformation macroscopique mais aussi de la taille de la cavité et de la fraction de cellules décollées.

En définitive, le greffage des particules des composites structurés augmente les modules du matériau tout en abaissant la fraction d'énergie dissipée. Mais sur cette dernière quantité le gain reste modeste : des décollements et des réorganisations de la microstructure surviennent malgré tout, même s'ils sont en moins grand nombre qu'en l'absence de traitement.

iii. Comportement aux fortes fractions volumiques

En l'absence de champ, le comportement viscoélastique du composite structuré chargé à 30% est tout à fait similaire à ses homologues à $\varphi=10\%$; l'ajout d'une forte concentration d'huile ne nuit pas à la formation et au maintien d'une bonne structuration en colonne des

particules (Figure IV-22). La fraction d'énergie dissipée est un peu plus grande ($\text{tg}(\delta)$ passe à $\varepsilon=0,1\%$ de 0,22 pour $\varphi=10\%$ à 0,26 pour $\varphi=30\%$). Enfin, E' chute de 0,7MPa entre $\varepsilon=2.10^{-5}$ et 0,02, alors qu'à $\varphi=10\%$ (dans une matrice sans huile), $\Delta E'=1,4\text{MPa}$; en diminution relative, les ratio s'inversent : à $\varphi=30\%$, $E'(\varepsilon=2.10^{-5})/E'(\varepsilon=0,02)=4,5$ contre 1,7 à $\varphi=10\%$, ce qui traduit le grand nombre de décollements/recollements se produisant au sein de ce système (ce que corrobore le $\text{tg}(\delta)$ plus élevé).

Dans l'hypothèse de chaînes parfaites, passer de $\varphi=10\%$ à $\varphi=30\%$ ne fait que réduire la distance entre chaînes voisines, l'interaction entre elles restant marginale (moins de 3%, selon des simulations FEM quasi-statiques), et l'on s'attend à ce que le mélange huile+RTV, abaissant le module de la matrice de façon conséquente, demande aux cellules d'atteindre de plus fortes déformations pour décoller. Nous voyons ici qu'il n'en n'est rien : augmenter la fraction volumique complexifie la microstructure et au vu de ces résultats, l'ajout d'huile peut favoriser les « glissements » des molécules de polymères à la surface des charge, ou encore réduire l'énergie d'adhésion du polymère sur les particules de fer (par exemple en fragilisant l'interphase si le primaire d'adhésion se lie aux molécules d'huile, qui peuvent ne pas être toutes liées chimiquement à l'élastomère).

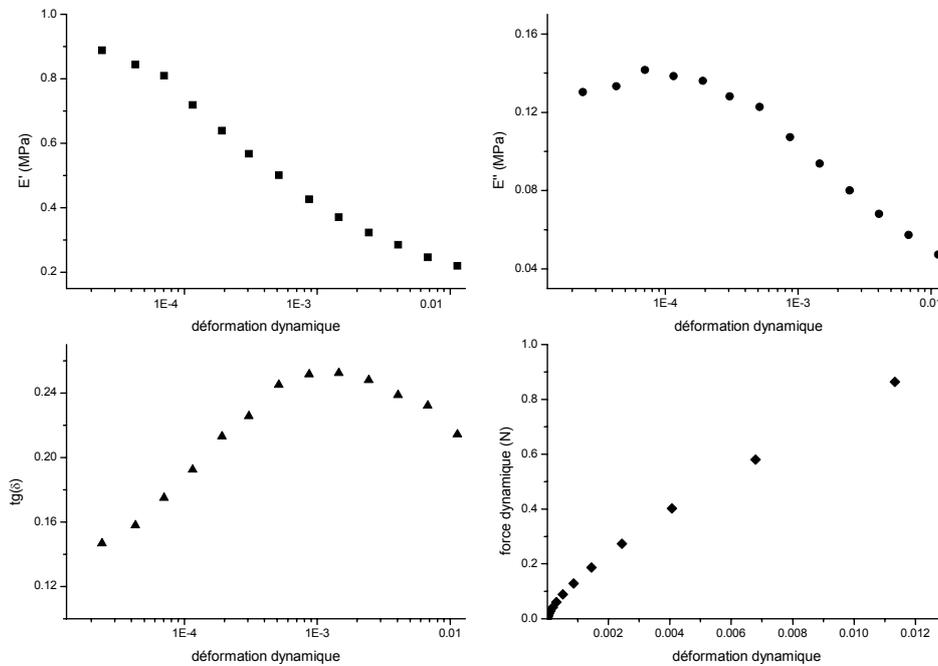


Figure IV-22 - Comportement viscoélastique d'un composite chargé à 30% (matrice RTV1062+huile)

Si ce composite semble sur le plan purement mécanique moins rigide et plus dissipatif, nous verrons qu'en magnétorhéologie, ses propriétés deviendront tout à fait intéressantes.

c) Propriétés magnétoviscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques des composites chargés ont été étudiées plus haut. Or une application majeure de ces matériaux actifs est la possibilité de moduler l'amortissement sous l'effet d'un champ magnétique externe. Le champ magnétique maximal appliqué ne dépassera pas 43kA/m : seule une petite bobine, munie d'un système de refroidissement peu encombrant, a pu être intégrée au viscoanalyseur.

Les essais ont été réalisés en traction-compression, à 5Hz, pour des déformations allant de 10^{-5} à 0,02, mais aussi en balayage en fréquence pour $\varepsilon=1\%$. Les modules de conservation, de perte ainsi que l'angle de perte ont été étudiés, à différents champs, pour des matériaux structurés, chargés à 10% et à 30%.

i. Essais en balayage de déformation

Examinons dans un premier temps le matériau structuré chargé à 10% dans une matrice RTV1062. Le champ augmente fortement la rigidité des composites structurés : le module de conservation double lorsque le champ passe de 0 à 28kA/m, triple s'il est porté à 43kA/m (Figure IV-23). Lorsque la déformation dynamique s'accroît, l'effet du champ semble s'estomper ; ce comportement s'explique si le gap entre particules est faible : les demi-périodes « compressives » amènent les sphères en quasi-contact, tout comme aux faibles déformations. En revanche, les périodes « extension » les éloignent de plus en plus et l'effet du champ se fera alors moins sentir. L'incrément de module passe ainsi de $\Delta E'_H = E'(H=43\text{kA/m}) - E'(H=0)$ valant 5,9MPa pour $\varepsilon=10^{-5}$ à seulement 550kPa pour $\varepsilon=0,1\%$!

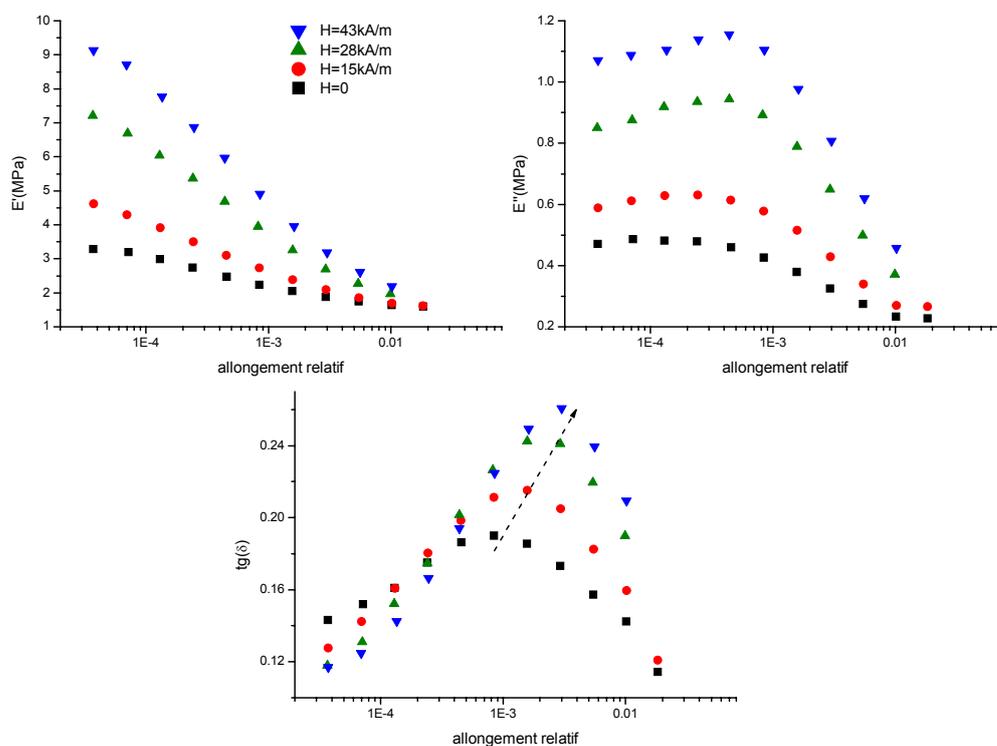


Figure IV-23 - Comportement magnétoviscoélastique d'un composite structuré greffé chargé à 10% (matrice RTV1062), N=5Hz.

Le comportement du module de perte est assez singulier : sans champ il décroît lentement lorsque les oscillations se font plus amples (avec pour ainsi dire un plateau en dessous de $\varepsilon=10^{-4}$). Mais lorsque le champ externe augmente, un pic très asymétrique se fait de plus en plus marqué à une déformation de $4 \cdot 10^{-4}$. En fait, ce matériau sous champ accentue encore l'effet Payne, qui s'explique ici intuitivement par une cassure progressive des pseudo-fibres en des entités plus courtes (le champ rigidifiant les chaînes de particules).

L'angle de perte comporte deux régimes :

- en dessous de $\varepsilon=3.10^{-4}$, plus le champ est fort, moins $tg(\delta)$ est élevé : la structure unidirectionnelle est rigidifiée par le champ, accroissant les contraintes/déformations locales et donc la dissipation du polymère (cette plage de déformation correspond à la partie croissante de E'') mais limitant les décollements et la forte dissipation qui leur est associée. Au final, la fraction d'énergie dissipée est inférieure que celle du matériau hors champ, d'autant plus que la force magnétique interparticulaire induite est intense.
- au-delà, $tg(\delta)$ devient d'autant plus grand que le champ est élevé : la déformation imposée vainc la force magnétique et casse de plus en plus de chaînes, causant davantage de décollements. Si le champ est augmenté, le maximum de $tg(\delta)$ se décale vers des ε plus grands, passant de $\varepsilon=8.10^{-4}$ ($H=0$) à 4.10^{-3} ($H=43kA/m$) : la contrainte locale nécessaire pour décoller et casser les chaînes augmente avec le champ, et donc repousse la déformation pour laquelle le réseau dissipe la fraction d'énergie maximale.

Comme le montre la Figure IV-21, le traitement de surface des charges change considérablement les modules du matériau. En quasi-statique, l'effet magnétorhéologique n'était que peu modifié par le greffage car les fortes déformations (jusqu'à 20%) causent de nombreux décollements rendant les modules d'Young, avec ou sans greffage, voisins dès la seconde traction. Ici, les faibles déformations (<1%) et les cycles de traction-compression, cassant et reformant sans cesse la microstructure, sont bien plus favorables au greffage et l'on s'attend à un comportement magnétorhéologique dépendant de l'état de surface des charges. Tout comme en quasi-statique, la contribution magnétique est isolée de la contribution élastique (plus intense sur le composite greffé) en calculant $\Delta E'_H = E'(H) - E'(H=0)$ et $\Delta E''_H$. Les conclusions que l'on peut tirer de la Figure IV-24 sont qu'effectivement le greffage limite le mouvement de la microstructure et la maintient dans une configuration favorable au champ, mais qu'au-delà de $\varepsilon=2.10^{-3}$, les décollements sont si nombreux qu'il n'est plus possible de distinguer les modules du composite greffé du non traité. De manière plus générale, $\Delta E'$ décroît avec ε car des particules (et des pseudo-fibres) de plus en plus éloignées ont une contrainte magnétique amoindrie ($\Delta E'$ passe de 6MPa à $\varepsilon=2.10^{-5}$ jusqu'à 500kPa à $\varepsilon=10^{-2}$ pour $H=43kA/m$), tandis que $\Delta E''$ augmente faiblement jusqu'à une déformation de 10^{-3} (à $H=43kA/m$, il passe de 0,6 à 0,7MPa) pour ensuite fortement chuter (à $\varepsilon=10^{-2}$, le gain dû au champ n'est plus que de 0,2MPa).

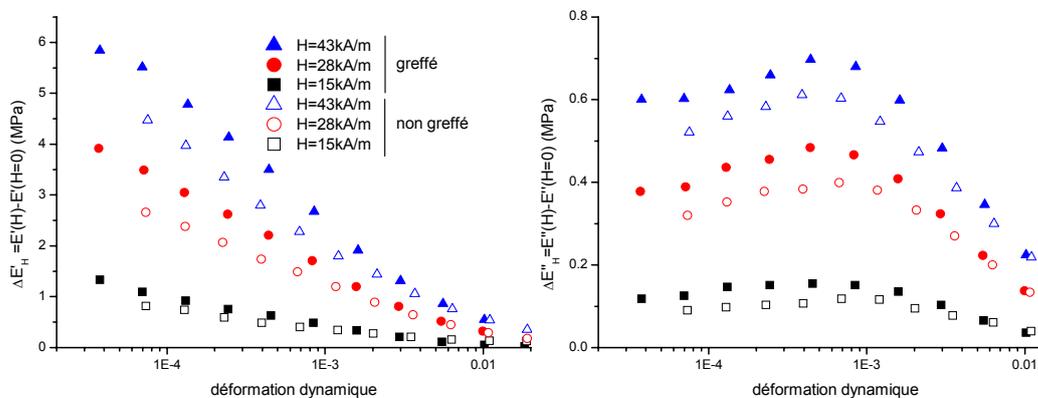


Figure IV-24 - Accroissement de E' et E'' dû au champ, avec et sans greffage. $N=5Hz$.

A $\varphi=30\%$, l'effet magnétoviscoélastique est considérablement amplifié (Figure IV-25). Alors qu'à un taux de charges de 10% passer de $H=0$ à $H=28\text{kA/m}$ multipliait par 2 la valeur de E' (à $\varepsilon=10^{-5}$), soit un incrément de module $\Delta E'_H$ de 3,2MPa, ici le module de conservation est multiplié par 11 ($\Delta E'_H=9,2\text{MPa}$), et même par 24 à 43kA/m ($\Delta E'_H=20\text{MPa}$) ! Pareillement, le module de perte est considérablement accru, car le pic à $\varepsilon=10^{-4}$ passe de $E''=0,14\text{MPa}$ ($H=0$) à $2,2\text{MPa}$ ($H=43\text{kA/m}$) ! L'effet Payne est lui aussi considérable dans la mesure où, pour un champ de 43kA/m , E' passe de 20MPa à $\varepsilon=10^{-5}$ à $0,9\text{MPa}$ pour 1% de déformation. Malgré cette forte diminution de module en présence du champ, E' reste 5 fois supérieur au module de conservation en l'absence de champ ; en termes d'incrément de module, $\Delta E'_H$ chute de 20MPa à seulement 630kPa ...

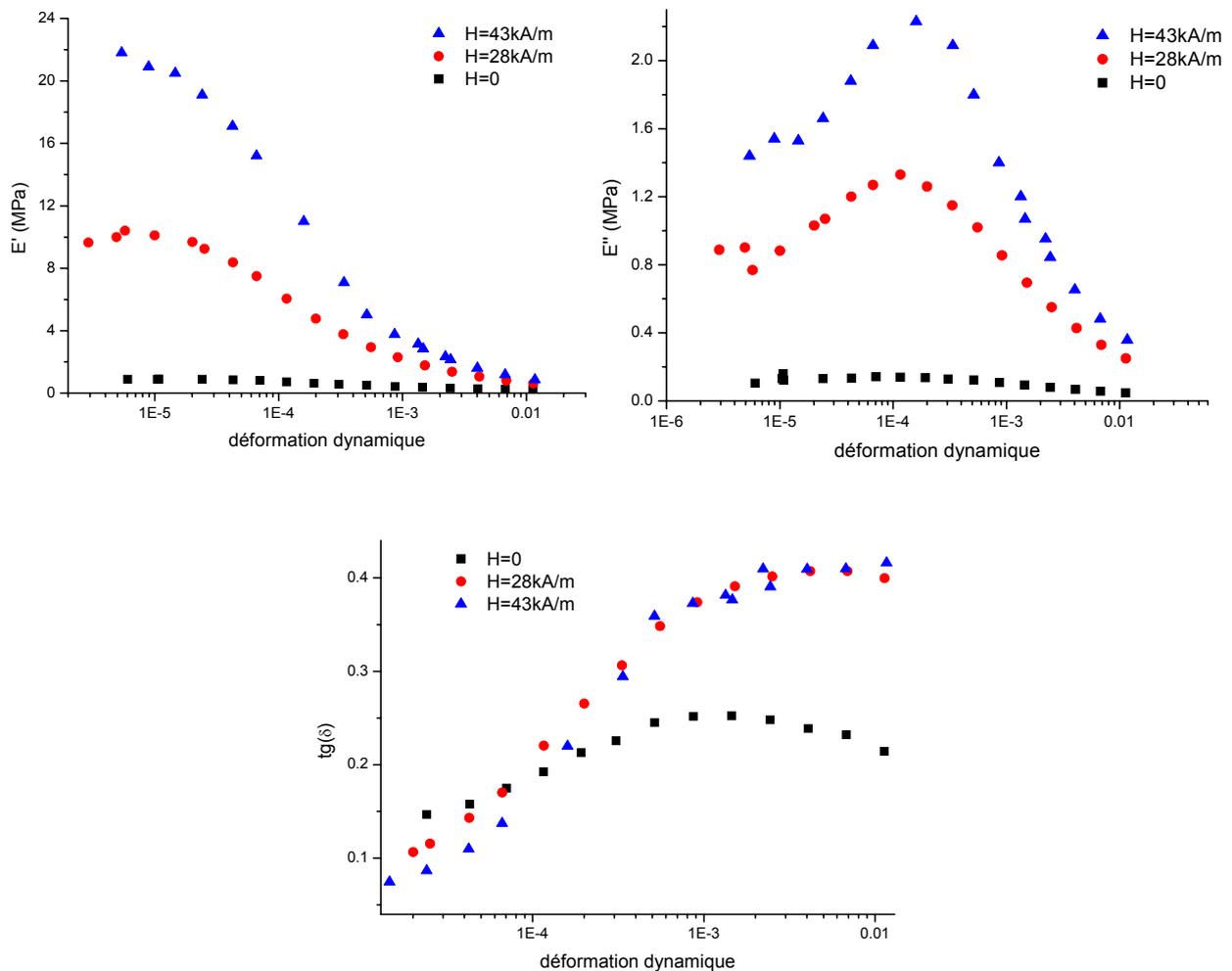


Figure IV-25 - Comportement magnétoviscoélastique du composite structuré à 30% (matrice RTV1062+huile 47V20)

Autre différence, le $\text{tg}(\delta)$ de ce dernier composite atteint un plateau valant $0,4$ à $\varepsilon=10^{-3}$ (alors que pour $\varphi=10\%$, $\text{tg}(\delta)$ atteignait au pic $0,36$), signifiant que E' et E'' varient avec la même pente. De plus, les valeurs de l'angle de perte sont globalement les mêmes, que le champ soit de 28 ou de 56kA/m : pour cette matrice élastomère+huile, le champ rigidifie effectivement les modules mais à la différence de ce qui se passait à $\varphi=10\%$, dès $\varepsilon=10^{-4}$

$E''(43\text{m})/E'(28\text{kA/m})$ et $E''(43\text{kA/m})/E''(28\text{kA/m})$ ont un rapport identique, égal à 1,7 (passer de $H=28$ à 43kA/m augmente la force magnétique d'un facteur 2,3). Un mécanisme dissipatif semble donc se rajouter ; on peut supposer qu'il y ait ici plus de glissement des chaînes de polymère le long des pseudo-fibres, très rigides en regard du module de la matrice.

Néanmoins, si ce matériau dissipe beaucoup d'énergie en regard de son module, la densité d'énergie dissipée reste plus importante dans l'échantillon chargé à 10% (Figure IV-26).

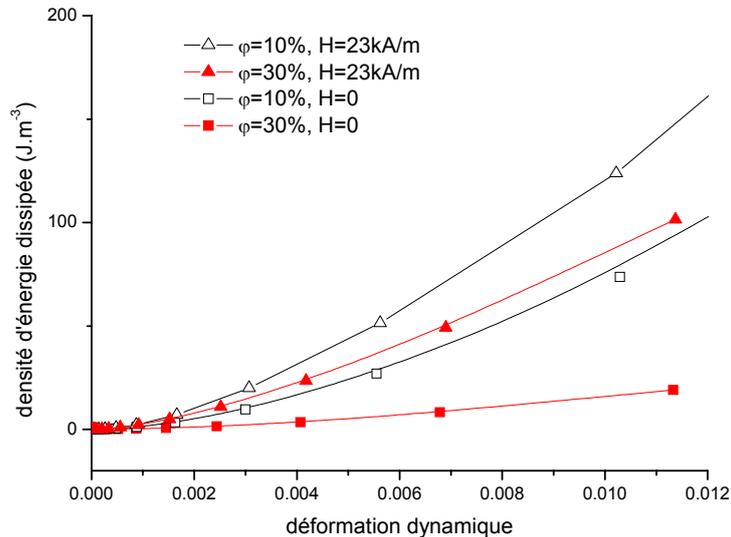


Figure IV-26 - Densité d'énergie dissipée pour des composites chargés à 10% (symboles pleins) et 30% (symboles creux), pour $H=0$ ou 28kA/m .

ii. Comportement en fréquence

Cette fois, la déformation est imposée à $\varepsilon=9\cdot 10^{-3}$, tandis que la fréquence varie de 5 à 150Hz. Le composite structuré voit ses modules augmenter avec la fréquence (Figure IV-28). Le champ, lui, n'introduit qu'un décalage en fréquence et l'accroissement de module est constant quelle que soit la fréquence (Figure IV-27). Sur un composite chargé à 10%, le module de perte, lui, augmente fortement jusqu'à 30Hz, pour alors suivre une pente plus faible, un peu à la façon du E'' de l'élastomère. En fait, entre 5 et 150Hz, les modules de conservation et de perte de l'élastomère sont multipliés respectivement par 1,4 et 2,3, ce qui correspond à l'augmentation des modules, avec ou sans champ, du composite structuré (facteur de 1,4 pour E' et 2 pour E''). Autrement dit, l'évolution en fréquence du composite est entièrement le fruit de l'élastomère, indépendamment du champ.

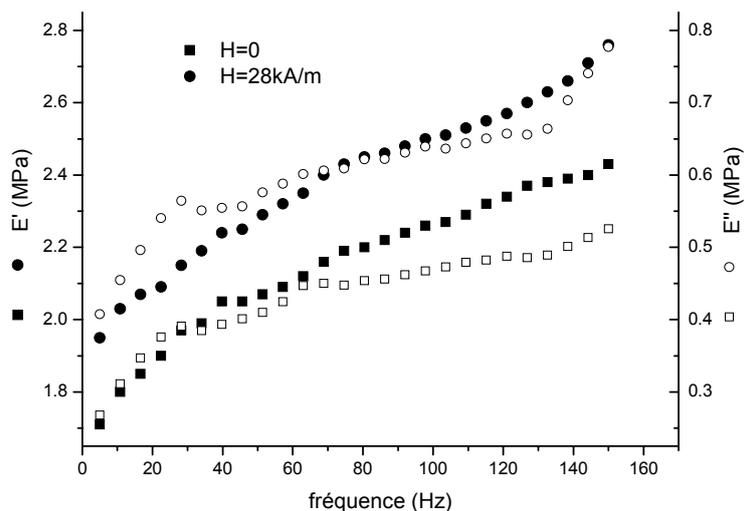


Figure IV-27 - Comportement en fréquence du composite structuré chargé à 10% (avec (ronds) et sans (carrés) champ). E' est en symboles plein, E'' en symboles évidés, $\epsilon=9.10^{-3}$.

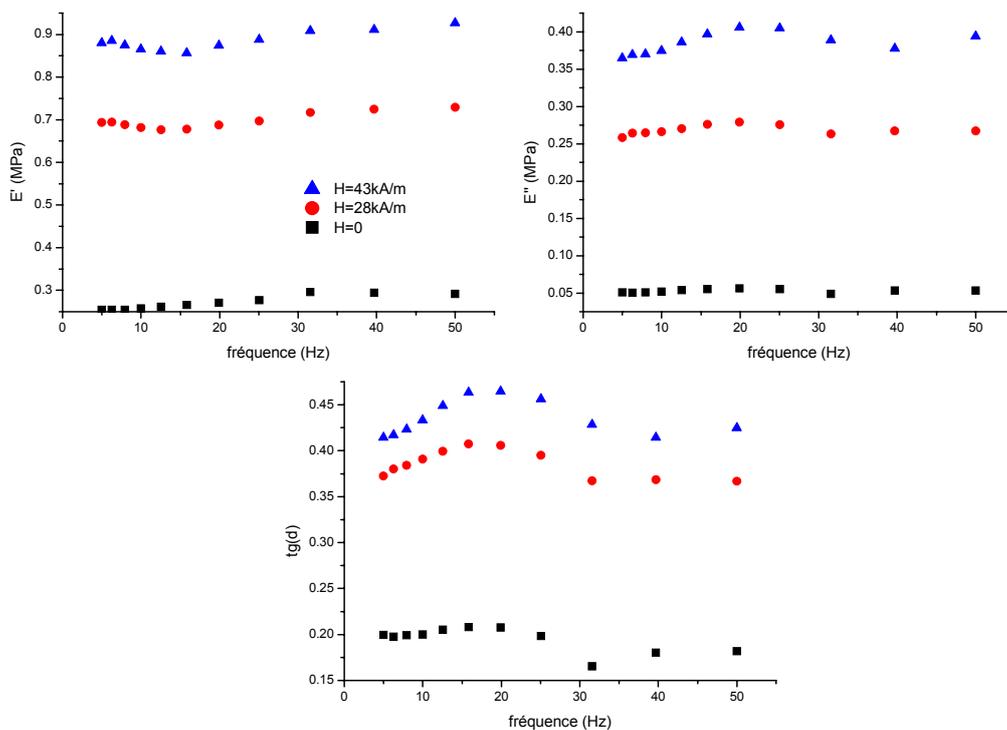


Figure IV-28 - Comportement en fréquence et en champ du composite structuré chargé à 30% (matrice RTV1062+huile)

Les mêmes remarques peuvent être tirées à propos du composite chargé à 30% (matrice RTV1062+60% d'huile silicone, cf. Figure IV-28), confirmant la portée générale du peu de sensibilité de l'interaction magnétique avec la fréquence.

iii. Conclusion

En conclusion, le champ augmente considérablement les modules de perte et de conservation (jusqu'à 20MPa pour E' pour $H=43\text{kA/m}$ et $\varphi=30\%$), mais l'effet s'estompe avec la déformation. De la même façon, le comportement magnétorhéologique est amélioré en renforçant l'adhésion charge/élastomère, ce qui n'empêche pas la microstructure de subir des décollements et autres cassures, rendant le greffage opérant essentiellement aux petites déformations ($<10^{-3}$). Enfin, l'effet du champ n'est pas affecté par la fréquence des sollicitation, les modules du matériau suivant l'évolution en fréquence de ceux de la matrice.

d) Modélisation du composite

i. Le modèle de Kraus

Un modèle analytique très simple a été proposé par Kraus en 1984 [17]. Ce modèle interprète l'effet Payne comme une cassure et une reformation continue de la microstructure (agglomérats) ; il suppose que le taux de cassure au sein du réseau de particules (agrégats) R_b est proportionnel au nombre de contacts entre particules N et à une fonction de l'amplitude de déformation f_b .

$$R_b = k_b N f_b \quad (2.26)$$

où k_b est une constante.

Le taux de reformation du réseau R_m est supposé proportionnel au nombre de contacts rompus et à une fonction de l'amplitude de déformation $f_m(\varepsilon)$

$$R_m = k_m (N_0 - N) f_m \quad (2.27)$$

où k_m est une constante et N_0 le nombre de contacts entre particules du réseau non contraint.

A l'équilibre, le taux de reformations est égal au taux de cassures ; le taux de contacts à un instant de la déformation, N , peut alors être déduit :

$$N = \frac{N_0}{1 + \left(\frac{k_b f_b}{k_m f_m} \right)} \quad (2.28)$$

Le surcroît de module élastique par rapport au module à déformation infinie (c'est-à-dire $E'(\varepsilon) - E'_\infty$), est pris proportionnel au nombre de contacts entre particules. De plus, Kraus choisit f_b comme ε^a et f_m comme ε^{-a} , où a est une constante. On en tire E' :

$$E'(\varepsilon) = E'_\infty + \frac{E'_0 - E'_\infty}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{2a}} \quad (2.29)$$

en notant E'_0 le module à déformation nulle et ε_0 une déformation caractéristique telle que

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{k_m}{k_b} \right)^{1/2a} \quad (2.30)$$

En ce qui concerne E'' , l'excès de module de perte par rapport à sa valeur à déformation infinie ($E''(\varepsilon) - E''_\infty$) est supposé venir de la dissipation d'énergie associée à la cassure et à la reformation de contacts ; cette quantité est donc proportionnelle au taux de cassure du réseau :

$$E''(\varepsilon) - E''_\infty = Ck_b N f_b \quad (2.31)$$

où C est une constante.

En notant E''_{max} le maximum atteint par E'' , cette relation se réécrit en :

$$E''(\varepsilon) = E''_\infty + \frac{2(E''_{max} - E''_\infty) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^a}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{2a}} \quad (2.32)$$

Les paramètres de ce modèle sont donc les suivants (pour E''):

- E''_∞ est le module de conservation de la matrice, renforcée par les interactions hydrodynamiques des charges et les liens forts charge-matrice.
- $\Delta E' = E'_{max} - E'_\infty$ est le module de conservation en « excès » du réseau d'agglomérats, qui va peu à peu être détruit par la déformation.
- ε_0 est une déformation caractéristique calculée depuis le rapport des constantes k_m et k_b .
- a est un paramètre empirique, qui peut être relié à la connectivité du réseau de charges agglomérées. Les valeurs de a trouvées pour les composites isotropes chargés en noir de carbone sont proches de 0,6.

Appliqué au composite structuré chargé à 10%, de bons ajustements peuvent être obtenus avec comme paramètres pour la relation (2.29) $E'_\infty = 1,6 \text{ MPa}$, $\Delta E' = E'_0 - E'_\infty = 7,4 \text{ MPa}$, $a = 0,3$ et $\varepsilon_0 = 7 \cdot 10^{-5}$, tandis que E'' (2.32) s'obtient avec $E''_\infty = 0,1 \text{ MPa}$, $\Delta E'' = E''_0 - E''_\infty = 1 \text{ MPa}$ (Figure IV-29). En suivant les hypothèses de Kraus, ces valeurs plus importantes de $\Delta E'$ et $\Delta E''$ en regard du matériau isotrope traduisent les nombreux contacts entre particules et agglomérats dans la direction de la sollicitation, autrement dit la structure colonnaire...

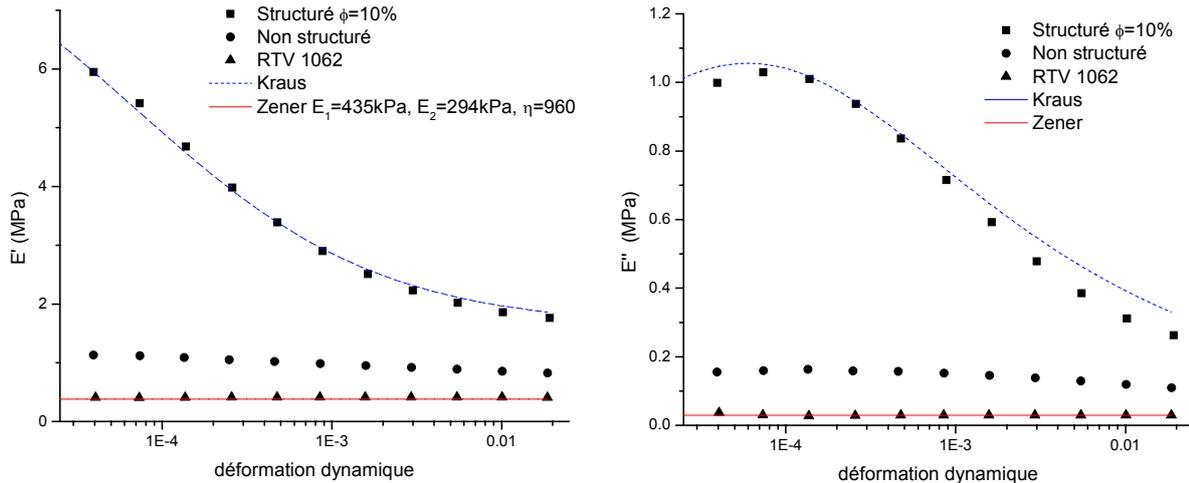


Figure IV-29 - Le modèle de Kraus appliqué au composite structuré

L'inconvénient majeur de ce modèle est que ses paramètres n'ont pas de réel sens physique et ne peuvent être mesurés ; ainsi, si la littérature reporte une valeur proche de 0,6 pour le paramètre a pour différents polymères et charges [18], l'ajustement des courbes de E' et E'' du composite structuré s'obtient pour $a=0,3$, traduisant la différence de « connectivité » entre le réseau d'une microstructure isotrope (essentiellement le fruit d'agglomérats) et celui du matériau structuré (dominé par l'organisation des charges en colonnes anisotropes)... En outre, E' et E'' ne font pas intervenir la fraction volumique ni la fréquence de sollicitation... De plus, ce concept d'agglomération/désagglomération ne différencie pas les clusters isolés (petits ϕ) et les réseaux formés aux fractions volumiques plus importantes.

Des auteurs ont essayé de donner un sens physique au modèle, en se basant sur une cassure des agglomérats en petits agrégats et sur une loi de comportement de ces mêmes agglomérats en traction [18]:

$$\frac{G'(\gamma) - E}{G_0 - E} = \frac{1}{1 + \left(\frac{K}{\omega\eta} \right)^2 \gamma^{-\frac{2C-2}{C-1}}} \quad (2.33)$$

où K est une constante prenant en compte les propriétés du matériau, la dépendance en température..., E et η sont les paramètres du modèle de Zener tandis que la connectivité au sein d'un cluster est prise en compte dans C .

ii. Modèle analytique prédictif

Les développements articulés autour du décollement ont permis l'élaboration d'un modèle analytique prédictif. En statique, des résultats satisfaisants ont été obtenus tandis qu'en dynamique aussi bien le module que l'énergie dissipée ont pu être calculés sur les systèmes macroscopiques (à 2 et 3 sphères).

Le même modèle utilisé pour le dispositif à trois sphères va être appliqué au composite, avec deux modifications :

- Une distribution est introduite pour les gaps afin de permettre un décollement dès les plus faibles déformations, en suivant un profil gaussien. Nous prendrons pour celle-ci les mêmes paramètres que ceux obtenus en statique (décollement dans le composite, page 190). La distribution a donc comme gap moyen $g_0=0,038a$ et comme écart-type $\sigma=2,6g_0$. Il est à noter qu'en l'absence de décollement, le choix ou non d'une distribution de gap ne modifie que très peu le module calculé du matériau.
- Après avoir calculé à partir de (2.11) et de (2.13) respectivement les modules des cellules non décollées et décollées, pour chacun des gaps, on rajoute autour de ce système à deux particules un anneau d'élastomère, dont l'épaisseur L fixe la fraction volumique en charges via (1.83).

Pour passer de la relation contrainte/déformation d'une cellule élémentaire à celle du composite, nous supposons que toutes les chaînes agissent de la même manière et qu'elles n'interagissent pas entre elles. Les cellules élémentaires sont « empilées » pour réaliser une chaîne représentative de l'état du matériau. Des déformations croissantes sont appliquées, en calculant à chaque étape la configuration d'équilibre (relaxation) et en regardant pour chacune des cellules comment varie l'angle de la cavité (s'il y a lieu d'être).

Rappelons que l'appareillage mesure le déplacement et la force dynamique à partir de l'amplitude des signaux (indépendamment de leur dissymétrie), après quelques oscillations d'équilibrage (une fois que le composite ne voit plus ses modules évoluer d'une période à l'autre). Les données importantes sont donc l'amplitude de la déformation dynamique, la contrainte locale (pour calculer l'angle de la cavité) et l'énergie dissipée (pour valider le modèle).

Tout comme dans le processus développé pour le cas quasi-statique, deux types de cellules sont considérés :

- Les cellules dont la contrainte locale est inférieure à la contrainte critique ne sont pas décollées, la relation contrainte-déformation $\sigma(\varepsilon_{\text{cell}})$ pour la $i^{\text{ème}}$ cellule est :

$$\left| \sigma_{\text{cell } i}^* \right| = \frac{\left| E_{\text{effectif}}^* \right| \varepsilon_{\text{cell } i} a^2 + \left| E_m^* \right| \varepsilon_{\text{cell } i} \left[(a+L)^2 - a^2 \right]}{(a+L)^2} \quad (2.34)$$

tandis que l'angle de perte reste inchangé. Le module $\left| E_{\text{effectif}}^* \right|$ est donné pour les gaps petits devant le rayon a par (2.11) et L calculé en fonction de ϕ grâce à (1.83).

- Les cellules dont la contrainte locale est supérieure à la contrainte critique sont décollées. L'expression de leur contrainte dynamique est similaire à l'expression (2.34), en remplaçant le premier terme par la relation contrainte/déformation d'un système à deux sphères avec une cavité (2.13) pour prendre en compte le décollement.

Comme nous l'avons fait pour le modèle à deux sphères (et le composite en quasi-statique), la contrainte locale est calculée au sein de chacune des cellules et comparée au critère de décollement de Gent/Griffith pour calculer l'évolution de l'angle décollé au sein de chacune des cellules.

Les mêmes paramètres que ceux calculés pour les deux sphères seront repris, à savoir une énergie d'adhésion initiale de 18J/m^2 , et, suite à un recollement en phase compressive de la cellule, un G_a égal à 45% de cette énergie initiale. Pour les

nouvelles cellules décollées, on partira dans (2.35) d'un défaut précurseur $\theta_i=1^\circ$ initiant la cavité (identique au θ_i utilisé pour le décollement en quasi-statique).

La dissipation d'énergie a deux contributions : une première venant des sphères se décollant (énergie dissipée par le polymère et le petit décollement), et augmentant avec la déformation, et une seconde venant de l'anneau d'élastomère pour lequel l'angle de perte reste constant (énergie dissipée par le polymère) :

$$\Delta E = \frac{1}{(a+L)^2} \left(\left(\pi \frac{|E_{2sphères_déc}^*|}{\sqrt{1 + \frac{1}{tg(\delta)_{RTV}^2}}} \varepsilon^2 + \int |\sigma_{2sphères_décollées}^*(\theta_{cavité})| d\varepsilon \right) a^2 + \left((a+L)^2 - a^2 \right) \pi \frac{|E_{anneau_RTV}^*|}{\sqrt{1 + \frac{1}{tg(\delta)_{RTV}^2}}} \varepsilon^2 \right) \quad (2.35)$$

en définissant le terme $|E_{2sphères_déc}^*|$ comme le module des deux sphères décollées, rapport de (2.13) par $\varepsilon_{cell,i}$.

Le processus de calcul de la relation $\sigma(\varepsilon)$ du composite, avec ses cellules décollant progressivement, est présenté plus en détail en annexe 7, page 244.

A chaque étape de la déformation macroscopique, le système est équilibré en recherchant la déformation locale de chacune des cellules via :

$$\sigma_{cell,0}(\varepsilon_{cell,0}) = \sigma_{cell,1}(\varepsilon_{cell,1}) = \dots = \sigma_{cell,N}(\varepsilon_{cell,N}) \quad (2.36)$$

avec la condition de déplacement imposé :

$$\varepsilon_{macro} = \frac{d_{macro}}{H_{macro}} \quad (2.37)$$

$$\underbrace{\varepsilon_1 H_{cell,1}}_{d_1} + \underbrace{\varepsilon_2 H_{cell,2}}_{d_2} + \dots + \underbrace{\varepsilon_N H_{cell,N}}_{d_N} = \underbrace{\varepsilon_{macro} H_{macro}}_{d_{macro}} \quad (2.38)$$

On aboutit ainsi à un bon accord avec le comportement viscoélastique d'un composite structuré non greffé (Figure IV-30). L'énergie dissipée reste sous-estimée, le modèle ne prenant pas en compte les agrégats au sein de la structure colonnaire, qui vont se casser et se reformer continûment au sein même des chaînes... De la même façon, la prédiction de la force dynamique n'est plus satisfaisante au-delà de $\varepsilon=1,5\%$, ce modèle basé sur des chaînes parfaites conduisant à un décollement de la plupart des cellules.

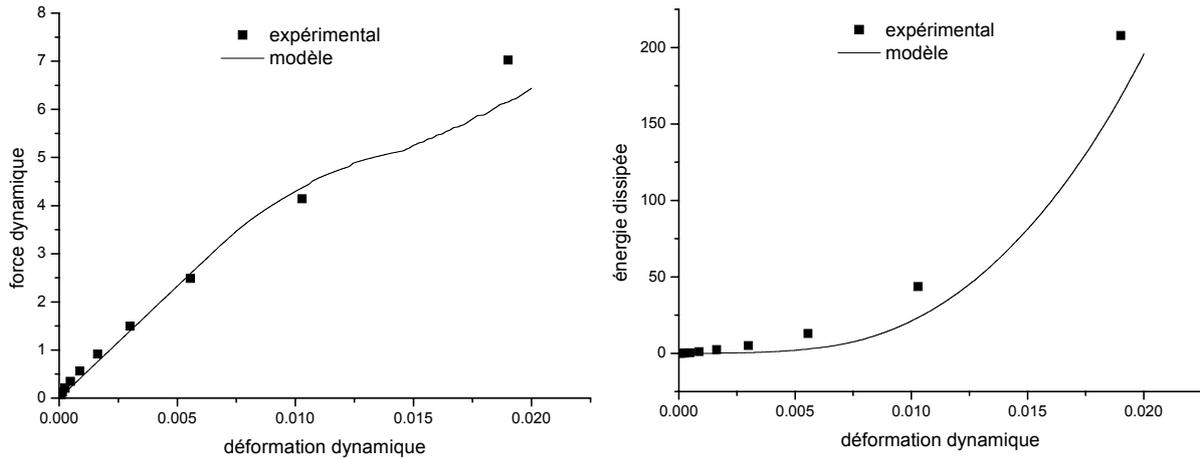


Figure IV-30 - Force et densité d'énergie prédits par le modèle (N=5Hz, composite chargé à $\phi=10\%$).

En ce qui concerne le comportement en fréquence, le composite structuré voit ses modules fortement croître (Figure IV-31), augmentation issue du comportement de l'élastomère (cf. paragraphe 4ii page 221). Là encore, la force dynamique est correctement prédite (Figure IV-32), et la dissipation sous-estimée, l'allure des courbes expérimentales et théoriques suivant toutefois la même tendance (Figure IV-33).

La prédiction magnétorhéologique suit la même démarche que pour les trois sphères, à savoir que la contrainte locale de chacune des cellules a une contribution élastique et magnétique, cette dernière dépendant de la distance (gap) séparant deux particules ; pour plus de précision, cette interaction magnétique est calculée par éléments finis. L'accord n'est pas meilleur que ce celui obtenu sur 3 sphères, en dépit d'une contrainte magnétique plus intense (le rapport g/a est ici plus petit), cf. Figure IV-34.

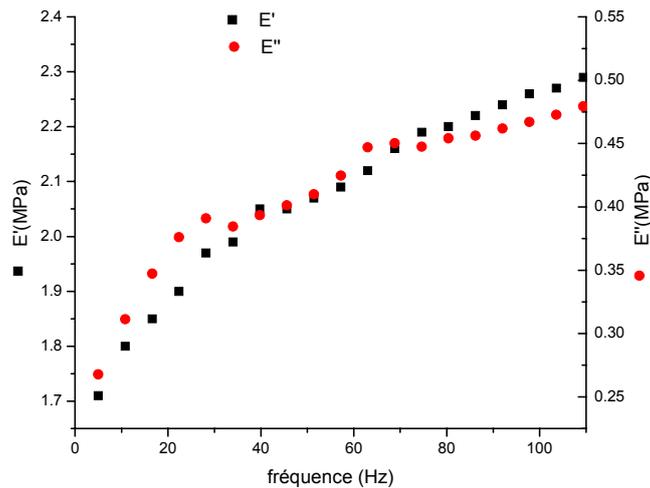


Figure IV-31 - Comportement en fréquence du composite structuré ($\phi=10\%$)

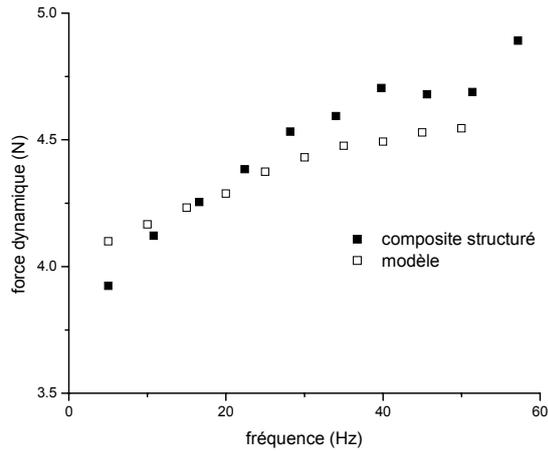


Figure IV-32 - Evolution de la force mesurée et calculée en fonction de la fréquence

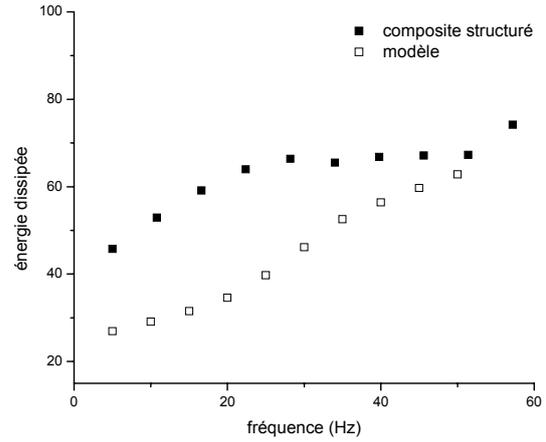


Figure IV-33 - Energie dissipée en fonction de la fréquence

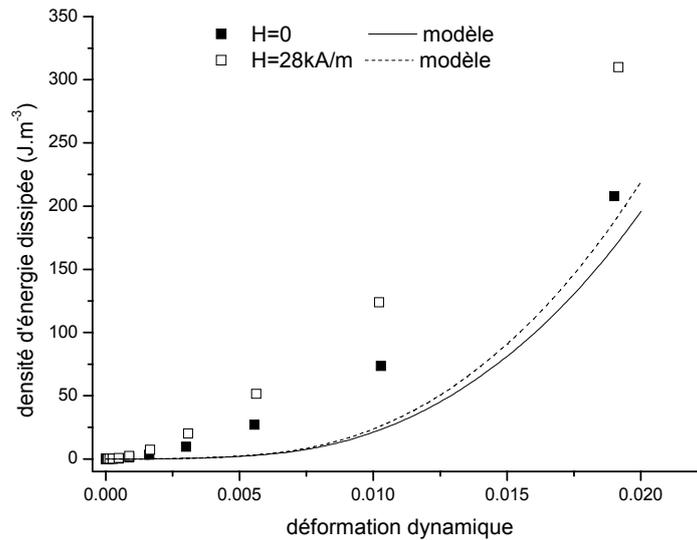


Figure IV-34 - Energie dissipée en présence d'un champ, N=5Hz

Un modèle analytique viscoélastique prédisant le comportement du composite structuré a été élaboré. Reposant sur des chaînes parfaites et un décollement progressif de l'élastomère des charges, la contrainte et l'énergie dissipée ont pu être modélisées. Néanmoins, l'accord est peu satisfaisant en termes de dissipation d'énergie en présence d'un champ. Si l'obtention expérimentale de l'énergie dissipée par l'angle de perte est loin d'être idéale sur les matériaux soumis à un champ (le signal force étant très dissymétrique), la prédiction de cette énergie est rendue difficile par la complexité de la microstructure (chaînes relativement courtes, microstructure colonnaire), modifiant fortement la réponse au champ (comme l'ont montré les mesures de magnétostriction et de contrainte initiale), et ici le modèle n'introduit aucun paramètre supplémentaire –nécessairement arbitraire– pour tenir compte de la réponse complexe de la microstructure au champ (organisation en colonne...)

5. Cisaillement annulaire

Nous allons à présent clore ce chapitre par une évaluation expérimentale de l'effet des chaînes adjacentes via des cisaillements annulaires.

Les configurations d'essai les plus favorables en magnétorhéologie sont une traction dans la direction des chaînes (et du champ), et un cisaillement normal à la direction de ces dernières. Il va s'agir ici d'étudier l'influence des chaînes adjacentes sous champ par l'intermédiaire d'un cisaillement annulaire dans la direction des chaînes.

Ce type de cisaillement consiste à contraindre le composite par un petit piston au centre et par un cylindre en dural à l'extérieur. Les chaînes sont formées parallèlement au piston et cisailées par le déplacement de ce dernier (Figure IV-35).

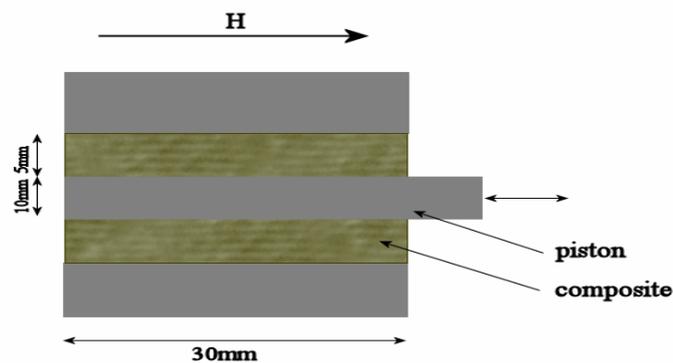


Figure IV-35 - Géométrie de l'éprouvette

L'analyse qui sera développée est analogue à celle abordée en statique (chapitre 3-III.3, page 112) et s'appuie sur les composites chargés présentés Tableau IV-2. L'adhésion au piston et à l'anneau de métal est assurée par un greffage des pièces susdites.

Tableau IV-2 - Mémo essai

Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique	Courbe
RTV1062	Fer 99,5%	sans	10%	Figure IV-36
RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	10%	Figure IV-37
RTV1062+60%huile	Fer 99,5%	sans	30%	Figure IV-37

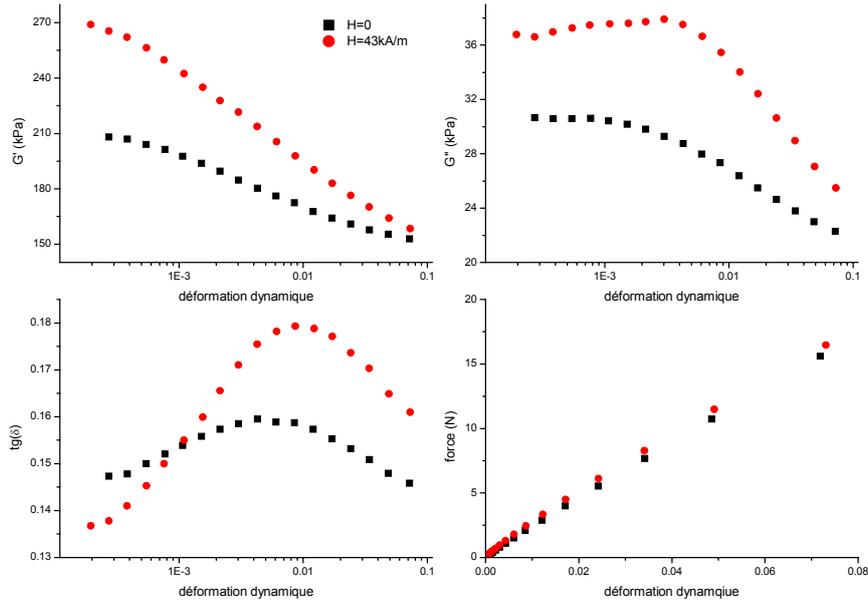


Figure IV-36 – Cisaillement annulaire avec et sans champ ($\varphi=10\%$, matrice RTV1062)

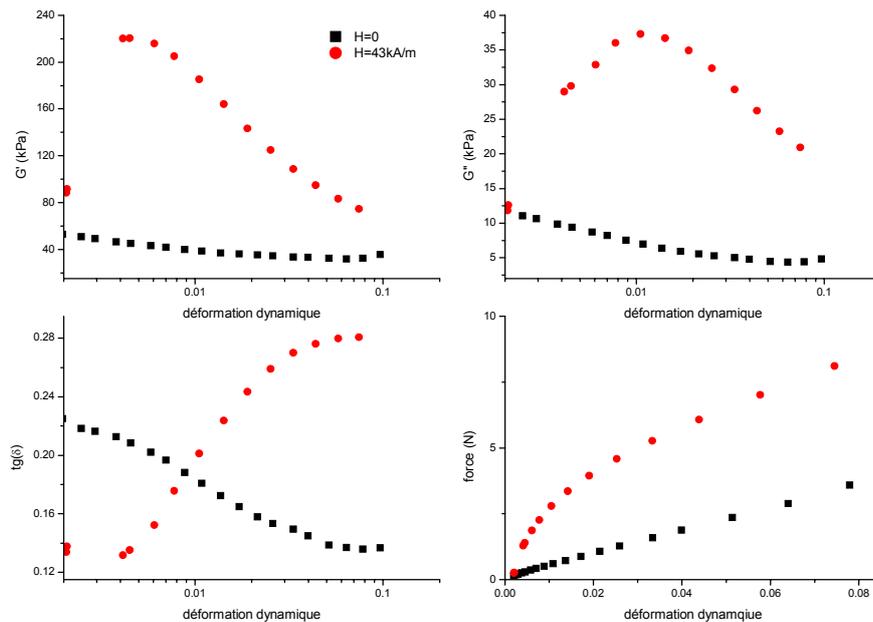


Figure IV-37 – Différence de comportement sous champ ($\varphi=30\%$, matrice RTV1062+huile)

A l'image des résultats d'essais quasi-statiques, un fort effet magnétorhéologique est observé sur le matériau chargé à 30%, signe d'une interaction entre chaînes. Il est à noter qu'à $\varphi=10\%$, dans une matrice RTV1062, le champ modifie peu la force dynamique et joue essentiellement sur l'angle de perte...

Tout comme pour les sollicitations uniaxiales, un effet Payne prononcé est observé. A $\varphi=10\%$, dans la matrice RTV1062 (Figure IV-36), lorsque γ passe de 10^{-3} à 10^{-1} , G' chute de 200kPa à 150 (sans champ), et à $\varphi=30\%$, il passe de 50 à 31kPa. En comparaison, E' chutait respectivement de 0,5 et 0,3MPa (cf. Figure IV-21 et Figure IV-22). Cela signifie que même en l'absence de champ, sur une géométrie déformant peu les chaînes, la microstructure se

réorganise. De plus, la diminution relative de G' pour le composite chargé à 30% est un peu plus intense que pour le matériau constitué de 10% de fer dans la matrice RTV1062 ; or l'adjonction d'huile diminue fortement les contraintes locales et nécessite de plus fortes déformations pour accéder aux contraintes critiques ; on s'attendrait donc à un effet Payne amoindri. Il semble donc qu'à $\phi=30\%$, les chaînes sont moins bien formées, avec des défauts liant entre elles les chaînes voisines...

En présence d'un champ, la réponse des deux systèmes ($\phi=10\%/30\%$) devient très différente, à commencer par la force enregistrée : peu affectée par le champ à $\phi=10\%$ mais exhibant une bien plus forte pente à $\phi=30\%$. Parallèlement, l'effet Payne s'accroît énormément pour ce dernier composite avec un $\Delta G'(H=43\text{kA/m})$ de 150kPa (sur la gamme $\gamma=10^{-3}$ à 10^{-1}) contre 90kPa à $\phi=10\%$. Toutes ces données traduisent qu'à une fraction volumique de 30%, le champ rigidifie certes les pseudo-fibres, mais agit aussi sur les défauts liant les chaînes voisines entre elles (Figure IV-38). Ces défauts peuvent être des agrégats, de mauvais alignements de chaînes, des colonnes de particules très proches... Toutes ces imperfections contribuaient peu à l'effet Payne en l'absence de champ, ce qui explique la diminution relative de G' assez proche entre les deux composites. Par contre, le champ magnétique « active » tous ces petits défauts, qui contribuent alors à l'interaction entre chaînes voisines et durant les sollicitations, on observera autant de décollements supplémentaires, qui se traduisent au niveau microscopique par la chute accentuée de G' et G'' .

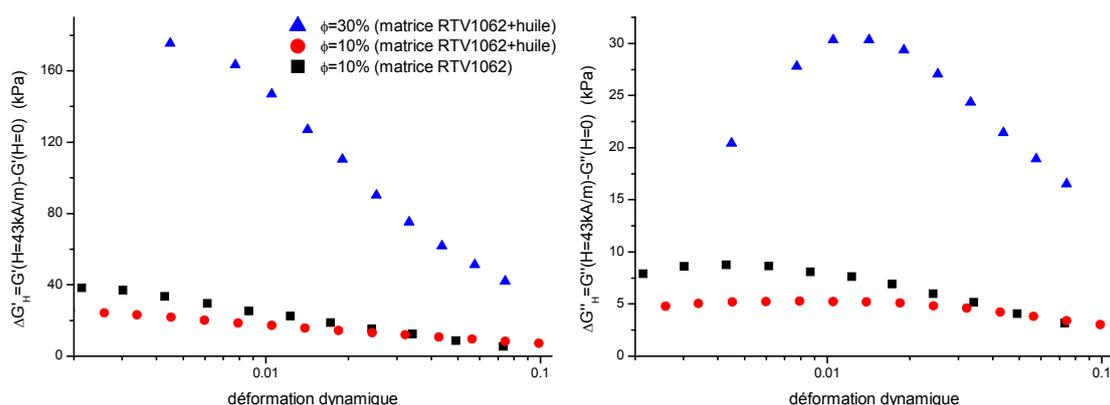


Figure IV-38 - Accroissement de module dû au champ ($\phi=10\%$ et 30% , matrice RTV1062 ou RTV1062+huile). Tout comme en quasi-statique, une fraction volumique de 10% est peu sensible au champ (les chaînes sont bien espacées et sont peu interconnectées), tandis qu'à 30% les défauts sont plus nombreux et activés par le champ.

Bien entendu, tous ces défauts restent en nombre restreint par rapport à l'organisation anisotrope des particules : la plus forte contribution du champ magnétique à $\phi=30\%$ est de $G'_H=174\text{kPa}$ en cisaillement annulaire contre plus de 20MPa en traction-compression, et à $\phi=10\%$, il y a plus de deux ordres de grandeur entre le G'_H en cisaillement annulaire (60kPa) et celui sous sollicitation en traction-compression (7MPa) !

6. Conclusion

L'analyse du matériau composite structuré sous sollicitations dynamiques a mis en évidence une dissipation d'énergie accrue par rapport au système statique. Parallèlement, ce

type de matériau présente, même aux fractions volumiques modestes (10%) un effet Payne très prononcé. Les résultats parlent d'eux-mêmes : à $\phi=30\%$, le module de conservation passe de 900 à 200kPa (pour ε allant de 2.10^{-5} à 2.10^{-2}) ; tandis que la présence d'un champ magnétique rigidifie considérablement le matériau structuré, l'effet Payne est encore renforcé, puisque E' passe cette fois de 22 à 0,8MPa ($H=43\text{kA/m}$). L'hypothèse avancée pour ce processus est une évolution de la microstructure ayant pour origine le décollement progressif de l'élastomère des charges ; le mouvement des cavités, s'ouvrant et se fermant sans cesse, va être à l'origine de la dissipation d'énergie introduite dans le système. La démarche tant expérimentale que théorique est similaire à celle suivie en quasi-statique, à savoir considérer dans un premier temps un système macroscopique idéal (avec traitement de surface des sphères ou pas), modéliser, puis appliquer au composite.

Le modèle analytique est dérivé du cas quasi-statique ; il prend en compte le décollement et prédit la dissipation d'énergie à partir de la création de cavité et de la réouverture de celles existante (suite à des recollements ayant lieu en phase compressive). Enfin, le modèle a été étendu et le comportement viscoélastique du composite structuré a été prédit en suivant une approche macro/micro.

Le point en suspens reste la prédiction de l'effet du champ sur l'énergie dissipée, que le modèle actuel sous-estime.

Références

- [1] SULLIVAN J., DEMERY V., “The nonlinear viscoelastic behaviour of a carbon-black-filled elastomer”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20 (1982) 2083-2101
- [2] LIANG J., LI R., TJONG S., “Effect of glass bead content and surface treatment on viscoelasticity of filled polypropylene/elastomer hybrid composites”, *Polymer International*, 48 (1999) 1068-1072
- [3] DEMCHUK S., KUZ’MIN V., “Viscoelastic properties of magnetorheological elastomers in the regime of dynamic deformations”, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 75, 2 (2002) 396-400
- [4] ZHOU G., “Shear properties of a magnetorheological elastomer”, *Smart Materials and Structures*, 12 (2003) 139-146
- [5] ZHOU G., LI J., “Dynamic behaviour of a magnetorheological elastomer under uniaxial deformation: I. Experiment”, *Smart Materials and Structures*, 12 (2003) 859-872
- [6] CHRISTENSEN R.M., “Viscoelastic properties of heterogeneous media”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 17, 1 (1969) 23-42
- [7] PAYNE A., “The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates”, *Journal of Applied Polymer Science*, 6, 21 (1962) 368-372
- [8] BROWN J., STERNSTEIN S., YANYO L., “A composite model for filled elastomer nonlinear dynamic viscoelasticity”, *Proceedings of the 4th Conference on Deformation and Fracture of Composites* (1997) 49-52, London
- [9] HEINRICH G., KLUPPEL M., VILGIS A., “Reinforcement of elastomers”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 195-203
- [10] CHAZEAU L., BROWN J., YANYO L., STERNSTEIN S., “Modulus recovery kinetics and other insights into the Payne effect for filled elastomers”, *Polymer Composites*, 21, 2 (2000) 202-222
- [11] PAYNE A., “Dynamic properties of heat-treated butyl vulcanizates”, *Journal of Applied Polymer Science*, 7 (1963) 873
- [12] PAYNE A., “Effect of dispersion on the dynamic properties of filled-loaded rubbers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 9 (1965) 2273-2284
- [13] VIEWEG S., UNGER R., HEINRICH G., DONTH E., “Comparison of dynamic shear properties of styrene-butadiene vulcanizates filled with carbon-black or polymeric fillers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 73 (1999) 495-503

[14] DROZDOV A., DORFMANN A., “The Payne effect for particle-reinforced elastomers”, *Polymer Engineering and Science*, 42, 3 (2002) 591-604

[15] DUTTA N., TRIPATHY D., “Effect of types of fillers on the molecular relaxation characteristics, dynamic mechanical, and physical properties on rubber vulcanizates”, *Journal of Applied Polymer Science*, 44 (1992) 1635-1648

[16] GINIC-MARKOVIC M., DUTTA N., DIMOPOULOS M., CHOUDHURY N., MATISONS J., “Viscoelastic behaviour of filled, and unfilled, EPDM elastomer”, *Thermochimica Acta*, 357-358 (2000) 211-216

[17] ULMER J., “Strain dependance of dynamic mechanical properties of carbon-black filled rubber compounds”, *Rubber Chemistry & Technology*, 69 (1996) 15-47

[18] HUBERT G., VILGIS T., HEINRICH G., “Universal properties in the dynamical deformation of filled rubbers”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8 (1996) L409-412

7. Annexe – Prédiction de la contrainte du composite structuré ayant des cellules décollées

L'objectif est ici de modéliser le comportement du composite structuré aux charges non greffées, tenant compte de la création et de l'extension de décollements charge/matrice au sein du matériau.

Le composite structuré est constitué de chaînes, supposées parfaitement unidirectionnelles, de la même longueur que celle de l'échantillon. De ce fait, le matériau peut être modélisé sur la base de cellules élémentaires cylindriques (ici au nombre de 100, pour avoir une solution précise et un temps de calcul acceptable), comportant deux demi sphères noyées dans de l'élastomère. Les étapes de la modélisation sont les suivantes :

a) Paramètres du modèle

Le modèle de composite se décollant fait appel à divers paramètres, définissant le comportement du composite :

- Au niveau des chaînes : considérées comme longues et sans défaut, elles sont séparées par une distribution gaussienne de gaps, centrée en $g_0=0,038a$ et avec un écart-type $\sigma=2,6g_0$. Ces deux valeurs, caractéristiques de l'état des chaînes, sont prises à l'identique de celles utilisée pour modéliser l'effet Mullins en quasi-statique (page 190). Cette distribution permet des décollements dès les plus faibles déformations.
- Au niveau des particules se décollant: le critère utilisé étant celui de Gent/Griffith, les deux paramètres sont l'énergie d'adhésion charge/matrice G_a , et la taille du défaut précurseur θ_i . Ces deux valeurs ont été fixées grâce au système à deux sphères non traitées : l'énergie d'adhésion G_a vaut initialement 18J/m^2 (cf essais d'arrachements p. 83), sachant que lors des cycles compressif les cavités se reforment et l'élastomère se lie à nouveau aux charges à hauteur de 45% du G_a initial. La taille du défaut initial est quant à elle $\theta_i = 1^\circ$.

b) Etat initial

Les cellules élémentaires à l'état initial sont supposées être toutes non décollées (plus précisément, l'élastomère est recollé aux charges –cf. modélisation à deux sphères décollées paragraphe 3d)j page 212–, avec une énergie d'adhésion G_a). La relation liant la contrainte et la déformation pour une cellule élémentaire donnée, en l'absence de tout décollement, est donnée par le modèle de milieu effectif de Christensen, étendu au cas viscoélastique :

$$\left| \sigma_{\text{cell } i, ND}^* \right| = \frac{\left| E_{\text{effectif}}^* \right| \varepsilon_{\text{cell } i} a^2 + \left| E_m^* \right| \varepsilon_{\text{cell } i} \left[(a+L)^2 - a^2 \right]}{(a+L)^2} \quad (2.39)$$

où le module effectif est donné, dans le cas de petits gaps, par :

$$\left| E_{\text{eff}}^* \right| = \frac{3}{4} \left| E_m^* \right| \frac{2a+g}{g} \quad (2.40)$$

c) Relation liant les cellules élémentaire – Contrainte macroscopique enregistrée pour des cellules non décollées

Dans le cadre d'un essai réalisé en balayage de déformations, le processus de calcul est itératif : la déformation est incrémentée de $\Delta\varepsilon$, et le système est équilibré en recherchant la déformation locale de chacune des N cellules constituant une chaîne via :

$$\sigma_{cell,1}(\varepsilon_{cell,1}) = \sigma_{cell,2}(\varepsilon_{cell,2}) = \dots = \sigma_{cell,N}(\varepsilon_{cell,N}) \quad (2.41)$$

avec la condition de déplacement imposé :

$$\varepsilon_{macro} = \frac{d_{macro}}{H_{macro}} \quad (2.42)$$

$$\underbrace{\varepsilon_1 H_{cell,1}}_{d_1} + \underbrace{\varepsilon_2 H_{cell,2}}_{d_2} + \dots + \underbrace{\varepsilon_N H_{cell,N}}_{d_N} = \underbrace{\varepsilon_{macro} H_{macro}}_{d_{macro}} \quad (2.43)$$

Dans le cadre de cellules non décollées présentant des particules de même rayon et séparées par des gaps identiques, les déformations ε_i sont toutes les mêmes et l'étude peut se résumer à une seule cellule élémentaire.

d) Décollement

L'incrémentation de la déformation est poursuivie, et localement la contrainte locale va être suffisante pour se faire rompre les liaisons charge/élastomère. On supposera ici que deux nouvelles cavités ne peuvent simultanément être créées, et que ce décollement est initié par des petits défauts. Ces défauts correspondent soit à de petites cavités présentes dans l'élastomère (Kraus et Zhuk indiquent à ce sujet que leur taille est inférieure au dixième du rayon des particules), ou au processus d'initiation du décollement proposé par Gent (de petites cavités naîtraient au sein des zones les plus contraintes de l'élastomère, s'agrandissant sous l'effet de la déformation, jusqu'à ce qu'elles atteignent la surface des particules, initiant par là même un décollement. La taille de ce précurseur a été choisie à l'identique du cas statique, à savoir $\theta_i=1^\circ$).

La contrainte locale régnant dans la première cellule est donc calculée, grâce à (2.48) et l'on cherche l'angle décollé à l'aide du critère de Gent/Griffith:

$$\theta_{cavité} = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{8\pi |E^*| G_a}{6a |\sigma_c^*|^2} \right) \quad (2.44)$$

où $\sigma_c(\theta_c)$ est donné par (2.48).

La résolution de cette équation implicite en θ_c est réalisée de la façon suivante : partant de θ_i , θ_c est incrémenté par pas de $0,1^\circ$; la contrainte locale au niveau de la cavité $\sigma_{loc}(\theta_i + \Delta\theta)$ est calculée à partir de (2.48) et comparée au critère de décollement. On continue cette procédure jusqu'à ce que σ_{loc} devienne égal à la valeur donnée par le critère de Gent pour l'angle θ_c recherché.

Pour rappel, la contrainte locale dans la zone liée à la cavité d'un système à deux sphères est calculée en supposant un champ de déplacement rectiligne, tandis que la déformation locale est obtenue à partir d'une expression semi-analytique de la forme de la cavité (sa forme $h(r) = Ar^{2,2} + B$ ayant été déduite de simulations FEM).

Une fois l'angle de la cavité obtenu, la contrainte de cette cellule élémentaire décollée est donnée par :

$$\left| \sigma_{\text{cell déc } i}^* \right| = \frac{\left| \sigma_{2\text{sph déc } i}^* \right| a^2 + \left| E_m^* \right| \varepsilon_{\text{cell } i} \left[(a+L)^2 - a^2 \right]}{(a+L)^2} \quad (2.45)$$

où $\sigma_{2\text{sph déc},i}$ est issu du modèle de décollement à deux sphères. Dans le cas viscoélastique, la contrainte enregistrée englobe la demi-période extensive (où les sphères décollent) et celle compressive (où les sphères se recollent) :

$$\left| \sigma_{2\text{sph déc},i}^* \right| = \frac{\sin^2 \theta_c \left| \sigma_{2\text{sph zone déc},i}^* \right| + (1 - \sin^2 \theta_c) \left| \sigma_{2\text{sph zone liée},i}^* \right| + \left| \sigma_{2\text{sph lié},i}^* \right|}{2} \quad (2.46)$$

Notons que dans le cas d'une traction statique, le dernier terme n'apparaît pas. En développant cette expression, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \left| \sigma_{2\text{sph déc},i}^* \right| = & \frac{1}{2} \left(\sin^2 \theta_{\text{cavité}} \int_0^{a \sin(\theta_{\text{cavité}})} \frac{\left| E_m^* \right|}{3} \left(\lambda(r) - \frac{1}{\lambda(r)^2} \right) \frac{2r}{(a \sin(\theta_{\text{cavité}}))^2} dr \right. \\ & + (1 - \sin^2 \theta_{\text{cavité}}) \frac{1}{4} \left| E_m^* \right| \varepsilon \frac{(2a+g)}{a} \int_{\theta_{\text{cavité}}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{(g/2a + 1 - \cos \theta)^3} d\theta \\ & \left. + \frac{1}{4} \left| E_m^* \right| \varepsilon \frac{(2a+g)}{a} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^3 \theta \cos \theta}{(g/2a + 1 - \cos \theta)^3} d\theta \right) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Dans cette relation (2.47), $\lambda(r)$ dénote l'allongement de l'élastomère au sein de la zone décollée, déduit à partir de l'expression semi-analytique $h(r)$.

La contrainte locale au sein de la zone décollée (entre $\theta=0$ et $\theta_{\text{cavité}}$) est obtenue à partir de :

$$\left| \sigma_{2\text{sph déc, loc}}^* \right| = \int_0^{a \sin(\theta_{\text{cavité}})} \frac{\left| E_m^* \right|}{3} \left(\lambda(r) - \frac{1}{\lambda(r)^2} \right) \frac{2r}{(a \sin \theta_{\text{cavité}})^2} dr \quad (2.48)$$

Enfin, en suivant une démarche similaire, pour chaque cavité déjà ouverte, le nouvel angle décollé est calculé.

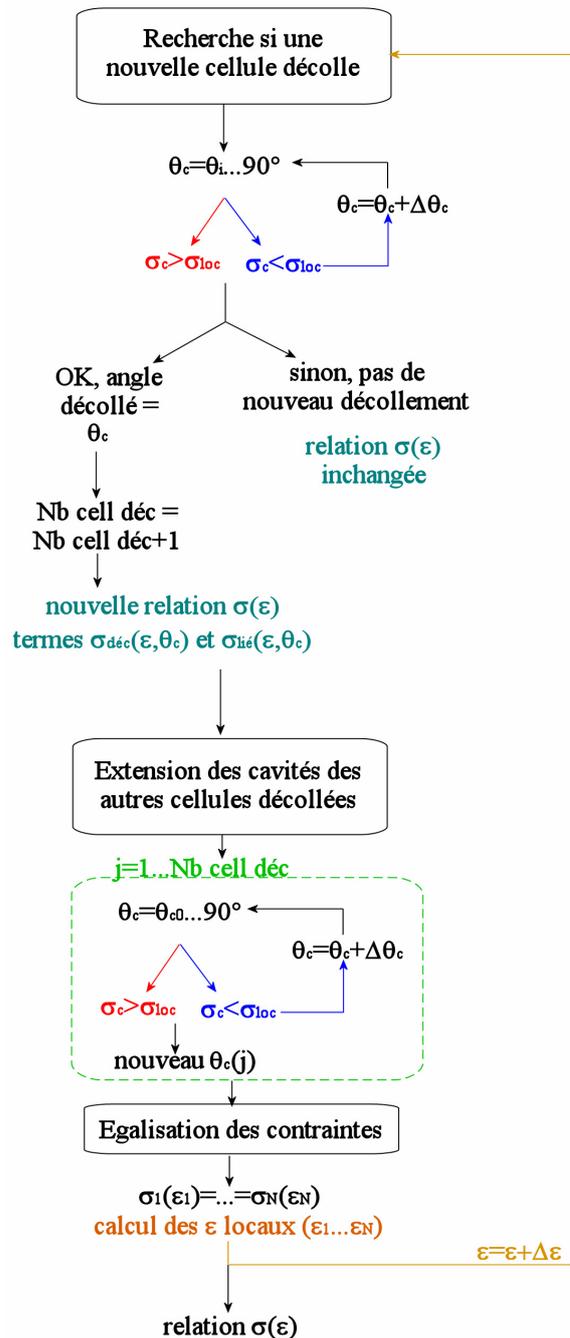
e) Relation liant les cellules élémentaire – Contrainte macroscopique enregistrée si des cellules sont décollées

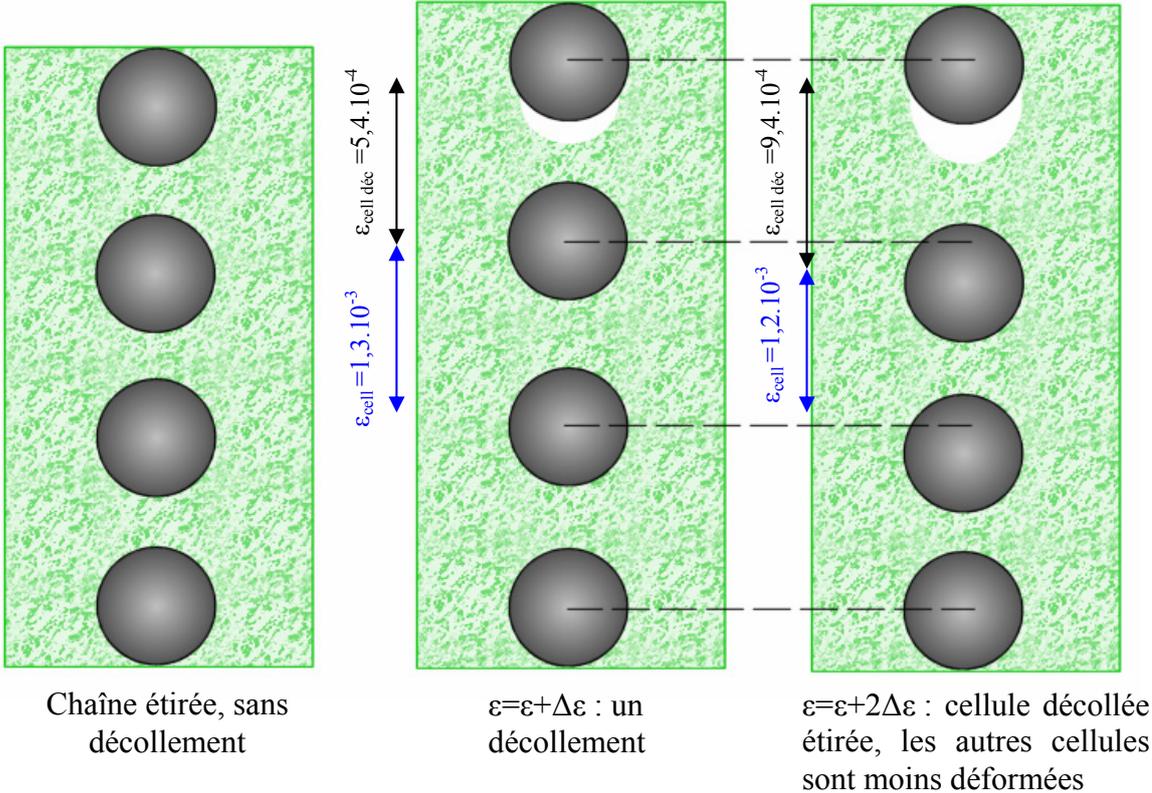
La même relation d'égalité des contraintes (2.41) est utilisée pour calculer les déformations locales de chacune des cellules et la contrainte macroscopique enregistrée. Simplement, les cellules 1 à D seront décollées et leur contrainte sera régie par la relation (2.45), tandis que les cellules D+1 à N, non encore décollées, obéissent à la relation (2.39). Dans la mesure où le module des cellules décollées est inférieur à celui des cellules « intactes », l'égalisation des contraintes tendra à étirer davantage les cellules décollées que les cellules intactes.

f) Poursuite de la déformation

Le processus itératif est poursuivi. La déformation est incrémentée de $\Delta\varepsilon$, on cherche en d) si de nouvelles cavités peuvent être formées, et l'on calcule en e) la contrainte relative à la nouvelle déformation. Notons que pour des particules initialement équidistantes, les cellules décollées ont toutes la même déformation, mais ce ne sera pas le cas lorsqu'on utilise comme ici une distribution initiale gaussienne de gaps. Le processus s'arrête dès que la déformation ε atteint la borne supérieure de la rampe de déformation...

Synoptique de calcul de la relation $\sigma(\varepsilon)$ du composite



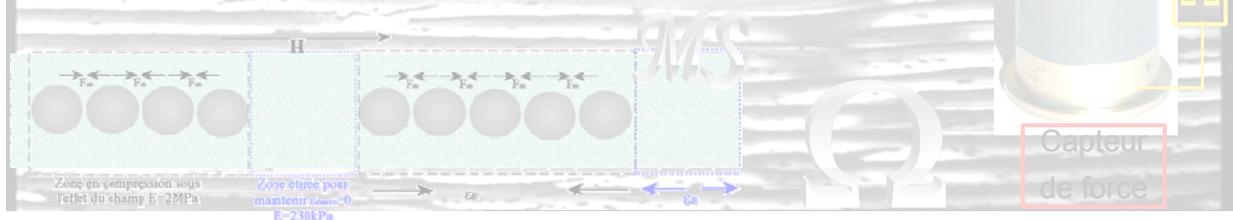


Evolution des déformations locales suite à un décollement

Chapitre V - Obtention de propriétés spécifiques

Les précédents chapitres se sont focalisés sur les propriétés mécaniques, avec ou sans champ, des matériaux composites structurés. Nous allons voir que ces mêmes matériaux présentent d'autres propriétés intéressantes, tandis qu'en mettant à profit un champ et un écoulement, des structures tout à fait particulières peuvent être créées au sein des élastomères.

I. Magnétostriction.....	251
II. Résistivité variable.....	258
III. Obtention de structures périodiques.....	267



Chapitre V - Obtention de propriétés spécifiques

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire des propriétés autres que magnétiques des composites structurés. En tout premier lieu, nous aborderons les propriétés magnétostrictives, puis piézorésistives de ces composites. Ces mesures physiques sont aussi des moyens indirects – et originaux – d'accéder à l'évolution de la microstructure. Enfin, des travaux réalisés sur des suspensions magnétiques ont été approfondies, afin de réaliser un élastomère chargé possédant une microstructure magnétique périodique.

I. Magnétostriction

Les essais de traction sous champ réalisés au chapitre 3 ont montré une contrainte initiale (à déformation nulle), croissante avec le champ (Figure V-3). La force magnétique interparticulaire induite tend donc à rigidifier les chaînes de particules (qui agissent comme des fibres), mais aussi à attirer les particules constituant une même chaîne et les chaînes les plus proches. On s'attend donc à ce qu'un échantillon soumis à un fort champ se contracte.

1. Dispositif expérimental

La mesure de la contrainte initiale est réalisée sur l'appareil de traction : le composite est placée à l'intérieur d'une bobine (thermostatée à 15°, générant un champ allant jusqu'à 123kA/m). Un des mors de l'échantillon est maintenu immobile, l'autre relié à un capteur de force 1daN (Figure V-1). La courbe contrainte en fonction du champ est enregistrée. La déformation macroscopique de l'échantillon est nulle.

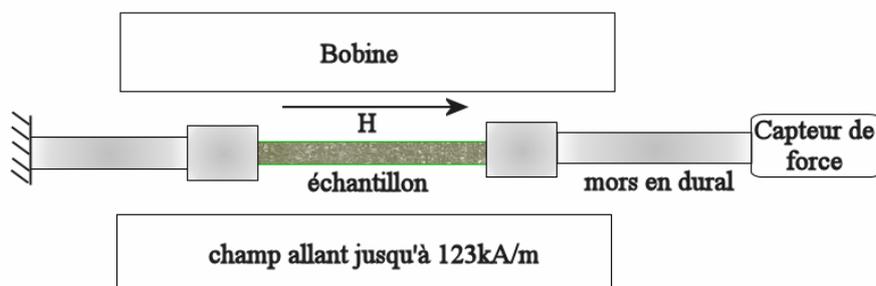


Figure V-1 - Dispositif expérimental de mesure des contraintes initiales

La mesure de la magnétostriction est plus délicate car les déplacements sont assez faibles: le composite est fixé verticalement par un de ses mors sur une potence, son autre extrémité à un petit miroir aluminé libre de se mouvoir verticalement. La présence de ce réflecteur se justifie par les déplacements faibles (inférieurs au millimètre) qui doivent être

mesurés par un capteur de déplacement optique MT Instruments KD 320A, sur la gamme 0-500 μm (précision de 2,5 μm). Par crainte d'un champ inhomogène qui entraînerait le composite vers la paroi de la bobine, une pièce de dural limite les déplacements horizontaux (Figure V-2). Pour plus de sécurité, la mesure est confirmée en générant un champ constant (allant jusqu'à 25kA/m seulement) par des bobines de Helmholtz. Le composite est placé au centre de ces bobines, et l'espace existant entre elles permet de mesurer comme précédemment le déplacement dans la direction du champ magnétique, mais aussi les éventuels mouvements transverses du composites.

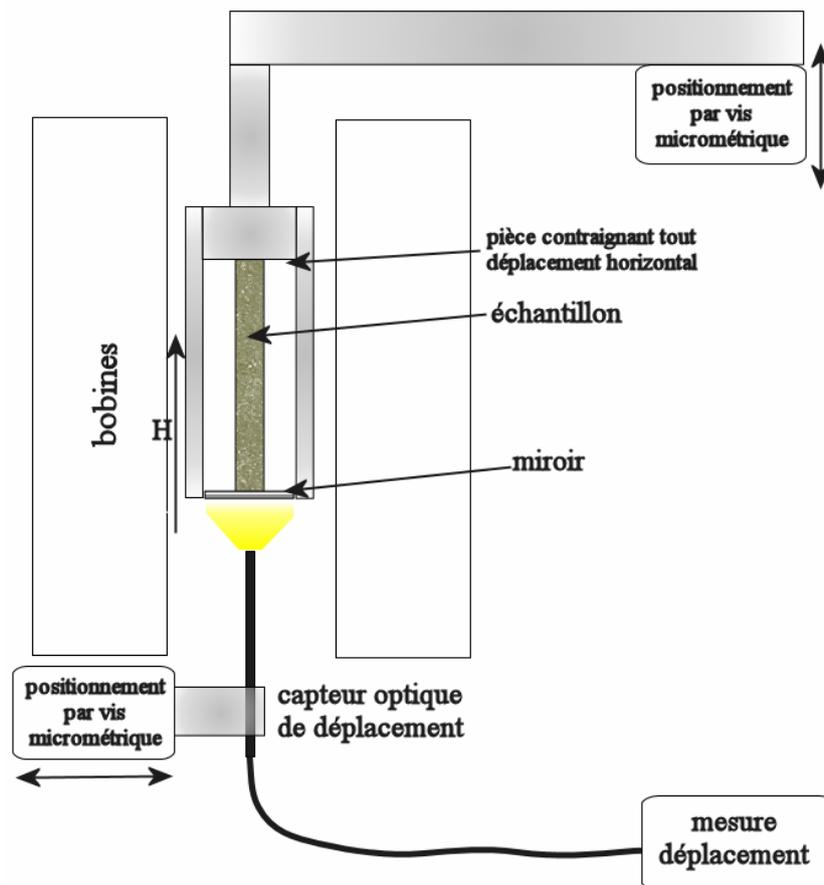


Figure V-2 - Le dispositif expérimental de mesure de la magnétostriction

2. Composite à matrice RTV1062 chargé à 10%

Pour une fraction volumique de 10%, la compression du composite à 123kA/m atteint 1,5%, pour une contrainte initiale de 5kPa (Figure V-3).

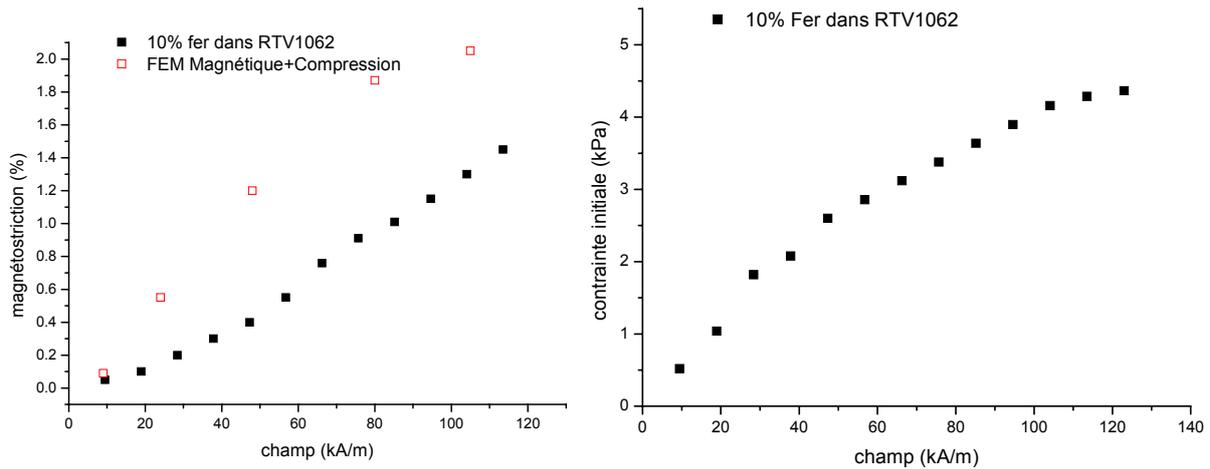


Figure V-3 - Magnétostriction et contrainte initiale pour le composite structuré chargé à 10% (matrice RTV1062)

Pour interpréter ces courbes, il faut se rappeler que le champ magnétique est très sensible à la distance séparant les charges (dans l'approximation à deux particules isolées, la force magnétique varie en $\frac{H^2}{r^4}$, mais nous verrons par le biais de simulations numériques qu'il ne s'agit que d'une approximation, en particulier pour des particules proches aux forts champs). On pourra donc considérer que la magnétostriction est un phénomène jouant essentiellement au sein d'une même chaîne [1]; l'interaction entre chaînes voisines et bouts de chaînes alignés mais séparés par un grand gap ne sera pas ici considérée.

Sur les essais de magnétostriction, il y a compétition entre la force magnétique attractive et la force élastique ; lors des essais en compression, il a été observé que le module du composite en compression était bien plus important que celui en traction : les simulations par éléments finis (reposant sur des chaînes restant parfaitement alignées) indiquent que le module de 710kPa en traction passe à plus de 2,4MPa dès $\epsilon = -2\%$! Sur la courbe de contrainte initiale, le plafonnement observé à partir de 100kA/m peut venir de la saturation de l'aimantation des particules.

Dans un premier temps, nous allons calculer la magnétostriction sur la base d'un modèle de chaînes allant d'un bout à l'autre de l'échantillon, sur la base de simulations par éléments finis (magnétique et élastique). Nous verrons ensuite que la structure des chaînes devra être complexifiée pour obtenir un accord entre prédictions et expériences en termes de contraction des chaînes et de contrainte initiale sous champ.

a) Prédictions numériques de magnétostriction

Le logiciel d'éléments finis ne permet pas le couplage entre forces élastiques et magnétiques. Deux simulations ont dû être réalisées. La première est l'analyse mécanique d'une cellule élémentaire en compression, qui a été largement discutée (cf. paragraphe 5 page 130). La seconde est une simulation de la force magnétique entre deux particules au sein d'une chaîne, pour différents champs et distances entre particules ; la raison d'être de cette simulation est que le calcul de la force magnétique dans l'approximation dipolaire n'est correct que pour de faibles gaps : près du pôle des charges, l'aimantation sature, rendant la réponse au champ magnétique fortement non linéaire (Figure V-4)... Une courte présentation de ce logiciel a présentée en annexe 3-VI.

Réponse magnétique non linéaire calculée par FEM

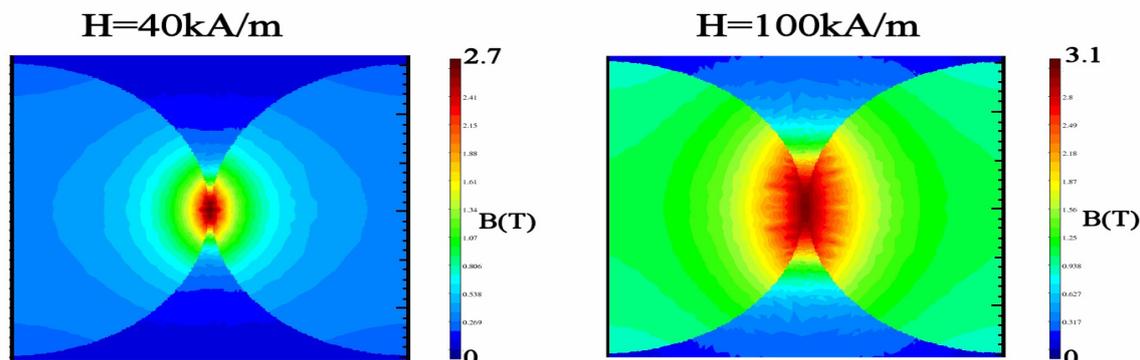


Figure V-4 - Réponse magnétique non linéaire vue par l'intermédiaire de la perméabilité relative des particules alignées en chaînes ($\mu_r=1000$)

Au sein des chaînes règnent deux effets antagonistes : la force magnétique engendrée par le champ tend à rapprocher les particules, tandis que l'élastomère, comprimé, cherche à les ramener à leur position initiale. La déformation d'équilibre est obtenue par l'intersection de la courbe $\sigma(\epsilon)$ de l'élastomère comprimé avec celle de la contrainte magnétique, pour un champ donné (Figure V-5).

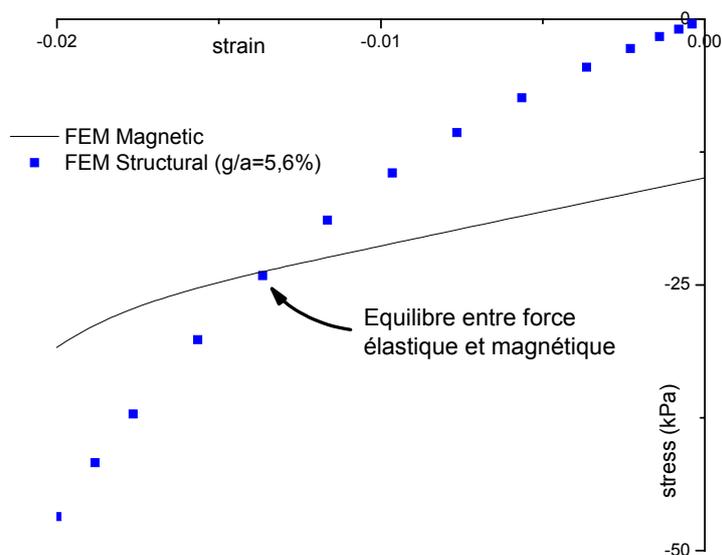


Figure V-5 - Détermination de la contrainte et de la déformation d'équilibre lorsqu'un champ magnétique est appliqué à la cellule élémentaire du composite structuré. $H=47\text{kA/m}$.

En partant d'un gap de 5,6% du rayon des charges (gap calculé par le modèle du composite, sans champ), pour des chaînes ne se distordant pas sous l'effet de la compression, la magnétostriction ainsi calculée est reportée (Figure V-3, à gauche). Le calcul surestime assez fortement la magnétostriction. Cette différence peut s'expliquer par la présence au sein du matériau d'agrégats (dont les particules restent immobiles sous champ), par une structure colonnaire (qui complique l'interaction magnétique entre particules voisines), par des particules en contact... Afin de modéliser correctement à la fois cette contraction libre des chaînes (où, rappelons-le, la déformation n'est pas imposée) et la contrainte initiale, deux paramètres doivent être introduits. Le premier prend en compte l'existence d'agrégats colonnaires, qu'il sera plus dur de comprimer sous champ, ce que nous traduirons par un

module de compression plus élevé au niveau des chaînes, E_c . Le second paramètre est lié à ce que la contrainte initiale mesurée ne correspond pas à la situation de chaînes courant d'un bout à l'autre de l'échantillon. Nous introduisons alors une fraction φ_c de chaînes le long de la direction de structuration, définie comme :

$$\varphi_c = \frac{\text{longueur chaînes}}{\text{longueur échantillon}} \quad (3.1)$$

La magnétostriction mesurée sera donc :

$$\varepsilon_{MS \text{ mesuré}} = \varphi_c \varepsilon_c \quad (3.2)$$

où ε_c représente la magnétostriction des chaînes (de module E_c).

Ces deux paramètres, E_c et φ_c , vont être déterminés à partir des deux courbes expérimentales (magnétostriction et contrainte initiale).

b) Prédiction de la contrainte initiale sous champ

A déformation nulle, sous l'effet du champ, une force interparticulaire attractive est induite au sein des chaînes du composite, conduisant à des contraintes initiales de quelques kilopascals pour le matériau chargé à 10% (Figure V-3, à droite). Or les simulations FEM magnétiques indiquent que pour un champ de 123kA/m et un gap g/a de 5,6%, la contrainte magnétique atteint les 45kPa ! Prendre un gap de 40% du rayon pour retrouver la contrainte initiale expérimentale n'est pas réaliste ; ce qui est observé est un effet de la taille finie des chaînes, qui vont se rétracter, tandis que des « blocs » d'élastomère, séparant des chaînes situées selon un même axe, vont s'étirer pour assurer la déformation nulle du matériau (Figure V-6).

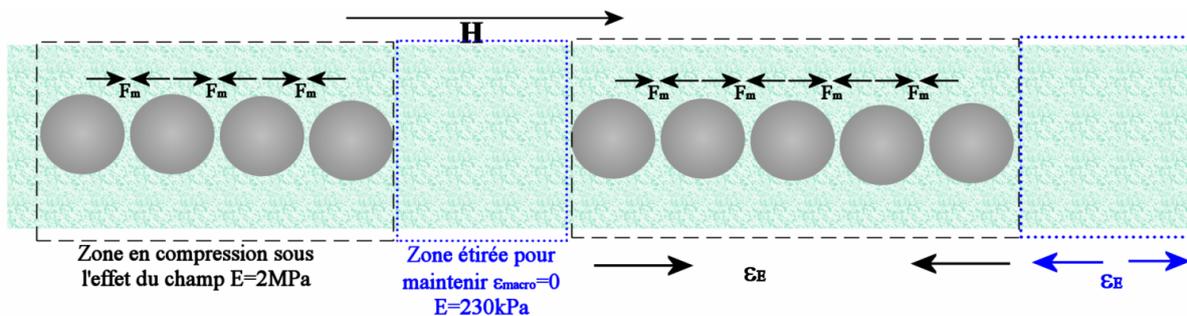


Figure V-6 - Au sein du composite structuré, à déformation nulle, les chaînes se rétractent sous l'effet du champ tandis que les plages d'élastomère les séparant s'étirent pour maintenir une déformation macroscopique nulle.

Connaissant la rétraction des chaînes pour un champ donné et les propriétés mécaniques d'une chaîne comprimée et de l'élastomère étiré, une estimation du volume d'élastomère séparant des chaînes alignées peut être obtenue. Soient l_0 , l_c et l_{RTV} respectivement la longueur de l'échantillon, des chaînes et des blocs d'élastomère. Le module des chaînes en compression E_c est pris comme paramètre (il a été calculé par FEM à 2,4MPa pour des structures parfaites), celui de l'élastomère pur étant 230kPa. Sachant que la contrainte initiale sous champ est σ_i , et que le déplacement des chaînes d_{MS-C} par magnétostriction est contrebalancé par le déplacement d_{RTV} de l'élastomère (la déformation est nulle), on a les relations :

$$\begin{aligned}
l_C + l_{RTV} &= l_0 \\
\frac{l_C}{l_0} &= \varphi_C \\
\frac{l_{RTV}}{l_0} &= 1 - \varphi_C \\
d_{MS-C} &= -d_{RTV}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

et comme la force élastique au sein des chaînes (comprimées) est contrebalancée par la force magnétique, la contrainte initiale est donnée par la relation analytique suivante :

$$\sigma_i = E_{RTV} \varepsilon_{RTV} = E_{RTV} \frac{d_{RTV}}{l_{RTV}} \tag{3.4}$$

qui se réécrit à l'aide des relations (3.3) et en supposant que les chaînes subissent la même magnétostriction :

$$\sigma_i = E_{RTV} \frac{\varphi_C}{1 - \varphi_C} \varepsilon_C \tag{3.5}$$

Intéressons-nous dans un premier temps à la courbe de magnétostriction. Le module de compression E_c des chaînes se comprimant d' ε_C sous l'effet du champ est ajusté pour correspondre à la courbe expérimentale de magnétostriction. Ainsi, pour un champ de 47kA/m, le module de compression est ajusté à $E_c=3,7\text{MPa}$. A titre de comparaison, la magnétostriction de chaînes parfaites (module de compression de 2,4MPa) qui avait été calculée plus haut prédisait une rétraction du matériau de 1,25% (Figure V-3). En prenant maintenant $E_c=3,7\text{MPa}$, la compression ε_C n'est plus que de 0,49%, très proche de la valeur expérimentale. Néanmoins, il reste nécessaire pour ajuster avec le même E_c la contrainte initiale expérimentale de calculer une fraction de chaînes φ_c (autrement, prendre un $\varphi_c=1$ conduit à une contrainte magnétique au sein des chaînes – et donc ressentie macroscopiquement – de $\sigma_H=19\text{kPa}$).

Maintenant, le calcul de φ_c reprend la même valeur de E_c pour ajuster la courbe de contrainte initiale. On obtient à la fois la magnétostriction expérimentale ε_{MS} et σ_i pour $\varphi_c=83\%$.

En fait, la contrainte initiale calculée à partir de (3.5) est une approximation d'autant moins bonne que φ_c est voisin de 1. Les estimations plus précises que nous avons utilisées ici sont obtenues par éléments finis. Une telle simulation reprend une cellule composée de trois sphères suivie d'un bloc d'élastomère, de longueur $l_{RTV} = \frac{1 - \varphi_c}{\varphi_c} (6a + 2g)$. Les sphères sont rapprochées les unes des autres pour que la chaîne soit déformée de ε_c , tandis que la déformation macroscopique de ce matériau est maintenue à 0. La contrainte ainsi simulée est σ_i . Un accord qualitatif est obtenu (Figure V-7 et Figure V-8).

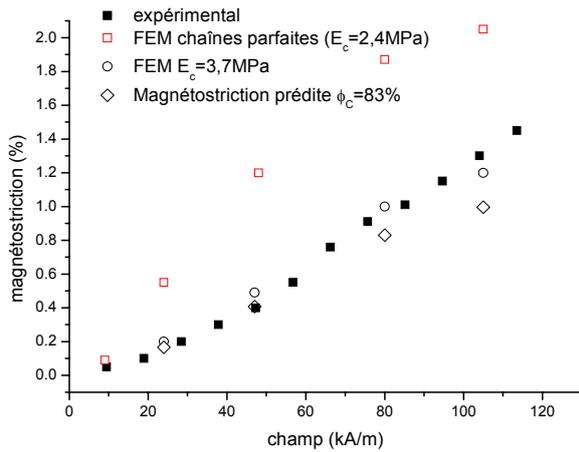


Figure V-7 - Comparaison entre magnétostriction expérimentale et théorique (■ chaînes parfaites, ○ striction de chaînes avec agrégats, ◇ magnétostriction ressentie avec agrégats et $\varphi_c=83\%$)

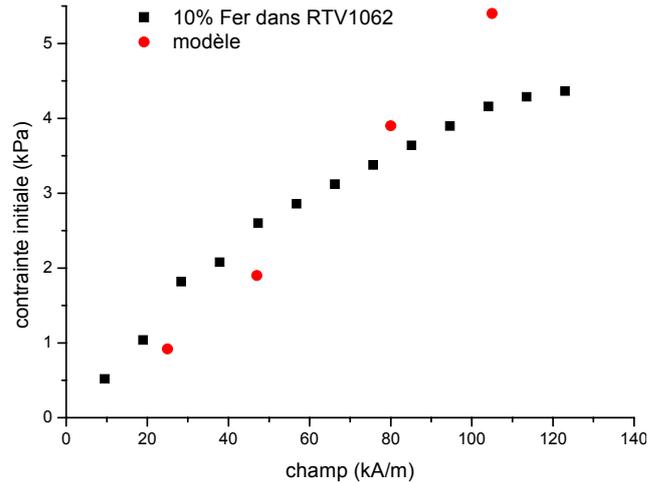


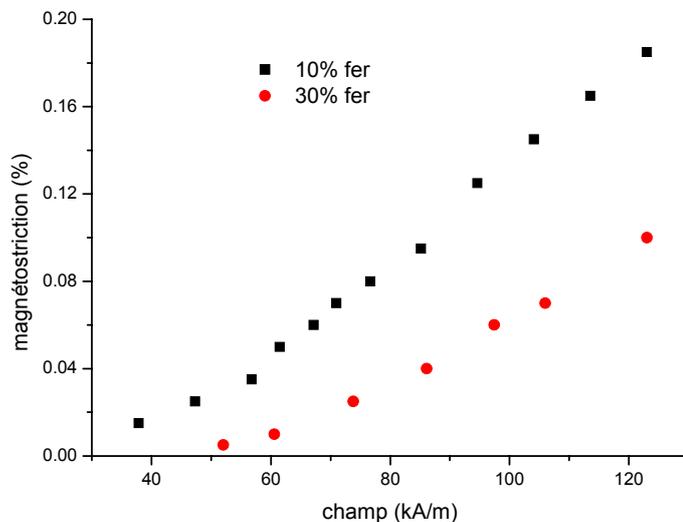
Figure V-8 - Comparaison entre contrainte initiale prédite et expérimentale.

Ce modèle, essentiellement qualitatif, repose sur deux paramètres : la fraction en chaînes et un module de compression au sein des chaînes limitant la magnétostriction. Si l'on retrouve bien l'allure de la courbe expérimentale, il serait judicieux pour mieux contrôler les paramètres (en particulier E_c), d'évaluer la contrainte magnétique régnant au sein d'une structure colonnaire et de calculer numériquement la contrainte macroscopique engendrée par magnétostriction de cette structure.

3. Composite à matrice RTV141

La rétraction de composites à matrice RTV141, chargés à 10% ou 30% de fer, est bien moindre que ce qui était obtenu avec le polymère 1062 (Figure V-9): d'une part la matrice est deux fois plus rigide (ce qui limite le rapprochement des chaînes et des particules), et d'autre part il est très possible que les charges soient en quasi-contact (comme nous le verrons dans la section suivante, cf. Figure V-10). Expérimentalement, la contrainte initiale est très faible et n'a pu être précisément mesurée. En s'appuyant sur l'hypothèse de particules en quasi-contact, les faibles contraintes initiales et la faible magnétostriction conduisent à un rapport σ_i/ε_c plus faible que pour le polymère 1062 ; c'est le signe de chaînes sans doute plus courtes...

Figure V-9 - Magnétostriction du composite à matrice RTV141 (chargé à 10 et 30%)



II. Résistivité variable

La réalisation de polymères conducteurs s'est fortement développée au cours des vingt dernières années au sein de l'industrie de l'électronique [2]. Les applications vont du blindage électromagnétique (EMI) aux pièces conductrices. Très souvent, ces systèmes sont réalisés à partir de particules (systèmes très concentrés aux charges parfois même recouvertes de matériaux nobles) ou de fibres conductrices (noir de carbone) [3, 4]. La littérature indique par ailleurs que, outre le type de charges, la méthode de vulcanisation ou encore la température modifient la résistivité finale du matériau [5]. Habituellement, les composites conducteurs à particules doivent être très fortement chargés ; les composites structurés, avec leurs structures en chaînes, présentent un réseau conducteur dès les fractions volumiques modestes, pour peu que l'on prenne garde au mode opératoire.

Il ne va pas s'agir ici de réaliser des polymères très fortement conducteurs, mais plutôt de créer des composites structurés dont l'évolution de la résistance au cours de la traction est étudiée. Les résultats pour le moins inattendus renseignent utilement sur la microstructure.

1. Résistivité

La grandeur mesurée sur les matériaux composites conducteurs est la résistance R (en ohms). Dépendant de la longueur et de la section de l'échantillon, la résistance n'est pas caractéristique du matériau. On utilisera plutôt la résistivité ρ ($\Omega.m$) :

$$\rho = \frac{S}{l} R \quad (3.6)$$

Pour clore cette courte partie consacrée aux notations, signalons que la conductivité σ n'est autre que l'inverse de la résistivité.

Au cœur de l'échantillon, cette conductivité est assurée par les contacts inter-particules au sein des chaînes (ou des particules en quasi-contact, séparées par une très fine épaisseur de polymère) et par les contacts inter-chaînes. Plus précisément, on considère qu'à la fraction volumique ϕ , la conductivité est assurée par des chaînes ou colonnes de particules, de conductivité ρ_c , de section S_c , plongées dans un élastomère non conducteur de section totale S . Toutes les colonnes ne contribuent pas à la conduction totale (pas de contact avec les chaînes voisines...), ce dont on tient compte via un paramètre n (nombre de colonnes conductrices) :

$$\rho_{tot} = \frac{\rho_{col}}{n} \frac{S_{col}}{S} \quad (3.7)$$

Si l'on assimile le composite structuré à un matériau constitué de fibres conductrices unidirectionnelles de diamètre d et de longueur l , un modèle de conduction plus sophistiqué peut être appliqué, tel celui développé par Weber [6]. Ce dernier modèle liste les paramètres entrant en jeu dans le système : la résistivité des fibres, la longueur l des fibres/chaînes, leur diamètre, la fraction des fibres contribuant à la conduction (par l'intermédiaire d'un paramètre β : $\phi_p = \beta\phi$), le diamètre de contact d_c entre deux éléments conducteurs... Tous ces paramètres sont difficilement mesurables ; par exemple, pour d_c , on peut affirmer en suivant

l'argument de Olhm que $d_c \ll d$, et l'on ne peut qu'estimer cette quantité par l'intermédiaire d'essais de compression sur la poudre brute (ρ_{Ni} aux alentours de $3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$)...

Il est encore prématuré d'exposer un modèle complet, prédictif, pour le composite structuré. Ce développement montre qu'un grand nombre de paramètres entre en jeu...

2. Préparation des échantillons

Les éprouvettes utilisées en traction (longues de 50mm pour un diamètre de 7mm) se sont révélées être isolantes, quel que soit le taux de charge et la nature de la matrice utilisée : oxydation des particules, taux de charge trop faible, chaînes insuffisamment longues... les causes sont nombreuses. Une étude préliminaire a été conduite et a déterminé les conditions opératoires optimales.

La surface des particules doit être peu oxydée. La résistivité de la poudre de fer 99,5 brute étant élevée, le choix des particules s'est porté sur du Nickel Prolabo (pureté de 99,5%, taille inférieure à $10 \mu m$). L'échantillon est un cylindre de 26mm de diamètre pour une hauteur de 19mm. Les mors sont réalisés en laiton (un alliage qui s'oxyde faiblement). Le diamètre important rend la mesure de résistance plus précise (minimise en comparaison l'erreur de mesure de la résistance du circuit électrique : fils, mors, soudures), tandis que la hauteur est choisie relativement faible pour minimiser le rôle de la taille limitée des chaînes. Les fractions volumiques sont fixées à 30%. Le protocole de structuration est identique à celui exposé précédemment.

Reste à signaler que ces mesures de résistivité sont très délicates, tant la sensibilité au contact mors-particules et particules-particules est grande. De grandes précautions sont prises au cours de la préparation et de la mesure, mais bien que l'allure des courbes soit respectée, les incertitudes de mesure peuvent atteindre 50%. Pour compliquer encore la tâche, la résistivité chute sans cesse au cours du temps : une hypothèse avancée est que les particules conductrices étant très proches, le courant issu de l'ohmmètre engendre localement des champs électriques intenses, formant des microsoudures entre particules [7, 8]. Toutes les lectures de résistances sont alors réalisées au bout du même laps de temps après application de la sollicitation (mécanique ou magnétique).

3. Résultats

Le détail des composites étudiés est reporté dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-1 - Mémo essai

	Matrice	Particules	Greffage	Fraction volumique	Courbe
(a)	RTV141	Nickel	sans	30%	Figure V-10
(a)	RTV1062+60%huile	Nickel	sans	10%	Figure V-16

a) Matrice RTV141 chargée à 30% en nickel

i. Comportement en traction

Le début de la courbe résistivité en fonction de la déformation est tout à fait classique : les chaînes sont étirées, les particules la constituant s'écartent (Figure V-10). Le comportement surprenant est la brusque et continue chute de résistivité à partir de 2,5% de déformation, jusqu'à retomber sur la résistivité initiale dès 8% de déformation !

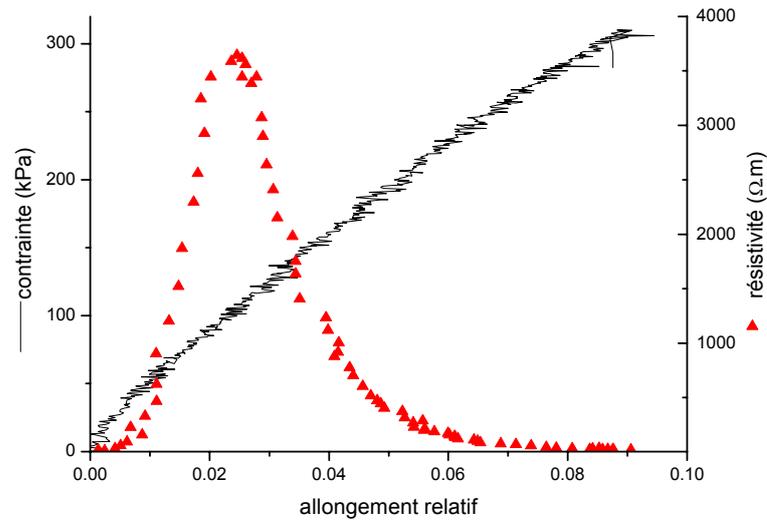


Figure V-10 - Evolution de la contrainte et de la résistivité au cours de la déformation

Cette forte chute de la résistance (certes avec une pente plus faible que l'augmentation de conductivité initiale) traduit l'évolution de la microstructure sous l'effet des contraintes locales : aux faibles déformations, les particules s'éloignent les unes des autres, et la résistance augmente. Dans le cas du composite structuré cela revient à casser progressivement les chaînes de particules, et à détruire peu à peu le réseau de percolation. Puis les contraintes critiques de décollement sont atteintes, et les particules vont localement adopter une structure plus compacte, au point de considérablement abaisser la conductivité. La nouvelle microstructure peut dès lors assurer une meilleure conductivité que ce soit par l'intermédiaire des charges latérales, ou par une meilleure conductivité soit au sein des agrégats (cas isotrope), soit au sein des chaînes de particules (microstructure BCT du composite structuré, cf. Figure V-14).

Pour être tout à fait précis, cette brutale chute de la résistivité n'est pas une propriété intrinsèque du composite structuré (un phénomène similaire est observé pour le système isotrope chargé à 30%, cf. Figure V-11), mais plutôt de la géométrie adoptée pour l'essai.

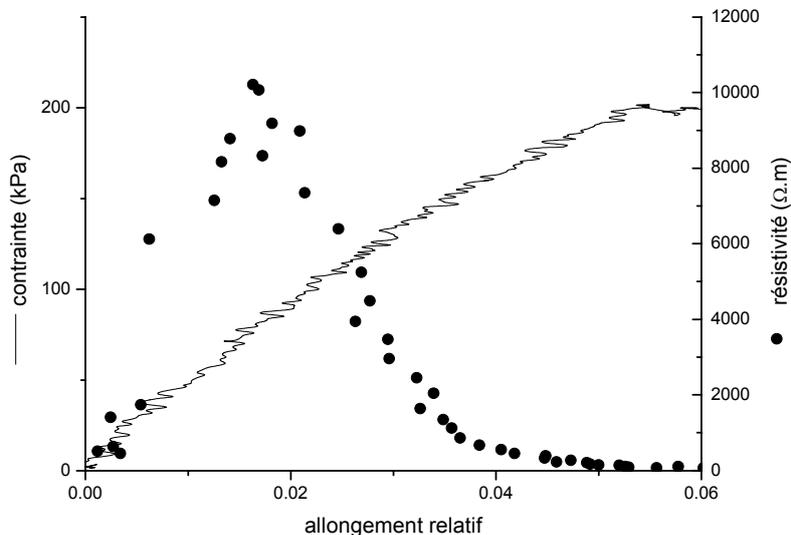


Figure V-11 - Evolution de la contrainte et de la résistivité pour un système isotrope ($\phi=30\%$)

Le spécimen, plutôt petit et large, conduit à des contraintes locales très inhomogènes (triaxialité) et à la formation de nombreuses cavités sous l'effet de la tension hydrostatique (Figure V-13). Ainsi, la courbe de résistivité est-elle modifiée en analysant un échantillon plus mince ($d=7\text{mm}$, en gardant toujours $h=12,6\text{mm}$). Pour cette géométrie, la résistivité ne fait qu'augmenter jusqu'au détachement des mors. Cette rupture est précoce (dès $\varepsilon=6\%$) et n'interdit pas de supposer qu'un pic puisse apparaître à de plus fortes déformations dans la mesure où une pression hydrostatique compressive règne dans l'échantillon. Sur un élastomère chargé dont le rapport diamètre/hauteur de 13, la littérature reporte une variation de volume atteignant 250% à $\varepsilon=3$ [9]. Au centre de l'échantillon, il y aura un dépeuplement de polymère, et donc une densification de charges. Dès 3% de déformation, les contraintes locales permettent la cavitation au sein du polymère et la réorganisation des charges. La brutalité du phénomène peut s'expliquer par la forte contrainte hydrostatique régnant au centre de l'échantillon tendant à comprimer et à faire caviter l'élastomère dès qu'une contrainte bien précise est atteinte.

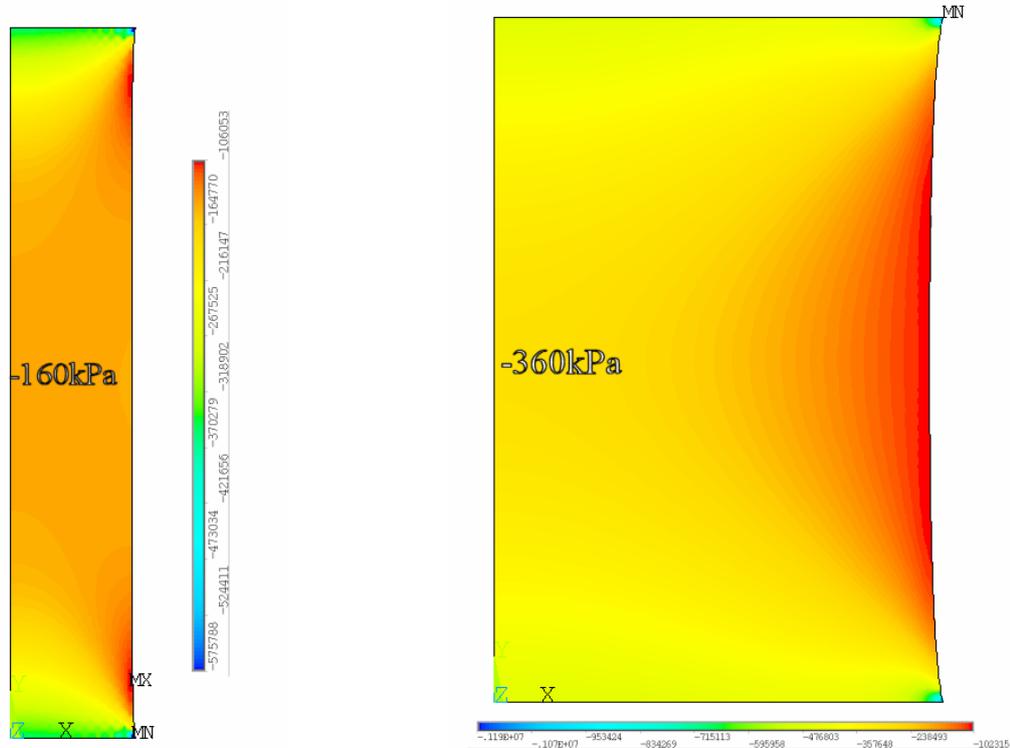


Figure V-12 - Echantillon long et fin ($d/h=0,3$). La pression hydrostatique est relativement homogène au sein de l'échantillon. Au centre, elle atteint -160kPa

Figure V-13 - Echantillon trapu ($d/h=0,7$). La pression hydrostatique au sein du système est de -350kPa.

La brusque chute de résistivité, assez inattendue, traduit l'évolution de la microstructure au sein du matériau. Il est néanmoins délicat d'évaluer la pondération entre la cavitation, la compression locale du composite et l'influence de la structuration, d'autant plus que la contrainte macroscopique ne présente aucune inflexion. Diverses pistes permettraient de clarifier la situation. Premièrement, des essais sur des échantillons de différentes longueur et chargés à différents taux renseigneraient utilement sur la longueur et l'interconnectivité des chaînes. Ensuite, des mesures de nanorhéologie couplées à des mesures de résistivité entre charges permettraient de comprendre la variation de résistivité au sein même des chaînes.

Enfin, une corrélation entre la variation de volume de l'échantillon et la résistivité servirait à isoler la part décollement sur ce système du simple rapprochement (ou de la cassure) d'agrégats ou de chaînes voisines (en utilisant un capteur haute résolution couplé à une analyse d'image).

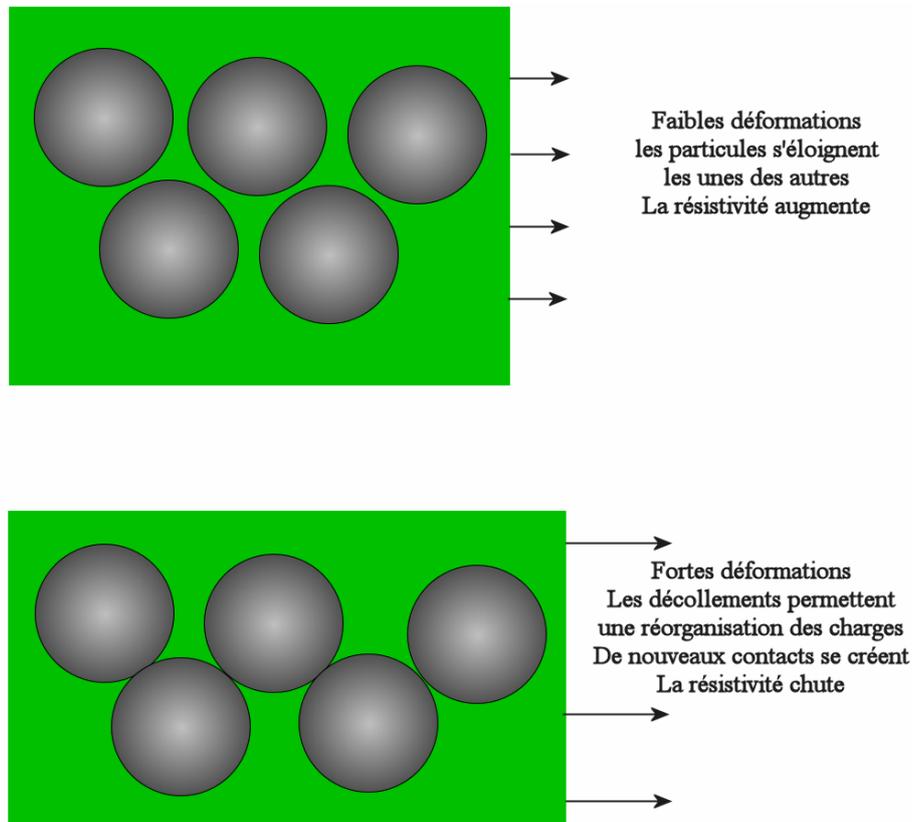


Figure V-14 - Dans le cas d'un composite structuré, on peut s'attendre à une baisse de conductivité par l'intermédiaire d'une compaction des chaînes de particules.

ii. Analyse de l'augmentation de résistivité avec la déformation

Si l'on ne considère maintenant plus que la zone d'augmentation de la résistivité (Figure V-10), deux régimes se détachent. Le premier, jusqu'à 2% de déformation, correspond à une lente augmentation de la résistivité avec la déformation. La résistivité est initialement de $3 \Omega.m$, et augmente avec une pente de $300 \Omega.m$.

Au-delà, l'évolution montre une pente plus prononcée, traduisant un accroissement du nombre des cassures.

iii. Comportement en compression

Le comportement en compression est nettement plus classique : les particules se rapprochant, la résistivité chute de plusieurs ordres de grandeur (ρ passe de 400 à $0,02 \Omega.m$) jusqu'à atteindre un seuil à $\varepsilon=4\%$ (Figure V-15). Ce dernier correspond à une compaction des chaînes sous l'effet de la compression imposée au composite ; si la sollicitation est poursuivie, les particules resteront sans doute en contact, au détriment de leur organisation en chaînes parallèles. Remarquons enfin que le cycle compression/retour à $\varepsilon=0$ laisse apparaître une hystérésis, bien plus marquée en termes de contraintes qu'en résistivité : la compression

du matériau fait atteindre de très fortes contraintes locales, qui créeront des décollements et tendront à éjecter des particules des chaînes, diminuant de ce fait les propriétés mécaniques (ce qui explique le moindre module lors du retour vers $\varepsilon=0$). A l'inverse, ce processus a un rôle bénéfique en termes de résistivité : l'éjection de particules de la chaîne crée de nouveaux contacts : particule/particule (alignées au sein d'une chaîne) et particules (d'une chaîne)/particules adjacentes (ayant été éjectées). Ce dernier processus ne joue bien sûr que lorsque les chaînes sont fortement déformées ; la courbe de résistivité indique d'ailleurs que l'hystérésis joue surtout en dessous de 1,5% de déformation.

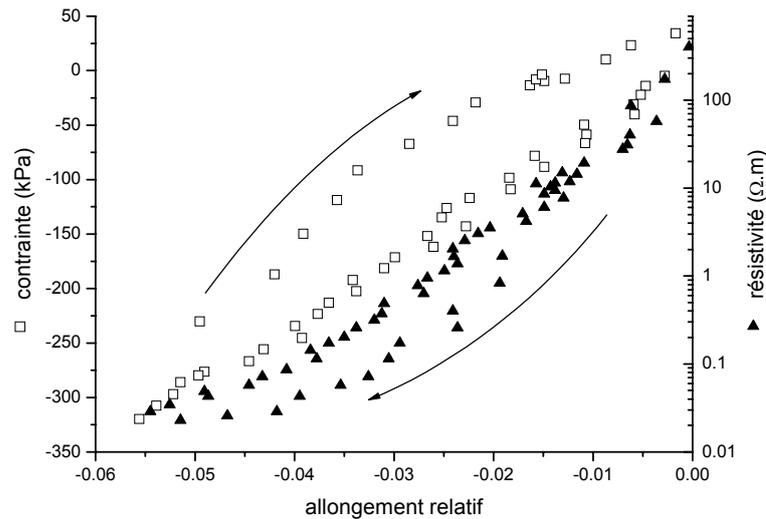


Figure V-15 - Comportement en compression du composite structuré

b) Matrice à base de RTV 1062

Le composite est ici un mélange de 40 parts de polymère 1062 pour 60 parts d'huile silicone 47V20, chargé à 30% en volume de nickel.

Le premier résultat est que, à protocole de structuration et à taille d'échantillon identiques, le composite à matrice 1062 n'est pas conducteur au repos, y compris pour les plus faibles fractions volumiques dans le polymère brut (même à $\phi=10\%$, le composite à base de RTV141 conduit encore). Ni la viscosité initiale du mélange ni le rôle de l'huile seule ne peuvent expliquer ce résultat. Les propriétés physico-chimiques du polymère 1062 semblent donc en être la cause.

Second point, en traction la résistivité de cet échantillon chute fortement dès 20% de déformation pour atteindre quelques $\Omega.m$ à $\varepsilon=45\%$. A l'image de l'explication proposée pour le composite à base de RTV141, ce phénomène est interprété comme une conséquence du décollement charge-matrice, qui introduit une certaine mobilité des charges et permet la réorganisation de la structure BCT, une densification en charge sous l'effet de la pression hydrostatique compressive au centre de l'échantillon, et éventuellement des jonctions avec les chaînes latérales.

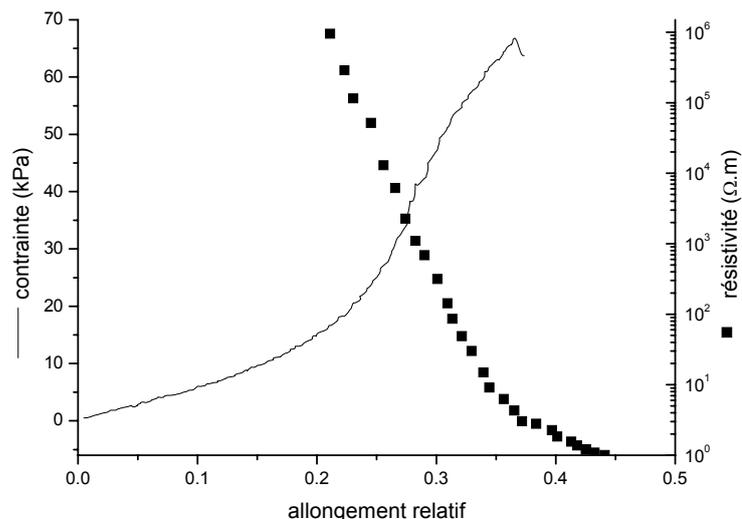
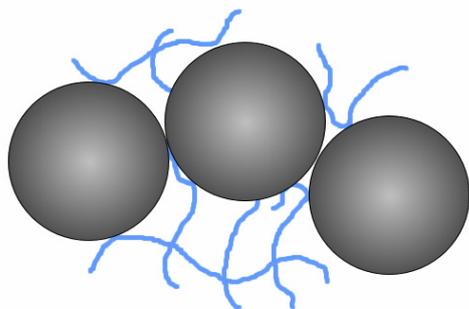
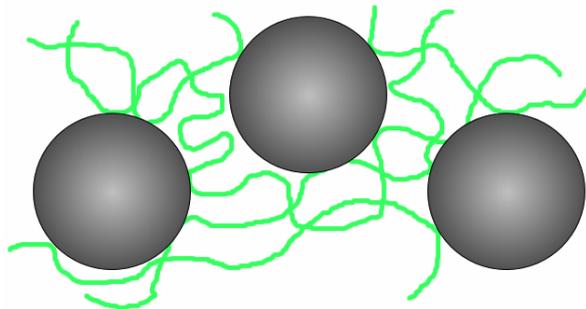


Figure V-16 - Evolution de la résistivité d'un composite chargé à 30% en nickel avec l'élongation. Matrice RTV1062+huile

Nous pouvons avancer deux interprétations expliquant la résistivité initiale de ce composite. La première repose sur la différence de longueur entre les chaînes des polymères 141 et 1062. En effet, des longues chaînes, enchevêtrées, peuvent gêner l'approche des particules lors de la structuration ; il suffit qu'un mince film d'élastomère sépare les charges conductrices pour que la résistivité augmente fortement (Figure V-18). Dans cette configuration, le RTV141 aurait des chaînes plutôt courtes, moins enchevêtrées et liées que le 1062, ce qui expliquerait sa fragilité (Figure V-17).



Les courtes chaînes de polymère ne gênent pas l'approche des particules lors de la structuration sous champ



Les longues chaînes de polymère, enchevêtrées, gênent l'approche des particules lors de la structuration sous champ

Figure V-17 - RTV 141, particules en contact

Figure V-18 - RTV1062 - Les charges sont séparées par des chaînes de polymère

Une autre possibilité tient à la nature même des chaînes de polymère ; les deux prépolymères et leurs catalyseurs respectifs ont été analysés en infrarouge par réflexion-absorption (RAIR, cf. Figure V-19). Si pour ces élastomères silicone une base commune Si-O-Si a été détectée, les spectres restent dissemblables. La réactivité vis-à-vis des sites actifs des particules peut être différente. Le polymère qui s'adsorbe le mieux aura davantage de liaisons avec les particules initialement dispersées et lors de la phase de structuration, si la montée du champ magnétique attire progressivement les particules entre elles, la contrainte

magnétique ne sera peut être pas suffisante pour mettre en contact toutes les particules et désorber le polymère qui les enrobe.

En l'état actuel, il est difficile de faire la part entre ces deux hypothèses, qui peuvent très bien agir de concert ; la friabilité du polymère RTV141 rend incertaine les essais d'arrachement sur plaque. Les polymères utilisés sont commerciaux et les données techniques rares ; il serait judicieux de mesurer la longueur des chaînes et la masse molaire du monomère...

Spectre infra-rouge du prépolymère RTV 141 et son catalyseur

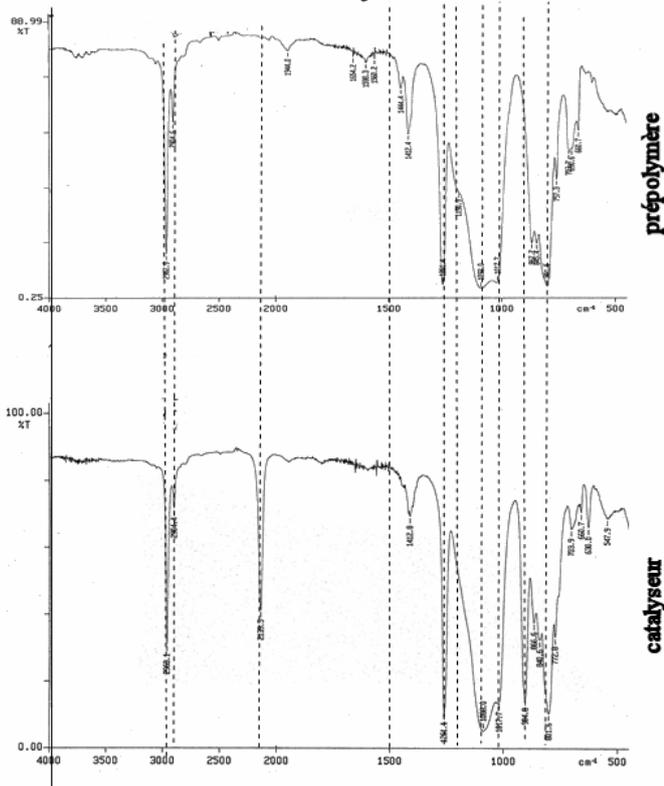


Figure V-19 - Spectre RAIR du RTV 141

Des groupements chimiques plus compliqués que ceux du RTV1062 interviennent dans la composition du monomère du RTV 141

Spectre Infra-rouge du prépolymère RTV1062 et son catalyseur

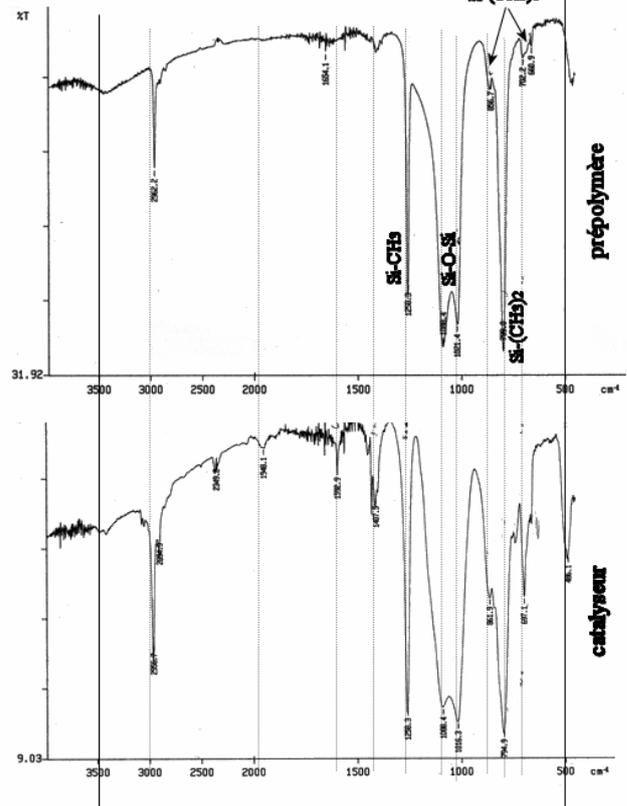
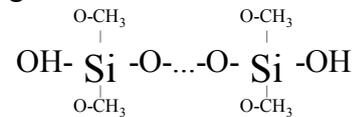


Figure V-20 - Spectre RAIR du RTV1062

La configuration du monomère est :



4. Magnétostriction et conductivité

Sur ces essais en déformation imposée, l'application d'un champ magnétique intense aux faibles déformations n'a pas modifié la résistivité du système : si le champ tend à rigidifier les chaînes à l'intérieur du matériau, il n'améliore pas pour autant le contact interchaînes, car la longueur du composite est contrainte : ce qui est gagné au sein d'une chaîne est perdu par la séparation des contacts interchaînes. A l'inverse, si on laisse le composite libre de se déformer, la variation de résistivité devient contrôlée par un champ magnétique – une autre façon de voir la magnétostriction –.

Les échantillons testés sont d'une part un RTV 141, d'autre part un mélange RTV1062+huile, tous deux chargés à 30% en nickel. La mesure de résistivité du polymère 1062 (très fortement résistif) a été réalisée avec un électromètre Keithley 617 (accède à des résistances allant jusqu'à 100G Ω).

A champ nul, la résistivité du composite 1062 est de 3,2G Ω .m, contre 2,5 Ω .m pour le 141. Pour davantage de clarté, seules les variations relatives seront reportées (Figure V-21).

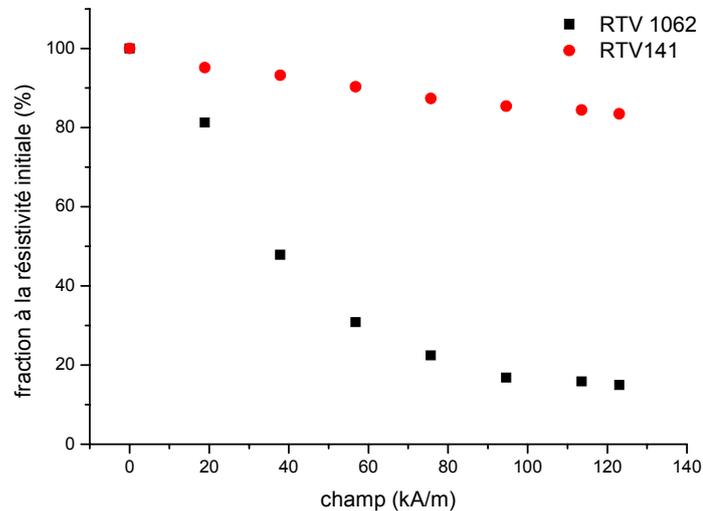


Figure V-21 - Variation relative de résistivité sous l'effet de la magnétostriction

A 120kA/m, la résistivité du composite 1062 chute d'un facteur 5 comparativement à sa situation en l'absence de champ. Cette mesure conforte l'existence d'un petit gap entre les particules, dû à une interaction charge/polymère.

A l'inverse, la résistivité du polymère 141 varie assez peu, traduisant à la fois la présence de bons contacts initiaux entre particules et une forte rigidité de la matrice qui contrebalance l'effet de la force magnétique.

5. Conclusion

La complexité de la microstructure a été mise en évidence au travers d'expériences de magnétostriction et de résistivité variable. Toutes ces expériences indiquent que la structure initiale est colonnaire (structure BCT ou agrégats...) et surtout qu'elle est susceptible d'évoluer de façon plus complexe qu'un simple éloignement des particules les unes des autres, notamment en présence d'un champ. Ainsi, en termes de résistivité, une différence de comportement a-t-elle été mise en évidence en fonction de la matrice utilisée, tandis que l'évolution de la microstructure conduit à des variations importantes de résistance, qui apparaît sous la forme d'un pic et d'une chute de résistivité qui peut atteindre plus de 10⁵ Ω .m ! Bien que la géométrie de l'échantillon puisse jouer un rôle dans cette évolution de la microstructure, le phénomène mérite d'être étudié plus en détail, en particulier en relation avec les décollements et les fortes contraintes compressives régnant au centre de l'échantillon.

Dans le domaine magnétique, les composites structurés présentent une magnétostriction de 1,2% pour le polymère RTV1062, et 0,2% pour le RTV141. Ces valeurs obtenues pour des champs intenses peuvent paraître faibles, mais elles traduisent l'existence d'un petit gap entre particules au sein des chaînes.

III. Obtention de structures périodiques

Les structures créées dans les fluides magnétorhéologiques ont été longtemps étudiées, pour mettre en évidence la structure et la microstructure créées par un champ magnétique. Mais d'autres possibilités s'offrent à nous si l'on combine à la fois les effets d'un champ magnétique et d'une sollicitation, par exemple un écoulement. Ainsi, les particules de la suspension MR vont s'arranger en chaînes uniformément réparties dans la matrice, tandis qu'un léger cisaillement du système crée de nouveaux états. De nouvelles structures voient alors le jour : par exemple une organisation radiale des chaînes de particules, ou encore un agencement périodique de bandes de particules. De telles réalisations ont déjà été étudiées, en champ fixe (observation de la formation de petits agrégats et structuration périodique d'une suspension brownienne [10]), ou en champ alternatif tournant (création de bandes périodiques, toujours d'un milieu brownien) [11]. L'objectif est ici de créer, sous l'influence combinée d'un champ unidirectionnel fixe et d'un écoulement, des bandes périodiques dans un milieu plus complexe (des particules de fer dans un élastomère). Ce dernier verra sa matrice réticulée, offrant l'accès à des mesures magnétorhéologiques en choisissant l'angle de la direction de sollicitation par rapport aux bandes. Au préalable, une suspension brownienne est étudiée, de façon à mettre en évidence, pour une même géométrie, les différences de structures entre les deux systèmes. Enfin, un modèle précédemment utilisé prédira la distance interbandes [12,13], et sera étendu au cas de la suspension non brownienne.

1. Principe de base

a) Systèmes étudiés

Deux types de systèmes ont été étudiés :

- une suspension de particules de latex magnétique. Leur faible taille (810nm) leur confère un comportement quasi-brownien
- un mélange de fer ex-carbonyle dans un élastomère

La différence de comportement, mécanique et structurel, entre le système brownien et le mélange fer+élastomère non réticulé, sera étudiée. Par ailleurs, les structures formées pourront être figées en réticulant l'élastomère.

La suspension magnétique brownienne est de la Sera-Mag (commercialisée par Seradyn) : il s'agit de microparticules magnétiques ($\rho=1,5$, $\varphi=3,5\%$) dont le cœur est constitué de carboxylate, recouvert de magnétite (Fe_3O_4 , au total 40% en masse), le tout encapsulé dans un polymère. Ces particules sont sphériques, colloïdales stables, assez monodisperses (diamètre de 818nm), en suspension dans l'eau. Leur perméabilité relative a été mesurée à 5.

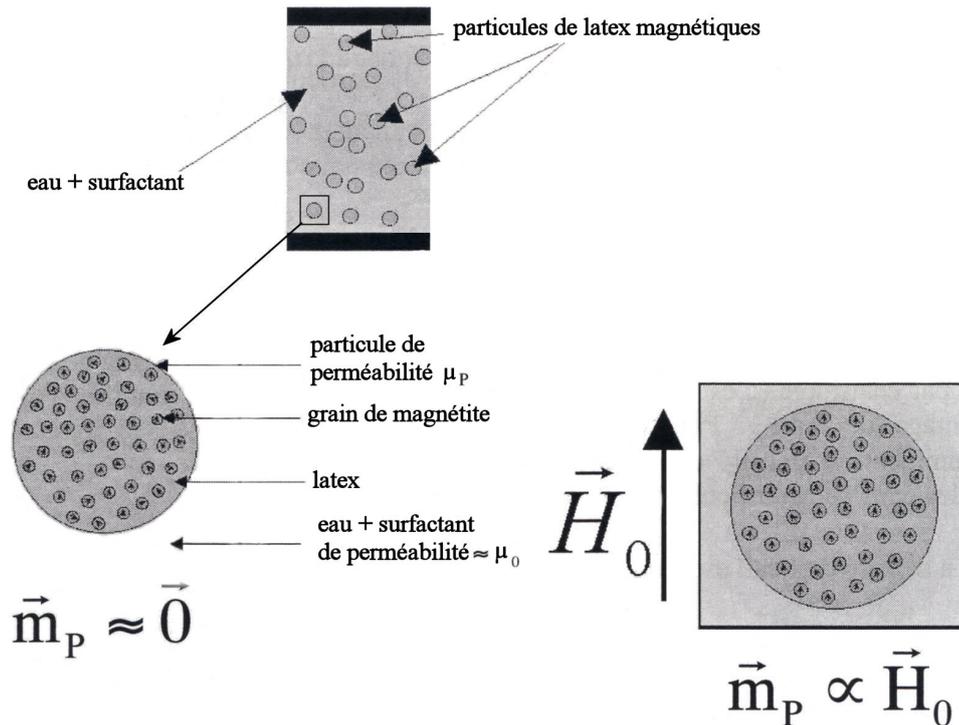


Figure V-22- Les particules de latex magnétiques renferment de la magnétite (40% en masse)

Concernant la seconde « suspension », le choix de l'élastomère s'est porté sur le Rhodorsil RTV 141, qui, grâce à sa transparence, garantit une bonne observation des structures en microscopie en transmission. Le prépolymère réticule après ajout d'un catalyseur en quelques heures à 70°. Les particules sont du fer HQ BASF (faible coût, bonne dispersion, taille d'environ 1,5 μm). Ce fer ex-carbonyle, rappelons-le, a une taille moyenne de 1,5 μm pour une perméabilité relative de 250. Il est obtenu par décomposition thermique des vapeurs de fer pentacarbonyle ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) hautement purifiées par distillation. Sa forme sphérique incorpore des couches concentriques de carbone et d'azote. Ce sont des particules ferromagnétiques qui présentent donc de multiples domaines qui possèdent leur propre aimantation (Figure V-23). La fraction volumique est fixée à 6% pour faciliter les observations.



Figure V-23 - Comportement magnétiques des particules de fer ex-carbonyle

b) Effet du champ

Si l'on assimile les particules à des dipôles magnétiques, l'énergie d'interaction entre deux particules donnée par (1.41) indique que les renforts magnétiques vont s'organiser en chaînes sous l'impulsion du champ externe, tout en repoussant leurs voisins situés dans une zone démarant à 54° de la normale au champ. La structure obtenue sous champ sera donc

composée de particules ou des agrégats de particules arrangés en chaînes uniformément distribuées dans le milieu.

Pour les particules de fer HQ ($d=1,5\mu\text{m}$, $\mu_p=250$), le moment dipolaire est $m=6,6.10^{-24}H_0$, et l'énergie d'interaction pour deux particules en contact, alignées avec le champ :

$$E_M = 1,6.10^{-24} H_0^2 \quad (3.8)$$

tandis que pour la suspension colloïdale ($d=818\text{nm}$, $\mu_p=5$), le moment dipolaire est $6,2.10^{-25}H_0$, l'énergie d'interaction :

$$E_M = 8,8.10^{-26} H_0^2 \quad (3.9)$$

c) L'écoulement

L'objectif est ici de former des bandes de particules ; il va donc s'agir de favoriser la formation d'agrégats dans une direction donnée grâce à un écoulement de cisaillement simple (imposé dans la direction perpendiculaire au champ magnétique) :

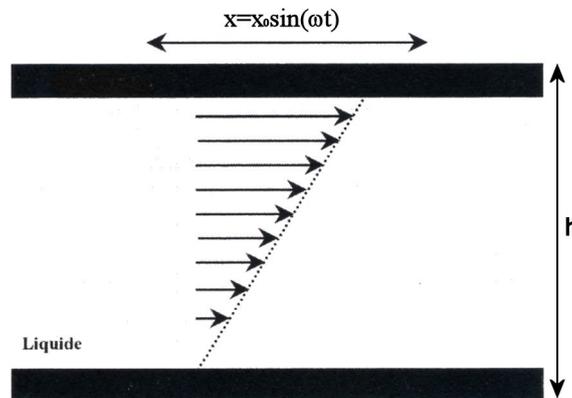


Figure V-24 - Le cisaillement appliqué au système (pour γ suffisamment petit)

Dans la direction de l'écoulement, les petites chaînes de particules créées par le champ vont s'agréger à leurs voisines pour former petit à petit des colonnes orientées dans la direction de la sollicitation mécanique.

La plaque supérieure a un déplacement $x=x_0\sin(\omega t)$, une vitesse $v=v_0\cos(\omega t)$. On définit ainsi un cisaillement :

$$\gamma = \frac{x_0}{h} \quad (3.10)$$

et le taux de cisaillement

$$\dot{\gamma} = \omega\gamma = \frac{\omega x_0}{h} \quad (3.11)$$

Toutefois, toutes les valeurs de γ ne conduisent pas à un écoulement de type Couette (Figure V-24): pour que la vibration appliquée à la plaque supérieure puisse diffuser dans tout l'échantillon par frottement visqueux entre couches limites, le temps caractéristique de diffusion de la couche limite visqueuse doit être inférieure à la période de cisaillement. Autrement, le profil de vitesse est sinusoïdal, d'amplitude diminuant à mesure que l'on se rapproche du plateau fixe (Figure V-25).

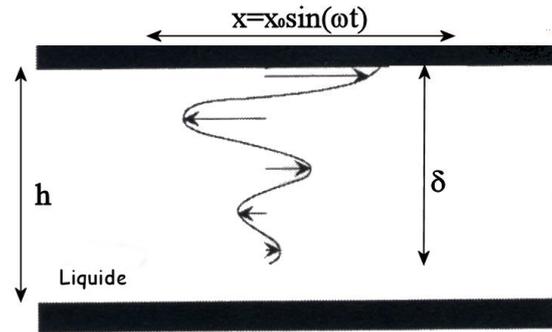


Figure V-25 - Si γ est trop grand, le taux de cisaillement n'est pas uniforme.

La distance à partir de laquelle la vitesse devient négligeable devant celle du plateau vibrant est la profondeur de pénétration δ .

Si le taux de cisaillement est trop faible, les effets magnétiques dominent et la structure classique en chaîne se forme. A l'inverse, un trop grand cisaillement casse toutes les chaînes et conduit à un système homogène constitué de toutes petites chaînes. Les mêmes effets sont observés avec respectivement un champ trop fort ou trop faible. Toute la difficulté sera de trouver le couple taux de cisaillement/intensité champ pour lequel aucun des deux effets ne prend le pas sur l'autre.

Le nombre de Reynolds pour cet écoulement est :

$$Re = \frac{\rho_L h \dot{\gamma} x_0}{\eta} \quad (3.12)$$

Les grandeurs typiques qui seront rencontrées sont une épaisseur de cellule inférieure à $500\mu\text{m}$, des $\dot{\gamma} < 0,3$, une fréquence inférieure à 30Hz. Par conséquent, le nombre de Reynolds sera de $4 \cdot 10^{-3}$ pour la suspension de fer dans l'élastomère, contre près de 10 pour le latex magnétique. Dans ce dernier cas, le nombre de Reynolds est assez élevé (à cause du milieu suspendant, de l'eau), mais aucune turbulence n'a été observée au cours des cisaillements. Nous intéressant essentiellement au mélange fer+polymère, les termes inertiels seront négligés devant les termes visqueux.

La période maximale de cisaillement pour que l'écoulement soit de type Couette peut à présent être calculée. Dans l'hypothèse d'un écoulement laminaire, à faible nombre de Reynolds, l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (3.13)$$

en introduisant la vorticité $\vec{\omega} = \vec{\nabla} \wedge \vec{v}$, (3.13) devient :

$$\rho \frac{\partial \vec{\omega}}{\partial t} = (\vec{\omega} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{v} + \eta \Delta \vec{\omega} \quad (3.14)$$

En négligeant dans (3.14) les termes autres que la diffusion, et comme seul $\frac{dv_x}{dy} \neq 0$, seule la composante ω_z est non nulle. De ce fait, (3.14) peut être approximé par :

$$\frac{\omega_z}{t_v} = \frac{\eta \omega_z}{\rho h^2} \quad (3.15)$$

soit :

$$t_v = \frac{\rho h^2}{\eta} \quad (3.16)$$

en notant t_v le temps caractéristique de diffusion de la couche visqueuse
 Pour travailler sous cisaillement simple, la fréquence maximale de cisaillement sera:

$$N_v = \frac{\eta}{\rho h^2} \quad (3.17)$$

Pour la suspension de latex magnétique ($h_{\max}=200\mu\text{m}$, $\eta=10^{-3}\text{Pa.s}$),

$$N_{\max}=25\text{Hz}$$

Pour le mélange polymère+particules de fer ($h_{\max}=900\mu\text{m}$, $\eta=4\text{Pa.s}$),

$$N_{\max}=4,7\text{kHz}$$

2. Prédiction de la distance interbandes

L'obtention des structures périodiques est le fruit de la compétition entre différentes énergies : l'énergie interne des agrégats (chacun ayant un moment dipolaire magnétique), l'énergie d'interaction entre agrégats et l'énergie de surface (gradient de champ entre la surface et l'intérieur de l'agrégat). Un autre phénomène entre en jeu, à savoir l'équilibre entre la pression magnétique (qui piège les particules dans l'agrégat), et la pression osmotique (de nature entropique). Le calcul de la distance interbandes revient à chercher la distance minimale entre deux domaines ainsi que leur taille e (ou la fraction volumique Φ_a des bandes)

a) Energie magnétique du système

L'énergie magnétique (par unité de volume) du système est le produit du moment magnétique total des agrégats M_a par le champ externe H_0 .

$$\frac{U_m}{V} = -\frac{1}{2} \frac{N_a}{V} M_a H_0 \quad (3.18)$$

en notant N_a le nombre d'agrégats.

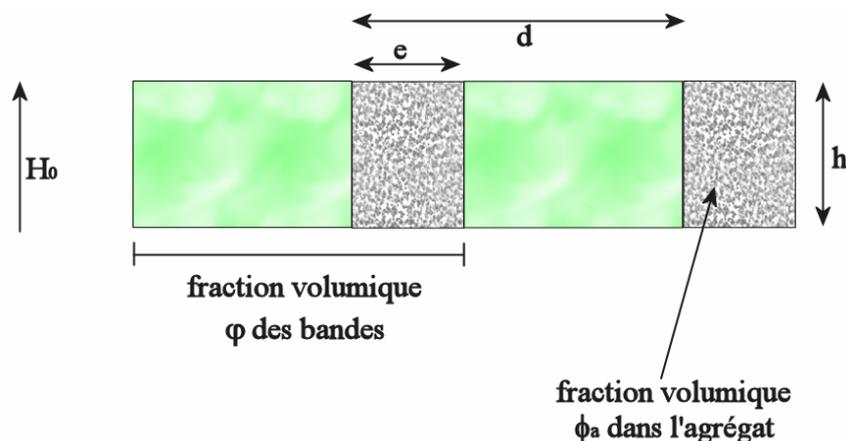


Figure V-26 - Les notations utilisées.

En suivant les notations de la Figure V-26, on introduit la fraction volumique des bandes (agrégats) en supposant qu'il n'y a plus aucune particule entre deux bandes :

$$\varphi = \frac{e}{d} = \frac{N_a V_a}{V} \quad (3.19)$$

et réécrire (3.18) en :

$$\frac{U_m}{V} = -\frac{1}{2} \varphi \frac{M_a}{V_a} H_0 \quad (3.20)$$

Le moment magnétique des agrégats s'écrit en fonction de la susceptibilité magnétique χ_a [11]:

$$M_a = \mu_0 \chi_a H_0 \quad (3.21)$$

où

$$\chi_a = \frac{3\beta\phi_a}{4\pi \left(1 - \beta\phi_a \left(1 - 3D - 2\frac{a}{e}\right)\right)} \quad (3.22)$$

avec

$$\beta = \frac{\mu_p - 1}{\mu_p + 2} \quad (3.23)$$

et D est le facteur démagnétisant des bandes [11]:

$$D = \varphi + \frac{d}{\pi^3 h \varphi} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi i \varphi)}{i^3} \left(1 - e^{-\frac{2\pi i h}{d}}\right) \quad (3.24)$$

Dans (3.22), le terme en $\frac{a}{e}$ représente l'effet de la tension de surface [13] ; cette surface n'est pas une paroi « lisse », car formée de particules.

La quantité Φ_a est la fraction volumique à l'intérieur des agrégats ; il s'agit du rapport de la fraction volumique initiale des charges Φ_0 par la fraction volumique des bandes φ :

$$\varphi = \frac{\phi_0}{\phi_a} = \frac{e}{d} \quad (3.25)$$

b) Les pressions magnétiques et osmotiques

La pression magnétique peut être obtenue à partir de la variation d'énergie d'un système soumis à un champ H_0 [14]. Ce terme tend à empêcher les particules de quitter les agrégats formés.

$$P_m = -\frac{\partial U_m}{\partial V} = \frac{\varphi}{V} \frac{\partial U_m}{\partial \varphi} \quad (3.26)$$

$$\text{car } \frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial \varphi}{\partial V} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \text{ avec } \varphi = \frac{N_a V_a}{V}$$

Au sein des agrégats, une seconde pression contrebalance la pression magnétique ; la somme des deux est très proche de zéro pour des domaines bien formés.

Dans le cas de la suspension de particules magnétiques (browniennes), le second terme est la pression osmotique. Ce terme, de nature entropique, tend à détruire les agrégats : la configuration d'entropie maximale est le système homogène. Une expression couramment utilisée est [15]:

$$\Pi = kT \frac{\phi_a}{V_p} \frac{1 + \phi_a + \phi_a^2 + \phi_a^3}{(1 - \phi_a)^3} \quad (3.27)$$

Or, la fraction volumique au sein des agrégats peut être grande, et cette expression ne décrit plus correctement le système au-delà de $\Phi_a > 30\%$. Une meilleure approximation est fournie par [16]:

$$\Pi = 1,85kT \frac{\phi_a}{V_p (0,64 - \phi_a)} \quad (3.28)$$

Dans cette expression, la valeur de 0,64 correspond à la fraction volumique maximale accessible par un système isotrope désordonné.

Bien entendu, cette expression ne convient que pour le système Brownien. Dans le cas de particules de fer, une autre expression va entrer en jeu : une pression hydrodynamique due au cisaillement [17]. Il s'agit de considérer l'accroissement de pression dans la direction normale aux bandes, causée par l'écoulement du fluide, qui tend à diffuser les particules dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. Nous tiendrons compte de la force de cisaillement entre deux particules (qui varie en $6\pi\eta\dot{\gamma}a^2$) par l'intermédiaire du nombre de Peclet (3.29). Cette pression va croître avec la fraction volumique Φ , diverge au taux de compaction maximal et dépend du nombre de Peclet hydrodynamique qui représente le rapport entre la force hydrodynamique ($6\pi\eta\dot{\gamma}a^2$) créée par le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur une particule, et la force thermodynamique kT/a :

$$\text{Pe} = \frac{6\pi\eta a^3 \dot{\gamma}}{kT} \quad (3.29)$$

soit :

$$P_H = \frac{\text{Pe}}{\left(1 - \frac{\phi}{0,64}\right)^3} \quad (3.30)$$

c) Résolution

La résolution du système consiste donc d'une part à trouver le minimum d'énergie magnétique, et d'autre part à équilibrer les pressions magnétique et osmotique (ou hydrodynamique). Une première équation va relier la distance interbandes avec la fraction volumique au sein des agrégats Φ_a . Pour des champs très intenses, Φ_a tend vers la limite de compaction (0,64), mais de façon générale, cette quantité est à déterminer. C'est là qu'intervient la seconde équation, qui peut être vue comme la minimisation de l'énergie libre du système F par rapport à Φ_a .

Soit à résoudre pour le système Brownien :

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial U_m}{\partial d} \right|_{\varphi} = 0 \\ - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_d = - \left. \frac{\partial U_m}{\partial V} \right|_d - T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_d = P_m + \Pi = 0 \end{cases} \quad (3.31)$$

Et pour la suspension de particules de fer :

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial U_m}{\partial d} \right|_{\varphi} = 0 \\ P_m + P_H = 0 \end{cases} \quad (3.32)$$

qui donnera la distance interbandes pour une hauteur de cellule donnée.

3. Dispositif expérimental

L'obtention de structures en bandes périodiques requiert une sollicitation (cisaillement) de l'échantillon sous un champ magnétique qui lui est perpendiculaire. Le cisaillement est appliqué par un vibreur électromagnétique, tandis que deux bobines de Helmholtz génèrent un champ magnétique homogène au sein de l'échantillon (Figure V-27).

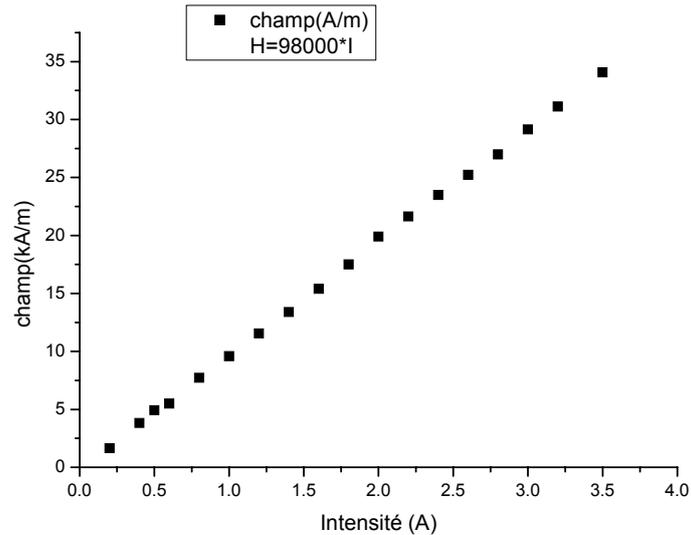


Figure V-27 - Etalonnage champ/intensité des bobines de Helmholtz utilisées

Le vibreur, un Brüel & Kjaer 4810, impose une force directement reliée à l'amplitude du signal sinusoïdal le pilotant. Le déplacement maximum permis est de 3mm. Le constructeur donne la relation force imposée-courant en entrée :

$$F/I = 3,9345 \text{ N/A}$$

Le courant maximal admissible par le vibreur est de 2,4 Ampères ; de ce fait la force maximale imposée sera de 10,1 N. Le signal sinusoïdal alimentant le vibreur est généré par ordinateur puis amplifié.

L'échantillon est placé entre deux plaques de verre ; l'une est solidaire du vibreur, l'autre fixée à une vis pouvant régler l'épaisseur de la cellule au micron près. D'autres vis micrométriques permettent des réglages de la position du vibreur selon tous les degrés de liberté (Figure V-28).

Les grandeurs auxquelles nous souhaitons accéder dans ce montage de viscosimétrie sont la force, le déplacement et leur déphasage. La valeur de la force est directement déduite de l'intensité, elle même mesurée via la chute de tension aux bornes d'une résistance (2,2 Ω , 4W). L'accès au déplacement – qui peut être très petit – est assuré par un capteur optique KD 320A de MT Instruments. Cet appareil électronique possède un détecteur composé de plusieurs fibres optiques ; certaines illuminent la surface cible, tandis que les autres récupèrent le signal réfléchi. L'intensité du signal retour est alors convertie en tension. Le capteur dispose de deux gammes : une première, dédiée aux faibles déplacements, linéaire entre 60 et 145 μm (sensibilité de 21 $\mu\text{m}/\text{V}$). La seconde gamme est linéaire entre 1mm et 2,7mm (pente de 420 $\mu\text{m}/\text{V}$). L'embout de la fibre est placée en vis-à-vis d'une petite surface réfléchissante collée sur la plaque supérieure, et peut être déplacé grâce à une vis micrométrique.

Un logiciel réalisé sous Labview pilote le vibreur, enregistre les signaux force et déplacement et calcule leur déphasage. Chaque mesure correspond à l'enregistrement de 500 périodes dont l'amplitude et la phase sont moyennées.

Un dernier réglage est encore nécessaire : pour que la structure puisse être homogène, il importe que l'écoulement reste bien perpendiculaire au champ dans tout l'échantillon. Autrement dit, les plaques contraignant le fluide doivent être rigoureusement parallèles. Ce

réglage est effectué grâce à un laser, en observant le faisceau réfléchi par le système de plaques. Si les plaques sont parallèles, les figures de réflexion de la plaque supérieure coïncident avec celles de la plaque inférieure. Cette technique permet aussi de régler le zéro d'épaisseur, la figure changeant lorsque les plaques sont en contact.

L'échantillon est observé au moyen d'une caméra CCD ; les images sont visualisées sur un moniteur et au besoin enregistrées sur ordinateur par une carte Pinnacle Studio Deluxe.

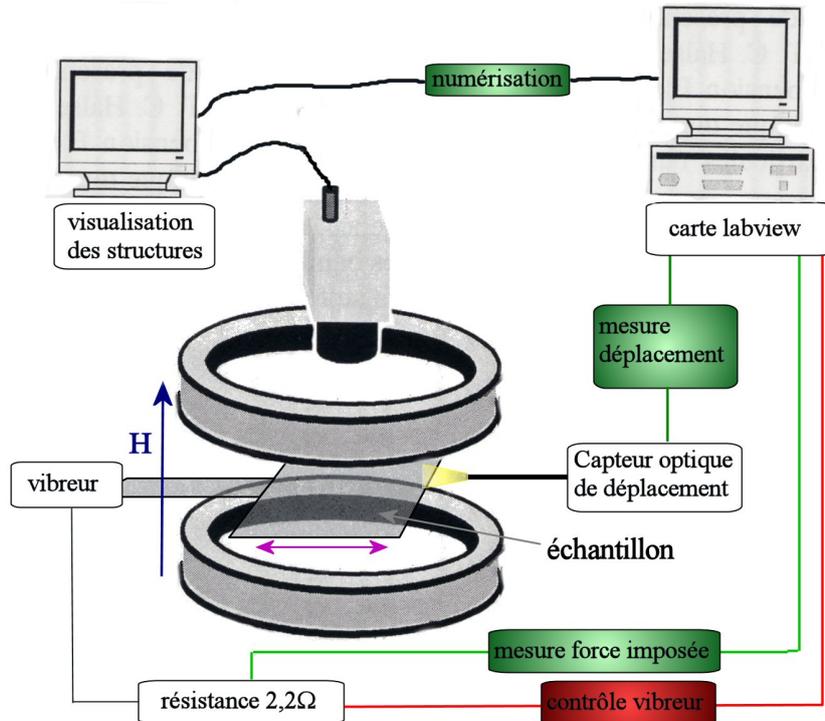


Figure V-28 - Schéma de principe de l'expérience de structuration en bandes.

4. Détermination des propriétés viscoélastiques

Sous l'effet du cisaillement à fréquence N , la suspension exhibe un module élastique complexe, G^* . Ce dernier traduit la présence d'un module de conservation, G' , et d'une viscosité η . Mais la mesure de la force et du déplacement intègre aussi la force de rappel et la force visqueuse du vibreur (membrane caoutchoutique de protection, ressorts de guidage), dont nous allons établir les caractéristiques.

Le bilan des forces agissant sur le système est :

- la force imposée par le vibreur : $f(t) = F \cos(\omega t)$
- la force de rappel due aux ressorts et autres membranes constituant le vibreur $-k(\omega)x^*(t)$
- la force d'amortissement du vibreur, $-\alpha(\omega)\dot{x}^*(t)$
- la force de rappel introduite par l'échantillon que l'on déforme $-G'(\omega)S \frac{x^*(t)}{h}$
- la force visqueuse due au fluide, $\eta(\omega)S \frac{\dot{x}^*(t)}{h}$

L'équation de la dynamique s'écrit :

$$\ddot{x}^*(t) = \frac{F}{m} e^{i\omega t} - \frac{1}{m} \left(k(\omega) + G'(\omega) \frac{S}{h} \right) x^*(t) - \frac{1}{m} \left(\alpha(\omega) + \eta(\omega) \frac{S}{h} \right) \dot{x}^*(t) \quad (3.33)$$

Du fait des diverses composantes visqueuses du système, le mouvement imprimé à la plaque supérieure n'est pas nécessairement en phase avec la force imposée ; le déplacement de la plaque est alors $x = X e^{i(\omega t + \varphi)}$. La relation (3.33) se réécrit en décomposant les parties réelles et imaginaires :

$$\begin{aligned} \frac{F}{mX} \cos \varphi &= \omega_1^2 - \omega^2 \\ \text{où } \omega_1^2 &= \frac{1}{m} \left(k(\omega) + G'(\omega) \frac{S}{h} \right) \end{aligned} \quad (3.34)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{F}{mX} \sin \varphi &= 2\gamma\omega \\ \text{où } \gamma &= \frac{1}{2m} \left(\alpha(\omega) + \eta(\omega) \frac{S}{h} \right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

L'amplitude et la phase du déplacement seront :

$$\begin{aligned} X &= \frac{F}{\sqrt{\left(k(\omega) + G'(\omega) \frac{S}{h} - m\omega^2 \right)^2 + \omega^2 \left(\alpha(\omega) + \eta(\omega) \frac{S}{h} \right)^2}} \\ \tan \varphi &= \frac{\omega \left(\alpha(\omega) + \eta(\omega) \frac{S}{h} \right)}{k(\omega) + G'(\omega) \frac{S}{h} - m\omega^2} \end{aligned} \quad (3.36)$$

En combinant ces relations, le module de conservation G' s'écrit :

$$G'(\omega) = \frac{h}{S} \left(\frac{F}{X} \cos \varphi + m\omega^2 - k(\omega) \right) \quad (3.37)$$

et la viscosité :

$$\eta(\omega) = \frac{h}{S} \left(\frac{1}{\omega} \frac{F}{X} \sin \varphi - \alpha(\omega) \right) \quad (3.38)$$

Si l'on considère l'accroissement de module et de viscosité suite à l'application d'un champ, les expressions de G' et η deviennent indépendantes des paramètres k et α du vibreur. En notant avec les indices 0 et H les forces, déplacements et déphasages respectivement en absence et en présence d'un champ dans (3.37) et (3.38), ces accroissements s'expriment comme :

$$\Delta G'(\omega) = G'_H(\omega) - G'_0(\omega) = \frac{h}{S} \left(\frac{F_H}{X_H} \cos \varphi_H - \frac{F_0}{X_0} \cos \varphi_0 \right) \quad (3.39)$$

et

$$\Delta \eta(\omega) = \Delta \eta_H - \Delta \eta_0 = \frac{h}{S\omega} \left(\frac{F_H}{X_H} \sin \varphi_H - \frac{F_0}{X_0} \sin \varphi_0 \right) \quad (3.40)$$

Détermination des paramètres k et α du vibreur

Les paramètres du vibreur sont déterminés en utilisant la fréquence de résonance du vibreur : toute masse m fixée sur un ressort de raideur k admet une fréquence de résonance $N_{\text{résonance}}$ tel que :

$$N_{\text{résonance}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.41)$$

Il va donc s'agir de fixer une masse donnée à l'extrémité du vibreur, et de déterminer la fréquence de résonance sur la courbe en cloche déplacement en fonction de la fréquence. La masse en question est d'une part le mors fixant la plaque supérieure (pesé à 22,23g), d'autre part l'embout du vibreur (donné par le constructeur à 18g).

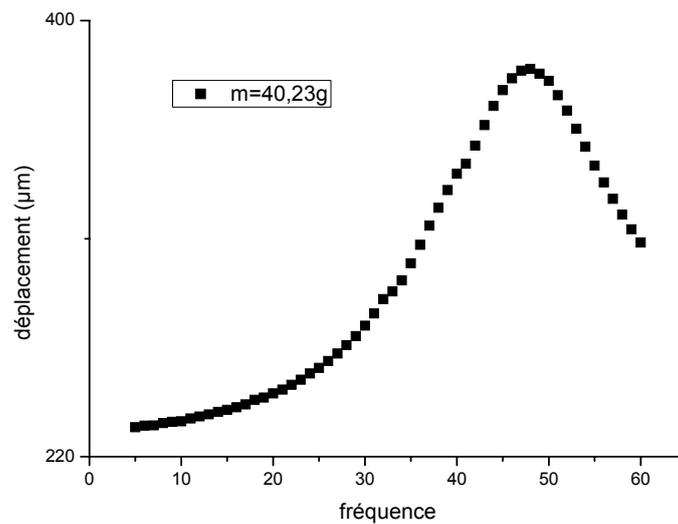


Figure V-29 - Courbe de résonance du vibreur

La fréquence de résonance mesurée est de 47,5Hz (Figure V-29). Par conséquent, la raideur du vibreur est :

$$k = 4\pi^2 m N_{\text{résonance}}^2 \quad (3.42)$$

soit :

$$k = (3583 \pm 40) \text{ Nm}^{-1}$$

Le coefficient d'amortissement est déduit de (3.36), pour une oscillation du vibreur à la résonance, dans l'air. Dans ces conditions, η et G' sont nuls pour l'air, et à la résonance $k = m\omega^2$. (3.36) se réécrit :

$$X = \frac{F}{\alpha(\omega_{\text{rés}})\omega_{\text{rés}}} \quad (3.43)$$

$$\varphi = \frac{\pi}{2}$$

D'où $\alpha_{\text{rés}} = 13,2$

Les valeurs de k et α aux autres fréquences sont données par :

$$k = \frac{F}{X\sqrt{1+\operatorname{tg}^2\varphi}} + m\omega^2$$

$$\alpha = \frac{F}{X\omega\sqrt{1+\frac{1}{\operatorname{tg}^2\varphi}}}$$
(3.44)

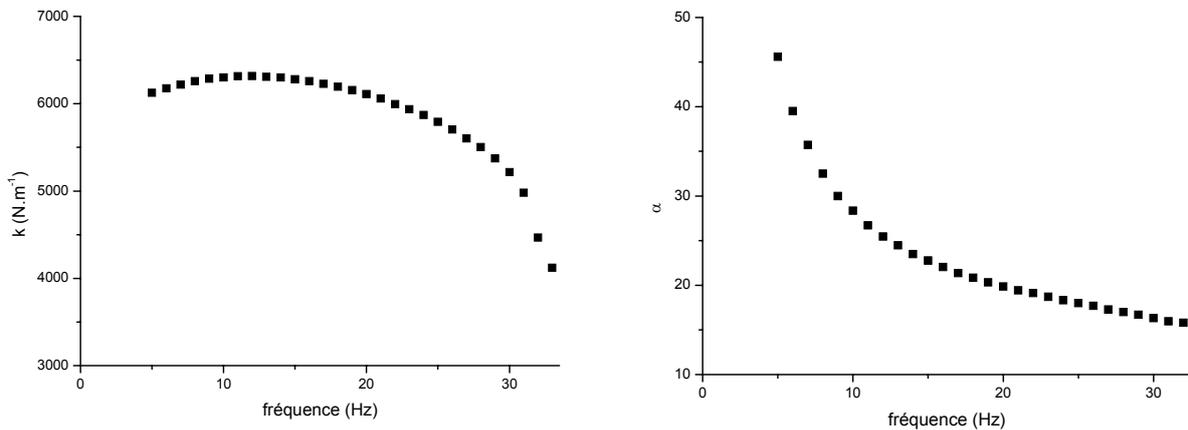


Figure V-30 - Variation des paramètres k et α avec la fréquence.

Le montage de viscosimétrie peut être vérifié en mesurant la viscosité de deux élastomères et en la comparant à celle donnée par Rhodia. Pour ce faire, le polymère (non catalysé) est déposé dans la cellule ; la hauteur de cette dernière est fixée à $500\mu\text{m}$, et le matériau sollicité à $\dot{\gamma} = 0,3$. La viscosité du fluide est calculée à partir de la relation (3.38).

- Pour le RTV1062 : $\eta=41,9$ Pa.s (donné pour 45Pa.s)
- Pour le RTV 141 : $\eta=7,6$ Pa.s (donné pour 3,5Pa.s)

Cet appareil semble bien adapté aux systèmes visqueux (quelques dizaines de Pa.s), mais moins au-delà (il y a un facteur 2 entre la viscosité réelle et celle mesurée sur le polymère 141). La présence d'une membrane amortissante au sein même du vibreur rend ce dispositif assez peu sensible pour la mesure de faibles viscosités. Par conséquent, nous ne présenterons pas de mesure de η sur la suspension de magnétite.

5. Etude du système brownien

Ce système brownien est ici utilisé comme matériau modèle : nous chercherons d'abord à établir le meilleur protocole expérimental pour créer une structure en bandes périodiques, tandis que la mesure de la distance interbandes pour diverses épaisseurs de cellules servira de point de comparaison avec le système à base de particules de fer. La magnétorhéologie de ce milieu sera explicitée, bien que l'impossibilité de mesurer la variation de viscosité avec le champ (occultée par le fort amortissement de la membrane du vibreur) limite l'analyse.

Tout d'abord, la suspension (faiblement concentrée : $\varphi=3,5\%$) est réhomogénéisée dans son flacon en la secouant fortement ; elle est ensuite introduite grâce à une micropipette entre les plaques de verre parallèles. Une fois la distance interplaque réglée, la vibration sinusoïdale

est mise en route à $\gamma=0,3$ à une fréquence de 10Hz. Le champ magnétique est alors progressivement augmenté jusqu'à atteindre un champ de 5kA/m. Il s'agit de trouver le bon compromis entre l'intensité du champ magnétique – qui tend à agréger les particules en une structure type colonne – et l'agitation : trop importante, les agrégats formés sont cassés et l'on tend vers un système isotrope ; trop faible, les chaînes de particules ne pourront coalescer en bandes.

La période de la structure en bandes est évaluée en fonction de l'épaisseur de la cellule.

Pour ces structures sont formées par l'agrégation de particules sous l'effet de l'écoulement, deux procédures sont applicables :

- d'abord mettre en œuvre un écoulement ; les particules individuelles en mouvement seront alors progressivement agrégées par la montée progressive du champ magnétique
- créer préalablement une structure colonnaire grâce au champ, puis agréger cette structure en bandes sous l'effet de l'écoulement

a) Mise en œuvre de l'écoulement puis montée du champ

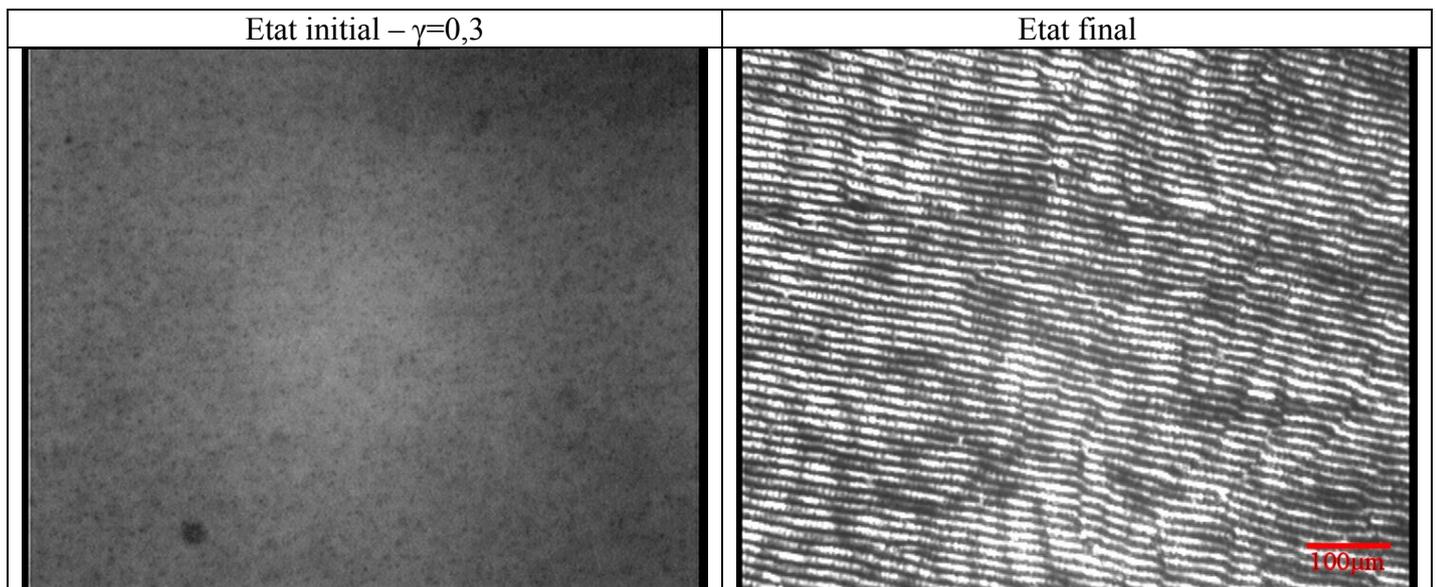


Figure V-31 - Création de bandes périodiques en créant un écoulement antérieurement à la montée du champ

La périodicité des bandes est de 89 bandes par millimètre.

b) Création de structures colonnaires puis cisaillement

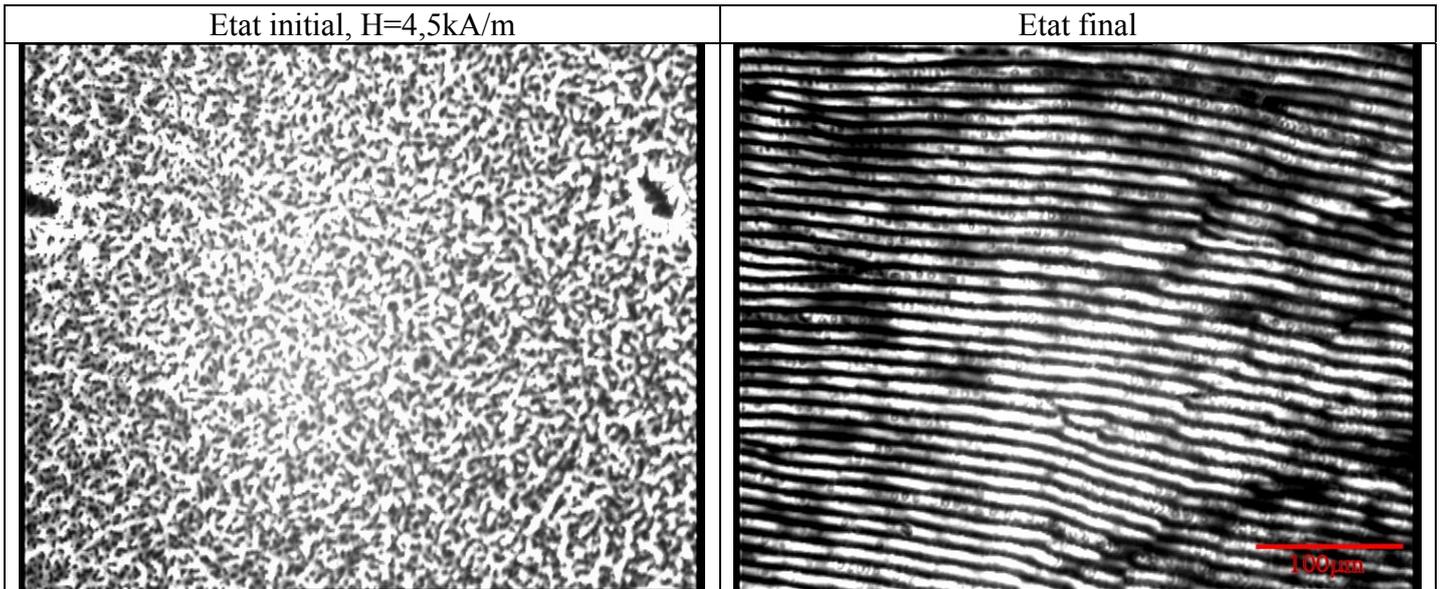
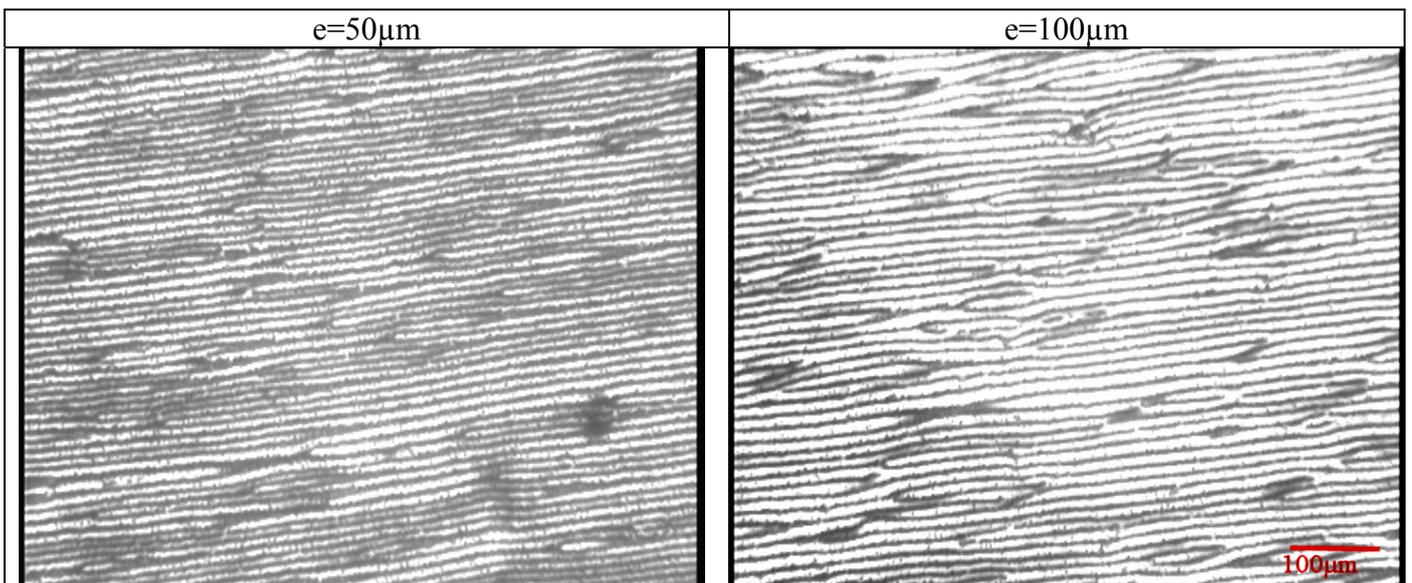
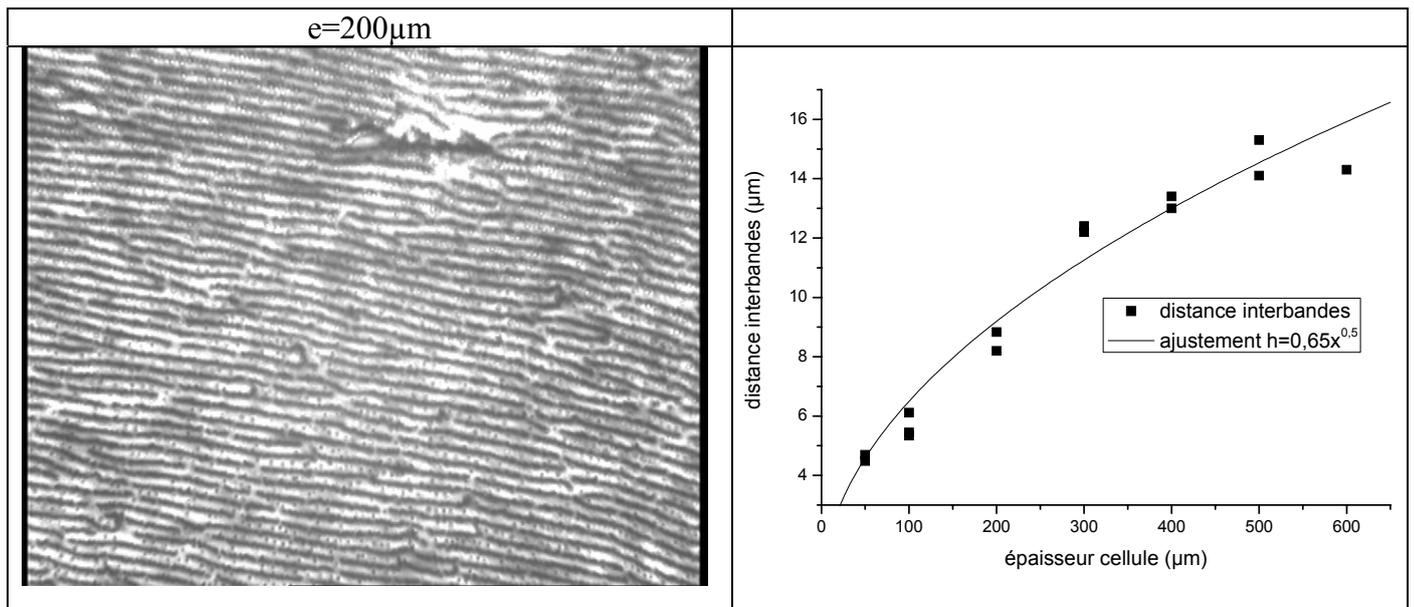


Figure V-32- Création de bandes périodiques en créant un écoulement postérieurement à la montée du champ

Cette méthode aboutit à 93 bandes par millimètre. La différence n'étant pas significative, il apparaît donc que les deux méthodes aboutissent à la même périodicité de bandes. Des résultats similaires ont été obtenus pour le système non brownien fer+élastomère.

c) Variation de la distance interbandes en fonction de l'épaisseur de la cellule





Des structures périodiques ont été créées au sein d'une dispersion de particules magnétiques browniennes. La périodicité est conditionnée par l'épaisseur de la cellule ; la distance interbande varie comme la racine carrée de cette épaisseur, même si l'analyse des clichés indique que plus l'épaisseur de la cellule est importante, plus les structures présentent des défauts.

d) Mesures viscométriques

Dans ce système, le champ a pour effet de « durcir » les bandes de particules, ce qui se traduit par un accroissement du module du milieu. Si le gain est important par rapport à l'état initial du système, il reste faible dans l'absolu (quelques centaines de pascals)... Il est vrai que la faible perméabilité de ces particules ($\mu_p=5$) ne permet pas de générer de fortes forces magnétiques (Figure V-33).

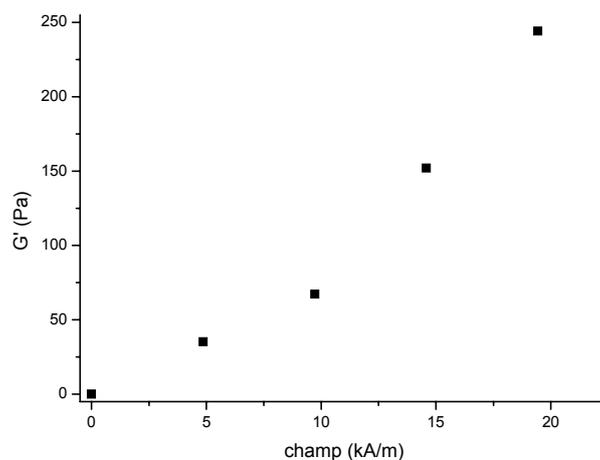


Figure V-33 - Variation du module G' en fonction du champ ($N=10\text{Hz}$, $\gamma=0,3$)

6. Etude du système élastomère+fer HQ

Le système précédemment étudié était idéal : particules monodisperses, browniennes, et bien dispersées dans de l'eau. Des structures similaires peuvent néanmoins être créées dans un milieu bien plus complexe : un mélange de particules de fer et d'élastomère. Les particules utilisées sont du fer HQ de chez BASF (taille moyenne : $1,5\mu\text{m}$) et l'élastomère est le Rhodorsil RTV 141, qui, de par sa transparence, autorise l'observation des structures dans les mêmes conditions que précédemment. La fraction volumique du mélange a été fixée à 6,2%, afin de faciliter l'observation de la formation des bandes.

Le protocole expérimental reste dans l'ensemble inchangé. Seule une étape de dispersion des particules de fer a été ajoutée, pour partir de la configuration la plus homogène possible. Pour ce faire, le fer est peu à peu mélangé à l'élastomère dans un mortier, puis pilé. Au besoin, le catalyseur est ajouté. La préparation est alors dégazée, puis placée entre les plaques du vibreur.

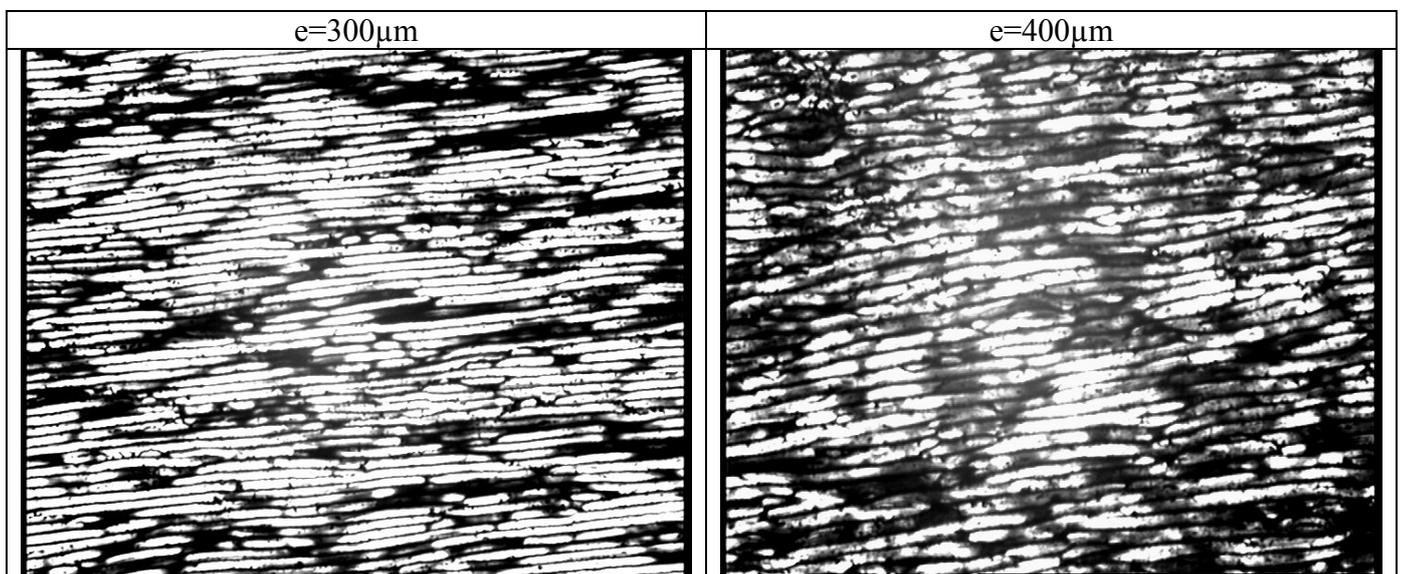
Lorsqu'il s'agit de faire réticuler l'élastomère, une fois les structures formées, le cisaillement est stoppé et le mélange chauffé à 80° environ durant 3 heures au moyen d'une résistance chauffante. Le champ est alors coupé et le matériau caractérisé le lendemain.

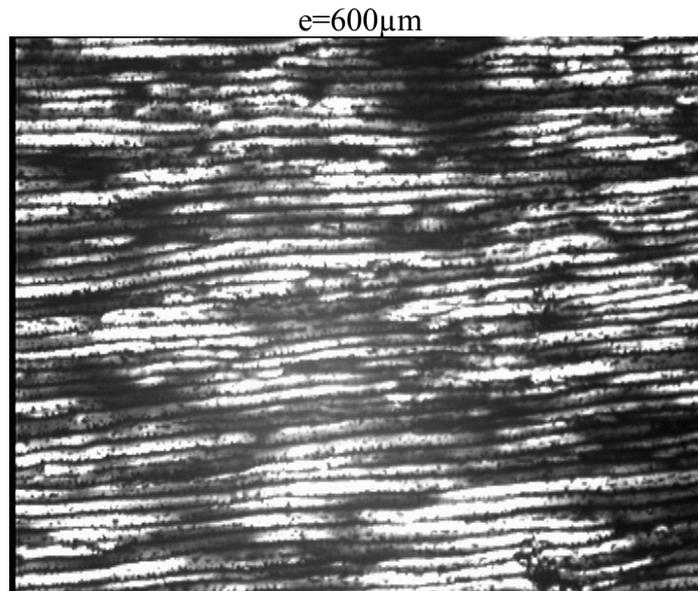
Trois différences importantes ont été constatées :

- un champ nettement plus intense est requis pour qu'une structure en bande apparaisse.
- Des bandes périodiques peuvent être constituées jusqu'à des épaisseurs avoisinant le millimètre. La viscosité de l'élastomère permet un écoulement de Couette jusqu'à des fréquences et épaisseurs de cellule importantes
- Les bandes restent bien formées lors de l'arrêt de la sollicitation et du champ : les particules de fer HQ ne sont pas browniennes...

a) Structures obtenues

Les bandes périodiques de particules ont été réalisées en augmentant lentement le champ jusqu'à 15kA/m (pour la magnétite, la structure se formait à moins de 5kA/m), pour un taux de cisaillement de 20s^{-1} environ. Plus l'épaisseur de la cellule est grande, plus les défauts sont nombreux... Une microstructure « convenable » peut malgré tout être atteinte pour une hauteur de cellule avoisinant le millimètre.





b) Période des bandes en fonction de l'épaisseur de la cellule

Là encore, la distance interbande est fonction de l'épaisseur de la cellule. La tendance est moins nette qu'avec la suspension de magnétite (Figure V-34). On peut penser que le fer sédimente, présente de petits agrégats, ce qui rend le processus plus délicat à contrôler en particulier pour les grandes épaisseurs de cellules.

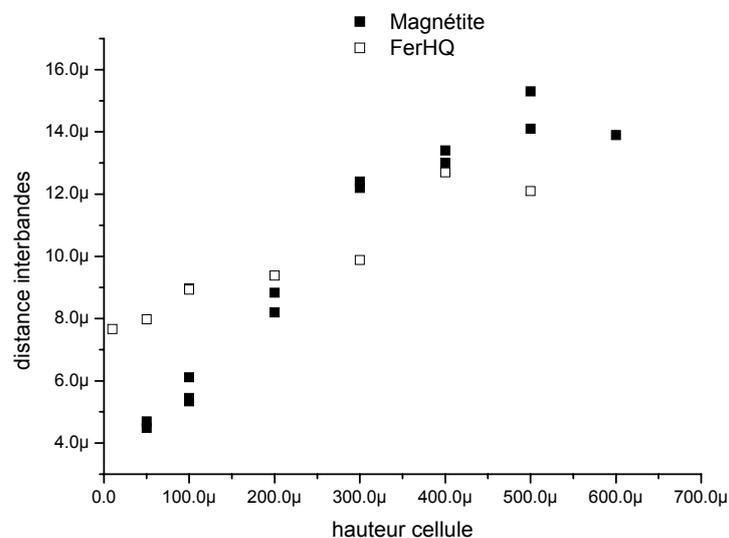


Figure V-34 - distance interbande en fonction de l'épaisseur de la cellule, pour le système brownien et les particules de fer

c) Viscométrie

i. Polymère à l'état liquide

Le comportement magnétorhéologique du système a été étudié alors qu'il est encore en phase liquide. Sont comparés les comportements des systèmes structurés en bandes et en colonnes. A 20Hz, la variation de G' et de η en fonction du champ est reportée Figure V-35. Lors des

mesures, le taux de cisaillement ne dépassera pas 0,1 pour ne pas casser les colonnes formées. Il est à noter qu'à champ nul, la suspension présente un module G' élevé. Il apparaît que le module de conservation de la structure en bande est 30% supérieur à celui de la structure colonnaire, la différence de viscosité est quant à elle de 40%. Le sens de cette variation se retrouve pour $\Delta G'$ et $\Delta \eta$ (qui sont l'accroissement de G' et de η dû au champ magnétique); le gain reste toutefois modeste, à peine plus de 10% de G' . Les ordres de grandeurs sont tout de même nettement plus grands que pour la suspension brownienne, ce qui s'explique par la nature même de ces deux matériaux : la particule de fer contribue entièrement aux propriétés magnétiques, à l'inverse du latex dont seul le cœur contribue, avec une perméabilité bien moindre.

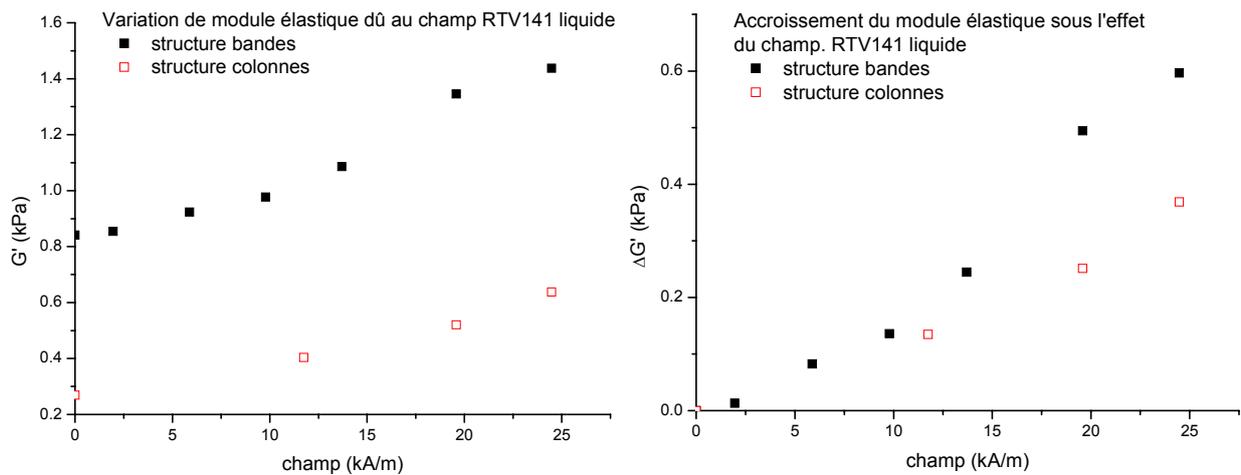


Figure V-35 - Module de conservation (à gauche) et accroissement de module dû au champ (à droite), pour des structurations en bandes périodiques et en colonnes (i.e. la structure « classique »). $\gamma=0,1$ $N=20\text{Hz}$.

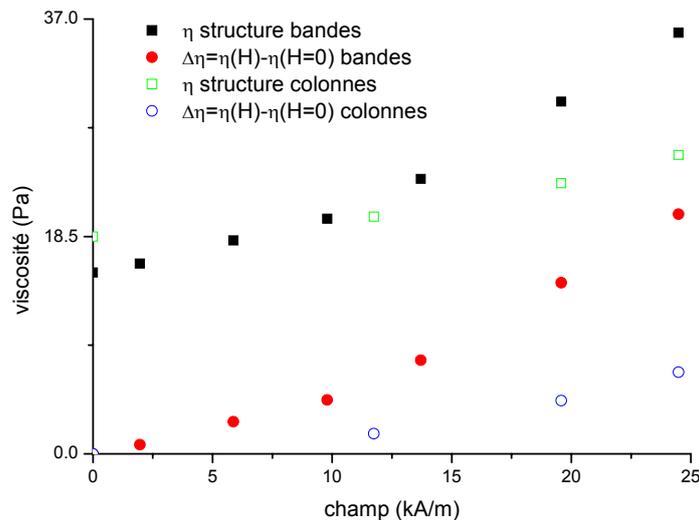


Figure V-36 - Evolution de la viscosité et accroissement de η sous champ pour une structuration en colonnes et en bandes, en phase liquide

ii. Elastomère réticulé

L'avantage d'utiliser un élastomère pour cette création de bandes périodiques est qu'il est possible de figer la microstructure en faisant réticuler l'élastomère. De ce fait, le matériau solide ainsi créé pourra être facilement testé dans diverses configurations, en particulier en cisillant dans le sens normal ou tangentiel aux bandes.

Bien sûr, le module de cisaillement augmente très fortement : il passe de quelques 3kPa en phase liquide à plus de 300kPa. Le module en cisaillement dans le sens des bandes est de 314 kPa contre 302 kPa dans le sens transverse à $\dot{\gamma} = 1,1$, sans champ (Figure V-37). Maintenant, en présence d'un champ externe, la différence de module est toujours en faveur de la sollicitation dans le sens de bandes, avec une différence de module qui évolue entre 3 et 9 kPa contre 0,3 à 1,7 kPa pour une sollicitation transverse (Figure V-40). Cette différence provient d'un nombre de recombinaisons des liaisons entre particules plus élevé dans le cas d'une sollicitation parallèle à la direction des bandes. Dans cette dernière configuration, lorsque le cisaillement vainc la force magnétique entre deux particules, la bande de particules se casse mais le nombre de particules voisines auxquelles elle peut se recombinaison reste élevé (Figure V-38). En revanche, un cisaillement dans la direction perpendiculaire conduira lui aussi à des cassures, mais l'épaisseur des bandes étant petite devant leur longueur, la probabilité de trouver un autre morceau de chaîne au voisinage est faible (Figure V-39).

Il est à noter que ces valeurs sont très supérieures à l'accroissement de module en phase liquide (où dG' variait entre 0,1 et 0,6 kPa) : lorsque l'élastomère est encore fluide, les bandes de particules ne sont maintenues que par le champ et le cisaillement, et la faible sollicitation utilisée pour la mesure permet aux structures agrégées par le champ de légèrement pivoter sans pour autant casser les liaisons particules/particules induites par le champ. A l'inverse, dans le système réticulé, la structure est fermement maintenue par l'élastomère, maximisant ainsi l'effet du champ : la seule façon qu'ont les bandes rigidifiées par le champ d'être cisillées est de casser certains agrégats de particules créés par le champ.

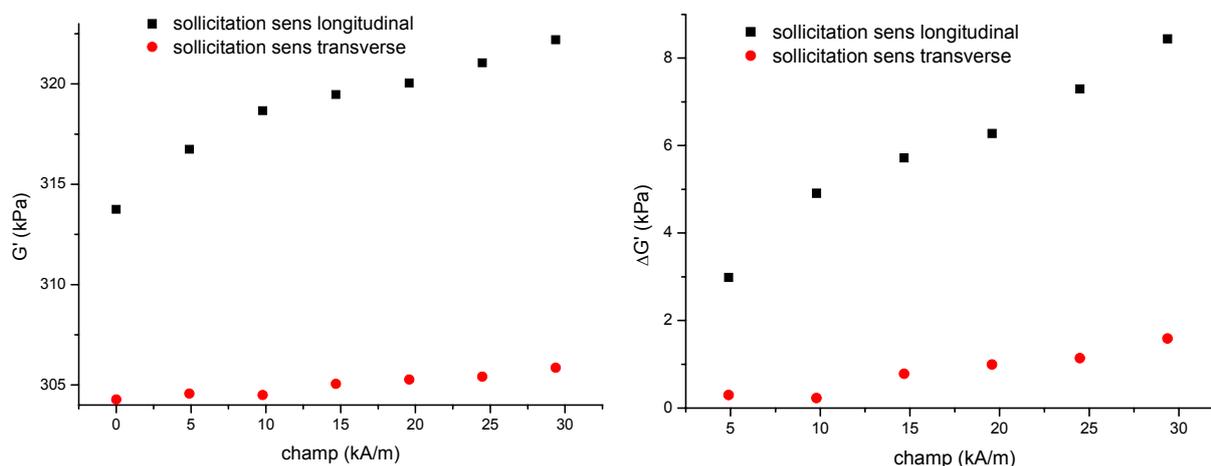


Figure V-37 - Propriétés viscométriques d'un composite à matrice RTV141 (réticulé) contenant des bandes périodiques faites de particules de fer (structure sandwich), sollicitées dans la direction normale ou tangentielle aux bandes, en fonction du champ.

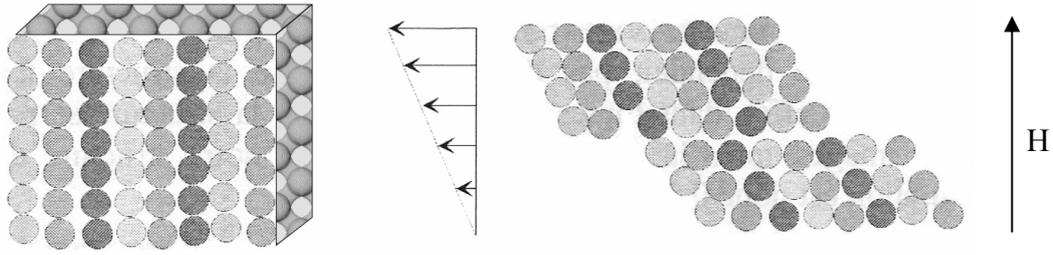


Figure V-38 - Cisaillement sous champ dans la direction parallèle aux bandes. De nombreuses liaisons entre particules persistent.

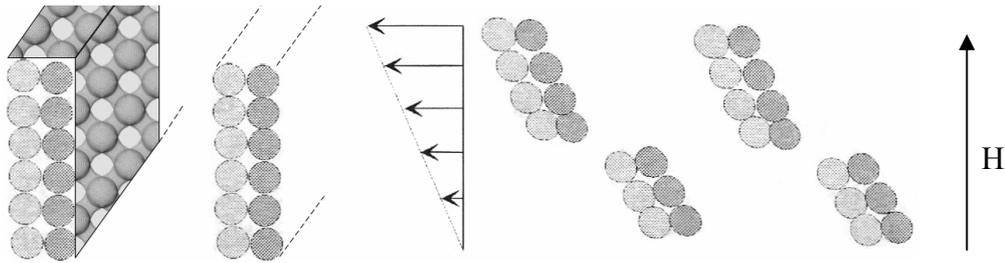


Figure V-39 - Cisaillement sous champ dans la direction perpendiculaire aux bandes. Les bandes sont cassées, sans possibilité de se recombinaer.

Enfin, le comportement en fréquence de ce matériau est à l'image de ce qui avait été observé au cours des essais en traction/compression (chapitre 2) : le module G' reflète le comportement viscoélastique de l'élastomère, tandis que le champ introduit un simple décalage des courbes (Figure V-40).

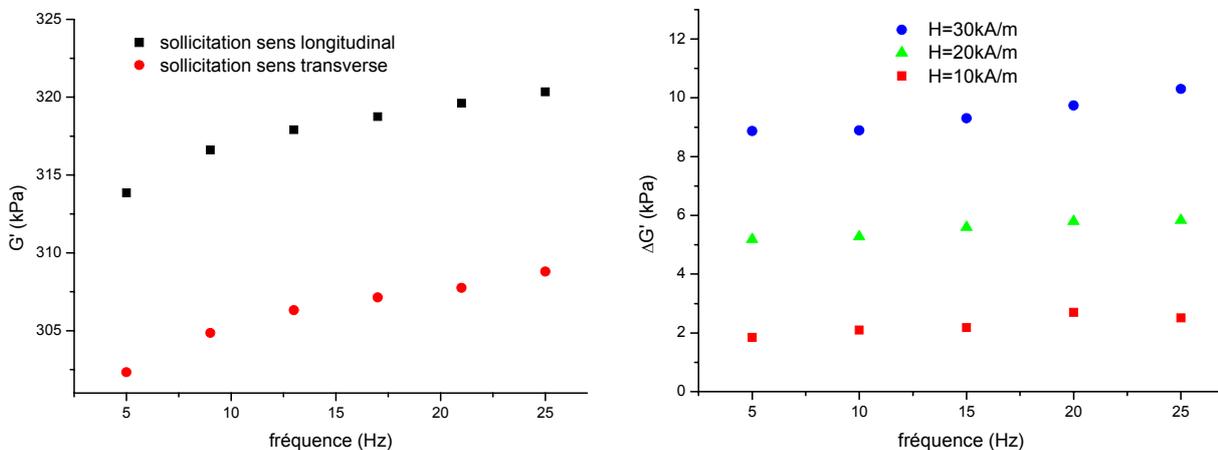


Figure V-40 - Propriétés viscométriques d'un composite à matrice RTV141 (réticulé) contenant des bandes périodiques faites de particules de fer (structure sandwich). Comportement en fréquence et en champ.

7. Modélisation viscoélastique

Le comportement viscoélastique du matériau à bandes périodiques peut être modélisé, en phase liquide et solide.

Le matériau structuré en bandes se compose d'une structure périodique, alternance de phases concentrées (fluide+particules) et de zones quasi-exemptes de charges. Connaissant le module effectif de chacune des phases, le module effectif de ce composite pourra être calculé. Le modèle suivant repose sur deux hypothèses : premièrement, dans la bande chargée, les particules ont un arrangement isotrope ; deuxièmement, la phase interbandes ne contient plus aucune particule.

a) Phase liquide

Pour les suspensions faiblement concentrées, le module dynamique effectif est donné en fonction des modules de la matrice et des inclusions par :

$$G_{eff}^* = G_m^* \left(1 - \frac{15\phi(1-\nu_m)(1 - \frac{G_i^*}{G_m^*})}{7 - 5\nu_m + 2(4 - 5\nu_m) \frac{G_i^*}{G_m^*}} \right) \quad (3.45)$$

qui se réduit dans le cas d'inclusion parfaitement rigides et d'une matrice incompressible à :

$$G_{BP}^* = G_m^* \left(1 + \frac{5}{2}\phi \right) \quad (3.46)$$

La taille de la bande chargée et de la bande sans particule ont été mesurées. Pour une épaisseur de cellule de 400 μ m, la bande chargée a une largeur de 3,5 μ m pour une zone libre de particules mesurant 9,5 μ m. Sachant que la fraction volumique initiale ϕ_0 est de 6,2%, la fraction volumique de particules dans la bande est de 23%. On supposera ensuite que les particules ont un arrangement isotrope au sein des bandes (le champ seul créerait des chaînes, ici on conjugue un faible champ et un écoulement favorisant l'agrégation des charges), ce qui permet de calculer le module effectif des bandes à partir de (3.46).

Le module de cisaillement du polymère RTV141 a été mesuré à 20Hz sur le même dispositif. Au final, les modules de la bande chargée et du polymère à l'état liquide sont :

$$\begin{aligned} G_{liq}^* &= 2,7\text{kPa} \\ G_{bande}^* &= 4,3\text{kPa} \end{aligned} \quad (3.47)$$

Dans cette phase liquide, la sollicitation se fait selon le sens des bandes ; le module total peut être facilement calculé à partir du schéma de Voigt si les effets de bords sont négligés (bandes de longueur infinie), et en ne tenant pas compte de tractions sur les faces latérales (déformations planes) :

$$G_{tot}^* = \phi_{bande\text{chargée}} G_{bande}^* + (1 - \phi) G_{RTV}^* \quad (3.48)$$

Le module effectif ainsi obtenu est de 3,1kPa. La valeur expérimentale est de 3,3kPa (Figure V-35).

b) Composite réticulé

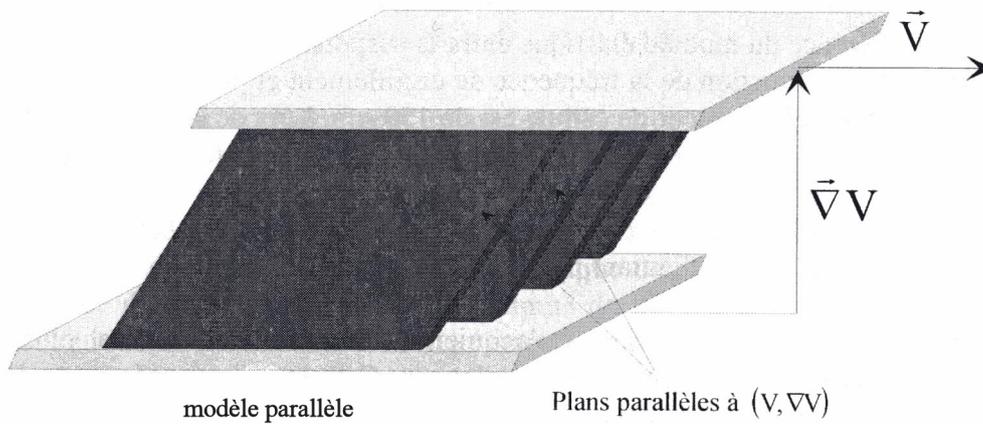
La démarche est similaire à celle exposée pour la phase liquide. Deux cas se présenteront, selon la direction de sollicitation.

i. Sollicitation longitudinale

L'échantillon est sollicité dans la direction des bandes. Le modèle parallèle donné en (3.48) s'applique, mais Christensen donne une résolution plus complète :

$$G_{eff}^* = \phi_{BP} G_{BP} + (1 - \phi_{BP}) G_{RTV} + \frac{\phi_{BP} (1 - \phi_{BP}) G_{BP} G_{RTV} (v_{BP} - v_{RTV})^2}{3(\phi_{BP} G_{BP} (1 - v_{RTV}^2) + (1 - \phi_{BP}) G_{RTV} (1 - v_{BP}^2))} \quad (3.49)$$

en notant par les indices BP et RTV les modules de cisaillement et de Poisson respectivement pour la bande chargée en particules et pour la zone d'élastomère pur. Les deux modules G_{RTV} et G_{BP} ont pour l'un été mesuré, pour l'autre calculé sur la base d'une organisation isotrope concentrée, cf. (3.47).

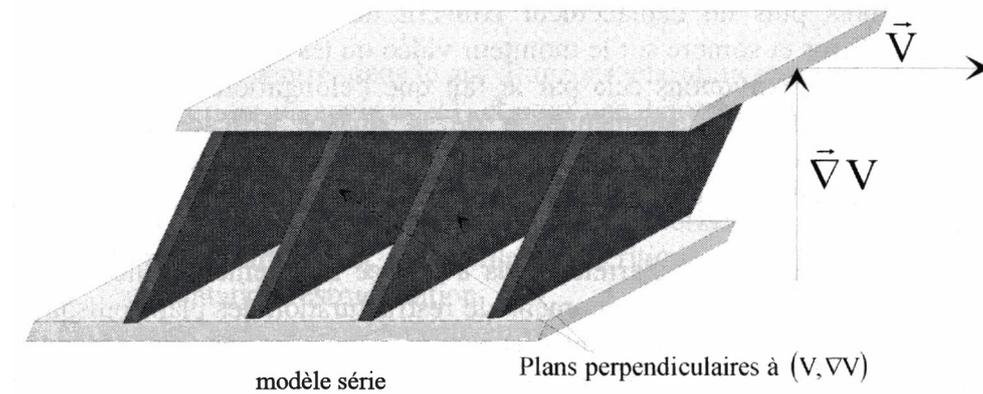


A 20Hz, le module de cisaillement du polymère a été mesuré à 270kPa, et l'on calcule le module de cisaillement du système à bande parallèles ($\Phi_{BP}=23\%$) à 313 kPa à partir de (3.49) et à 312 kPa en utilisant (3.48). La valeur expérimentale est de (319 ± 18) kPa (Figure V-40).

ii. Sollicitation transverse

Dans cette configuration, la sollicitation est perpendiculaire aux bandes ; on a affaire à un système de bandes chargées et non chargées arrangées en série. Le module effectif d'un tel système peut être calculée à partir du schéma de Reuss [18] :

$$G_{eff}^* = \left(\frac{\phi_{BP}}{G_{BP}^*} + \frac{1 - \phi_{BP}}{G_{RTV}^*} \right) \quad (3.50)$$



A partir des modules des différentes phases calculés plus haut, on obtient $G^*=299\text{kPa}$ (contre un module mesuré de $(309\pm 16)\text{kPa}$, Figure V-40).

De bons accords entre modules expérimentaux et théoriques sont obtenus à partir des modèles série et parallèle d'un matériau composite structuré en bandes périodiques. Il faut garder à l'esprit qu'ici l'élastomère a un comportement très proche du linéaire et que l'on est limité par l'appareillage aux petites déformations.

c) Prédiction de la périodicité des bandes

Des structures périodiques ont été formées en combinant l'effet d'un écoulement (cisaillement) et d'un champ magnétique unidirectionnel perpendiculaire. Un système brownien modèle bien étudié a servi ici de référence ; la prédiction de la périodicité des bandes exposée en début de chapitre donne sans surprise un bon accord. Plus novateur, des structures similaires ont été réalisées au sein d'un élastomère, à partir de particules de fer non browniennes. Ce changement de comportement des particules vis-à-vis de l'agitation thermique a été pris en compte dans le modèle en remplaçant le terme de pression osmotique par une pression hydrodynamique proportionnelle au taux de cisaillement, conduisant à un très bon accord avec l'expérience.

Pour ces deux systèmes, la tension de surface a été prise comme paramètre ; cette tension vient du changement du champ de Lorentz en bordure des bandes magnétiques, dont l'épaisseur est proportionnelle au rayon des particules ; le terme a/e de l'équation (3.22) sera ainsi ajusté. L'ajustement s'est fait en diminuant la tension de surface d'un facteur 600 pour le système Brownien et 80 dans le cas des particules de fer. L'hypothèse avancée pour expliquer cet ajustement est que la surface n'est pas bien définie à l'échelle de quelques particules : on a en quelque sorte une surface « fluctuante » [13].

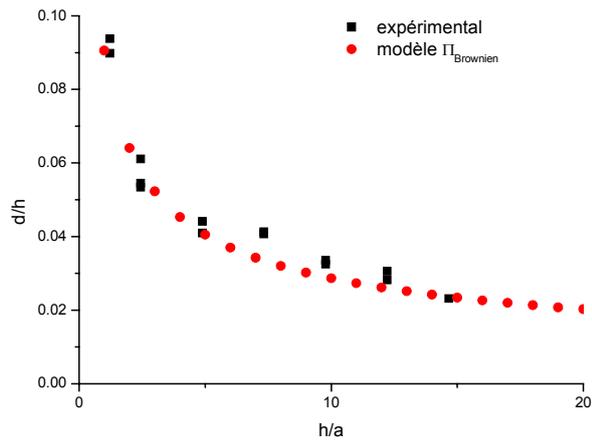


Figure V-41 - Périodicité des bandes mesurées et prédites, dans le cas du système brownien.

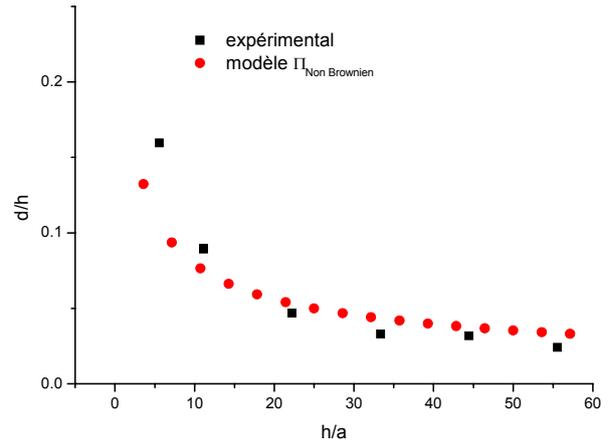


Figure V-42 - Périodicité des bandes mesurées et prédites, dans le cas du système non brownien.

IV. Conclusion

A travers des expériences de magnétostriction et de résistivité, il a été possible de prédire l'état et l'évolution de la microstructure. Sous champ, la magnétostriction d'un composite structure ($\varphi=10\%$) peut atteindre jusqu'à 1,2% (à $H=120\text{kA/m}$) ce qui prouve l'existence d'un petit gap entre les particules, organisées en chaînes. Pour ce même champ, la contrainte initiale (en maintenant une déformation macroscopique nulle), est de 4.5kPa. Ces deux données ont servi à élaborer une modélisation, qui indique que les chaînes au sein des élastomères MR ne courent pas d'un bout à l'autre de l'échantillon, car la fraction de chaînes dans la direction de structuration est de 83%. Il faut garder à l'esprit qu'au sein des chaînes, l'organisation des particules est complexe: on a certainement affaire à des colonnes de particules, des agrégats, des défauts qui réduisent l'efficacité du champ. Par conséquent, si la qualité de la microstructure pouvait être améliorée, l'effet magnétostrictif pourrait être fortement accru.

Dans un second volet, nous nous sommes intéressés au changement de résistivité des composites MR avec la pression. Nous avons montré qu'il dépendait fortement des interactions polymère/particules, et conduisait à une chute de plusieurs ordres de grandeur de la résistivité selon la contrainte à laquelle le matériau était soumis. Ceci souligne les conséquences des réorganisations de la microstructure des élastomères MR, qui fournit de nouvelles propriétés et applications à ces matériaux.

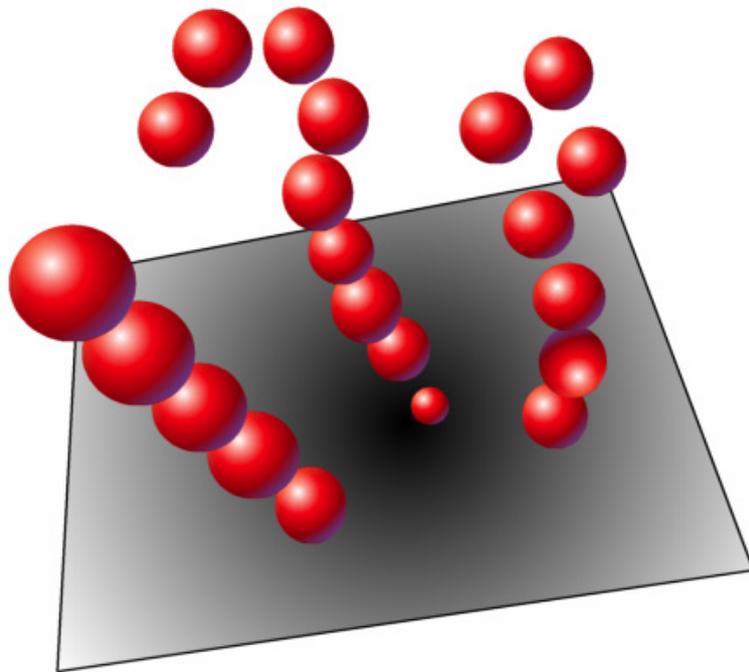
Enfin, poursuivant des travaux réalisés sur des suspensions magnétiques, des particules de fer ont pu être arrangées en structures périodiques au sein d'élastomères (en phase liquide) et figées par réticulation de ces derniers. Par la suite, des systèmes magnétiques, constitués que ce soit d'une suspension de particules magnétiques colloïdales (d'une taille de 818 nm), ou de particules non browniennes dispersées dans un élastomère, ont servi de support de test à un modèle de séparation de phase, en introduisant soit une pression osmotique adaptée au système brownien, soit une pression de cisaillement. Il est aussi apparu que l'accroissement de module élastique obtenu par application d'un champ est amplifié lorsque les particules sont emprisonnées dans la matrice élastomérique (réticulée). Dans cette configuration, les agrégats formés par le champ sont obligés de se briser sous cisaillement, alors qu'ils peuvent tourner en phase liquide, ce que traduit la nette différence du $\Delta G'$ (l'accroissement de module dû au champ), respectivement pour une phase liquide et un milieu réticulé de 0,6 et 6kPa (pour un champ de 20kA/m. Cette microstructure possède sous champ des propriétés fortement anisotropes, le $\Delta G'$ valant 6,3 ou 1,2 kPa selon que l'on cisaille dans la direction parallèle ou transverse aux des bandes.

Références

- [1] GINDER J., CLARK S., SCHLOTTER W., NICHOLS M., "Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers", *International Journal of Modern Physics B*, 16, **17-18** (2002) 2412-2418
- [2] JIN S., SHERWOOD R., MOTTINE J., TIEFEL T., OPILA R., "New, z-direction anisotropically conductive composites", *Journal of Applied Physics*, 64, **10** (1988) 6008-6010
- [3] WYCISK R., POZNIAK R., PASTERNAK A., "Conductive polymer materials with low filler content", *Journal of Electrostatics*, 56, **1** (2002) 55-66
- [4] PRAMANIK P., KHASTGIR D., SAHA T., "Conductive nitrile rubber composite containing carbon fillers: studies on mechanical properties and electrical conductivity", *Composites*, 23, **3** (1992) 183-191
- [5] DAS N., CHAKI T.K., KHASTGIR D., "Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites", *Carbon*, 40 (2002) 807-816
- [6] WEBER M., KAMAL R., "Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites", *Polymer Composites*, 18, **6** (1997) 711-725
- [7] DORBOLO S., AUSLOOS M., VANDEWALLE N., "Reexamination of the Branly effect", *Physical Review E*, 67, **4** (2003) 40302-40314
- [8] KAMARINOS G., VIKTOROVITCH P., BUYLE BODIN M., "Instabilités de conduction dans les poudres métalliques", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 280, **15** (1975) 479-481, Paris
- [9] LAYOUNI K., CANTOURNET S. *et al.*, "Experimental investigation and modelling of compressibility induced by damage in carbon black reinforced natural rubber", *Proceedings of the Reinforced Polymers Europe-China Symposium (2004) Nancy*
- [10] CUTILLAS S., "Etude des structures induites par un champ et un écoulement", thèse de doctorat (1996), Nice
- [11] CARLETTO P., "Structures et rhéologie d'une suspension de particules magnétiques", thèse de doctorat (2001), Nice
- [12] CARLETTO P., BOSSIS G., CEBERS A., "Structures in a magnetic suspension subjected to unidirectional and rotating field", *International Journal of Modern Physics*, 17-18 (2002) 2279-2285
- [13] CARLETTO P., BOSSIS G., "Field-induced structures and rheology of a magnetorheological suspension confined between two walls", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) S1437-S1449
- [14] ROSENSWEIG, "Ferrohydrodynamics", Cambridge University Press (1985)

- [15] CARNAHAN N.F., STARLING K.E., “Equation of state of non-attracting rigid spheres”, *Journal of Chemical Physics*, 51 (1969) 635-636
- [16] RUSSEL W.B., SAVILLE D.A., SCHOWALTER W.R., “Colloidal dispersions”, Cambridge University Press (1989)
- [17] CUTILLAS S., BOSSIS G., CEBERS A., “Flow-induced transition from cylindrical to layered patterns in magnetorheological suspensions”, *Phys. Rev. E*, 57, 1 (1998) 804-811
- [18] LUTHERN J., “The dynamic mechanical behaviour of carbon black filled EPDM parallel and series models”, *Polymer*, 34, 20 (1993) 4241-4246

Conclusion



Conclusion

Les élastomères magnétorhéologiques sont des matériaux actifs qui font l'objet depuis peu d'un vif intérêt, tant scientifique qu'industriel. Ce travail de recherche a poursuivi cette logique selon trois grands axes : mieux comprendre l'évolution de la microstructure au cours de tractions ou de compressions quasistatiques, déterminer l'origine et modéliser la forte dissipation d'énergie observée lorsque le composite est soumis à des sollicitations dynamiques, et enfin tirer de ces composites structurés sous champ des propriétés autres que mécaniques (résistivité, organisation périodique de la microstructure...).

L'étape décisive conditionnant les propriétés de ces composites polymère à particules MR est la structuration des particules magnétiques, initialement dispersées, en une organisation colonnaire unidirectionnelle, impulsée par un champ magnétique intense (250kA/m). Une fois la matrice réticulée, la structure en chaîne de particules est conservée et sera à la base du contrôle actif du matériau par un champ magnétique externe (même de faible intensité).

En traction quasi-statique, la structure colonnaire créée lors de la réticulation de la matrice caoutchoutique ne renforce que modestement le matériau par rapport au système isotrope. Il en va tout autrement lorsque le composite est soumis à un champ magnétique, puisque pour un champ de 123kA/m, la contrainte s'accroît de près de 40kPa pour $\phi=30\%$ (et dans la plupart des cas exhibe un maximum d'effet à une certaine déformation : 4-5% pour une matrice RTV1062, 2% si du RTV141, plus rigide, est employé), conduisant, selon la rigidité de la matrice, à des changements de module conséquents. Or, sur la base de chaînes parfaites, allant d'un bout à l'autre de l'échantillon, les contraintes magnétiques théoriques sont bien plus importantes. La stratégie a alors été de développer un traitement chimique de la surface des particules de fer visant à renforcer l'adhésion charge-matrice afin de mieux maintenir la microstructure au cours des sollicitations et de garder le plus longtemps possible le bénéfice de la structuration des particules en chaînes unidirectionnelles. Des molécules courtes (γ APS, γ MPES, BTSE), difonctionnelles (vis-à-vis du fer et de l'élastomère silicone), ont pu être greffées sur l'oxyde naissant créé à la surface du fer. Du point de vue mécanique, l'efficacité de ce greffage a été prouvée par des essais arrachements de plaques de fer, qui ont conduit à une simple rupture des faibles liaisons fer-élastomère pour des surfaces non traitées (l'énergie d'adhésion G_a est mesurée à 17J/m²), et à un renforcement considérable pour des surfaces greffées: l'énergie d'adhésion étant multipliée par plus de 600, le détachement laisse la place à des ruptures cohésives. Du point de vue chimique, la qualité du greffage a été évaluée par des analyses d'extrême surface, dévoilant une évolution du primaire au cours du temps (début de polymérisation) et une complexité de l'état de surface. Appliqué au composite, cette différence est retrouvée lors de sa toute première traction : le module du système greffé est de 710kPa contre 420 sans traitement (et 390kPa en isotrope). Mais au cours de l'allongement, les faibles distances entre particules au sein d'une même chaîne font que la contrainte critique de rupture est très vite atteinte, entraînant progressivement la rupture des liaisons charge-matrice. Au final les modules des composites traités et non traités deviennent très similaires dès la seconde traction : le greffage accentue l'effet Mullins sans pour autant augmenter l'effet magnétorhéologique. Le traitement de surface a alors été mis à profit dans un autre but : servir de socle à la modélisation de l'endommagement de la

microstructure : sans traitement, au fil de la déformation, l'élastomère va se détacher progressivement des charges alors qu'un greffage repoussera à de plus grandes valeurs cette déformation/contrainte critique et conduira plutôt à une rupture suivie d'une brusque chute des propriétés mécaniques du système.

Au sein des composites structurés, l'accès à l'évolution de la microstructure est compliqué par le grand nombre de paramètres entrant en jeu, sans compter avec la difficulté d'isoler les phénomènes les uns des autres (agrégats, défauts...); pour faciliter la compréhension et asseoir un modèle sur des bases solides, un système macroscopique idéal constitué de deux sphères (greffées ou pas) a été utilisé. Sa raison d'être est qu'une fois un anneau d'élastomère ajouté autour des sphères, une cellule élémentaire est construite, véritable « brique » générant, par réplication le long d'un axe, une chaîne modèle du composite structuré. Tous les paramètres étant contrôlés, un modèle analytique de milieu effectif, basé sur l'élasticité linéaire, a pu prédire la relation $\sigma(\varepsilon)$ de deux de ces sphères aux surfaces greffées. En transposant cette cellule élémentaire au composite structuré, le comportement mécanique de la première traction du matériau (aux charges greffées) a été correctement prédit pour un gap séparant les particules au sein des chaînes égal à 5,6% du rayon des inclusions. Maintenant, dans le cadre des liaisons charge-polymère faibles, une modélisation analytique du décollement a été proposée : en dessous d'une certaine contrainte critique, le matériau ne subit aucun endommagement, mais dès que l'énergie élastique dépasse l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons et créer une nouvelle surface, un décollement se produit et la contrainte macroscopique chute. En élargissant l'approche de milieu effectif proposée par Christensen et en utilisant des simulations par éléments finis pour prédire la taille de la cavité, l'évolution de la contrainte pour ces deux sphères puis de la cellule élémentaire a été définie. Il a alors été possible d'améliorer la précédente modélisation du composite et de prédire (aux petites déformations) le module des composites greffés ou pas, tout en tenant compte du comportement singulier de la première traction. Dans ce dernier modèle, une distribution de gap a été introduite, suivant un profil gaussien centré en $g_0/a=3,8\%$ avec un écart-type de $2,8g_0$.

Toujours au niveau de la microstructure, il a été observé par des cycles, aussi bien en traction qu'en compression, qu'une forte énergie était dissipée par le composite soumis à un champ magnétique. Plus surprenant sont les contraintes négatives mesurées au retour à déformation nulle. Ainsi, à $\varphi=10\%$ pour un champ de 123kA/m, σ vaut -1kPa (pour une déformation maximale $\varepsilon_{\max}=2,5\%$) et descend à -23kPa (pour $\varepsilon_{\max}=40\%$). Le phénomène inverse est obtenu si le matériau est comprimé sous champ, amenant cette fois à des contraintes positives, c'est-à-dire que la microstructure se réorganise sous l'effet combiné du champ et de la sollicitation : les décollements et autres cavités autorisent une certaine mobilité des charges, que le champ met à profit pour mieux aligner les particules ! La complexité des chaînes peut aussi être vue (indirectement) par l'intermédiaire de la magnétostriktion « libre » du composite, qui atteint 1,2% à $H=123\text{k/Am}$ ($\varphi=10\%$, matrice RTV1062), confirmant l'existence d'un petit gap séparant les charges, et de la contrainte initiale enregistrée en présence du champ, alors que la déformation macroscopique est maintenue à zéro. Or les calculs FEM de force magnétique (basés sur le gap précédemment modélisé) ne conduisent pas tels quels à un accord avec ces deux données expérimentales : pour modéliser à la fois cette striktion et la contrainte sous champ, la structure des chaînes a dû être complexifiée et faire intervenir à la fois des agrégats (qui créent localement des zones plus rigides et limitent la striktion), mais aussi de larges portions de polymère séparant les chaînes dans la direction de la structuration (qui jouent le rôle de « tampon » et baissent la contrainte magnétique macroscopique).

Toutes ces données suggèrent que la structure en chaînes unidirectionnelles créée lors de la réticulation de l'élastomère n'est pas optimale et gagnerait à être améliorée.

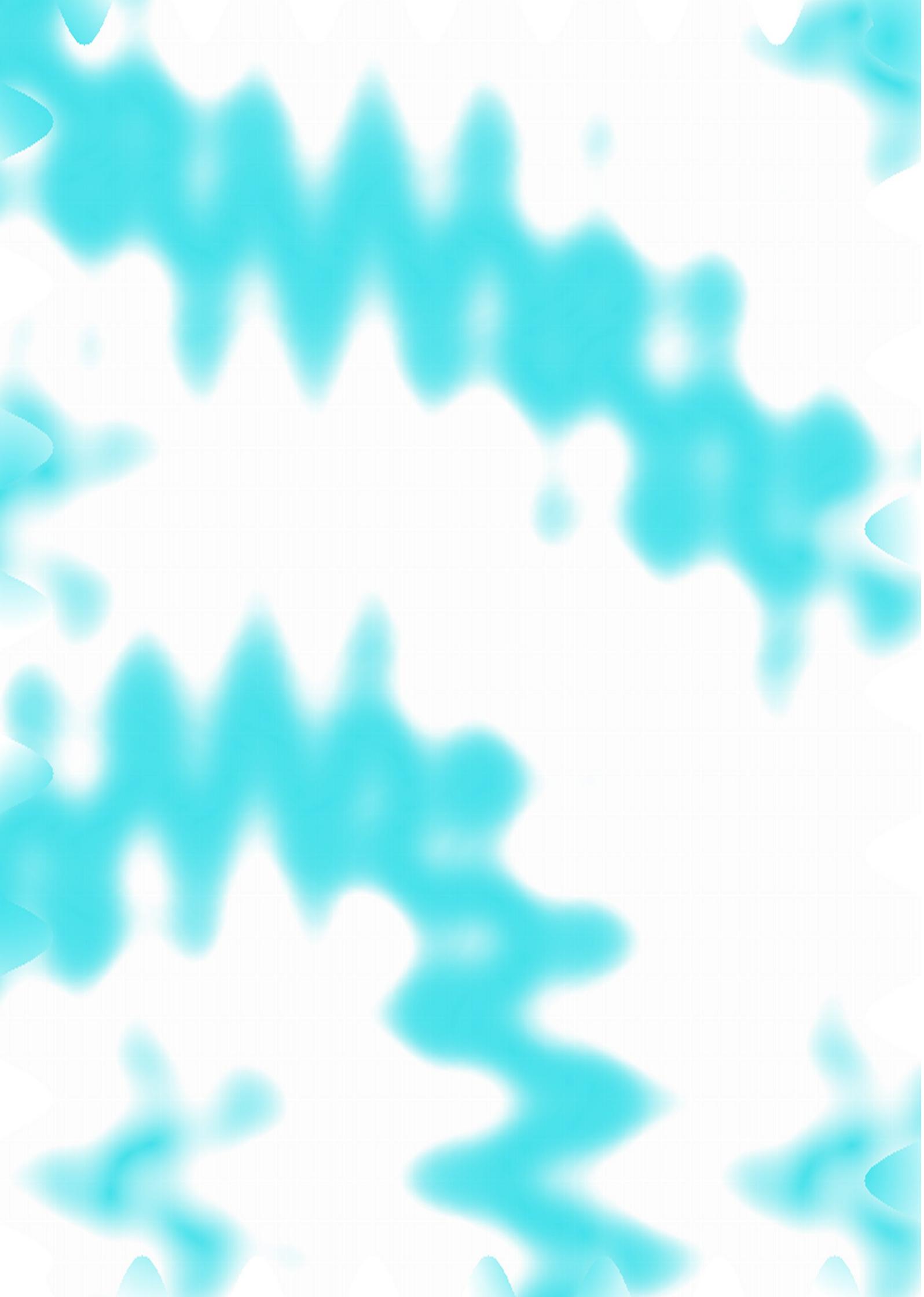
Le quatrième volet de cette thèse est consacré au comportement du composite sous sollicitations dynamiques. Le composite structuré voit son module diminuer avec la déformation (effet Payne), un peu comme les élastomères chargés isotropes, mais avec une amplification du phénomène. Ainsi à $\phi=30\%$, le module de conservation passe de 900 à 200kPa (pour ε allant de 2.10^{-5} à 2.10^{-2}) ; l'effet est encore renforcé en présence d'un champ magnétique, puisque E' passe de 22 à 0,8MPa ($H=43\text{kA/m}$). L'hypothèse repose sur une évolution de la microstructure ayant pour origine le décollement progressif de l'élastomère des charges ; le mouvement des cavités, s'ouvrant et se fermant sans cesse, va être à l'origine de la dissipation d'énergie introduite dans le système. La démarche tant expérimentale que théorique est similaire à celle suivie en statique, à savoir considérer dans un premier temps un système macroscopique (avec un traitement de surface des sphères ou pas), modéliser, puis appliquer au composite. Il a été ainsi possible de modéliser aussi bien le module que l'énergie dissipée.

Enfin, le dernier thème abordé dans ce manuscrit est l'obtention de propriétés particulières, autres que mécaniques. En quasi-statique, il a été possible de rendre les composites conducteurs, et d'obtenir des résultats pour le moins saisissants. Tout d'abord, à protocole de structuration identique, les composites à base de RTV1062 restent isolants ($R>10^8 \Omega$), tandis que le RTV141 fournit un matériau conducteur (quelques ohms), prouvant si besoin est, l'importance des interactions entre les charges et la matrice dans ce genre de système ! Plus surprenant, la résistivité augmente avec la déformation jusqu'à un certain seuil où la résistivité chute, y compris pour le composite qui était isolant (on gagne près de 8 ordres de grandeur). Ces résultats peuvent être associés à la géométrie de l'éprouvette (compression au centre de l'échantillon, cavitation), bien qu'à l'échelle macroscopique n'ait pas été observé de corrélation entre la contrainte et la résistivité.

Pour terminer, des structures périodiques à l'échelle micrométrique ont pu être engendrées au sein des élastomères en combinant les effets d'un champ magnétique et l'un écoulement (cisaillement). Ce système résulte d'un équilibre entre l'énergie interne des agrégats (chacun ayant un moment dipolaire magnétique), l'énergie d'interaction entre agrégats et l'énergie de surface (gradient de champ entre la surface et l'intérieur de l'agrégat), que l'on peut voir comme une compétition entre la pression magnétique (qui tend à agréger les particules) et la pression hydrodynamique (qui tend à les détruire). Un modèle, déjà développé pour des suspensions Browniennes, a été modifié en introduisant une pression hydrodynamique de cisaillement, pour prédire avec succès la distance interbandes en fonction de l'épaisseur de la cellule.

Ces travaux sont riches en perspectives. On pense notamment au volet touchant à la résistivité, où l'on pourrait coupler la création de cavités à la résistivité (en mesurant la variation de volume de l'échantillon). Pour mieux comprendre l'évolution de la microstructure, des mesures *in-situ* de microrhéométrie pourraient être entreprises (contact inter-particules...). Dans le même registre, sous sollicitations dynamiques, un couplage pourrait être fait entre l'effet Payne et l'évolution de la résistivité au cours du temps. Par ailleurs, les essais magnétorhéologiques (et de magnétostriction) ont indiqué que la microstructure formée n'était pas optimale. Des tests où l'on couplerait sollicitations et champ permettraient l'amélioration de la microstructure et l'optimisation des propriétés magnétorhéologiques. Enfin, l'emploi de simulations par éléments finis qui prendraient en compte à la fois le comportement mécanique de l'élastomère et celui magnétique des charges esquisserait un modèle magnétorhéologique plus précis que l'approximation à des chaînes parfaites.

Sic libri finis sed non quaestionis



Titre : Propriétés élastiques et viscoélastiques de matériaux composites adaptatifs : du traitement de surface des charges au comportement magnétorhéologique

Résumé :

Les élastomères magnétorhéologiques sont des matériaux composites actifs, aux propriétés mécaniques contrôlées par un champ magnétique. Ils sont composés de particules magnétiques, structurées en chaînes unidirectionnelles au sein d'une matrice élastomère silicone. Les essais sous champ ont révélé un fort accroissement des propriétés mécaniques : jusqu'à 35kPa pour un module de 62kPa en traction statique, et en dynamique un gain sur E' de 600kPa à $\varepsilon=1\%$, qui atteint même 21MPa à $\varepsilon=10^{-5}$! Dans ce dernier cas, la structuration en chaînes va de pair avec une nette augmentation de l'effet Payne et de la dissipation d'énergie, encore accentuée en présence d'un champ, même modeste (15kA/m). L'hypothèse avancée est un décollement progressif de l'élastomère des charges sous l'effet des fortes contraintes locales, entre deux particules (en quasi-contact). Pour faciliter l'étude, un traitement de surface à base de molécules couplantes, fonctionnelles, a été mis au point. La modélisation a d'abord été effectuée sur un système macroscopique (où tous les paramètres sont contrôlés), et validée par des simulations par éléments finis (FEM). Une méthode de milieu effectif prédit le comportement du composites aux charges greffées (avant décollement), tandis qu'une approche semi-analytique, utilisant un critère de décollement de Griffith, calcule le comportement viscoélastique du composite MR. La complexité de la microstructure et son évolution ont été évaluées, sous champ, par des cycles quasi-statiques (aboutissant à des σ de -40kPa à $\varepsilon=0$) et des mesures de magnétostriction. D'autres propriétés originales peuvent être obtenues : piézorésistivité, bandes périodiques (guides magnétiques).

Mots-clé : Elastomères magnétorhéologiques, Matériaux actifs, Effet Payne, Greffage, Piézorésistivité, Magnétorhéologie, Viscoélasticité.

Title: Elastic and viscoelastic properties of smart composite materials: from the surface coating of the particles to the magnetorheological behaviour

Summary:

Magnetorheological elastomers are smart composite materials, whose properties can be controlled by a magnetic field. They are made of magnetic particles, structured in unidirectional chains inside a silicone elastomer. Under field, the tests have revealed a high increase of the mechanical properties: up to 35kPa for a modulus of 62kPa in quasistatic tension, and in dynamic solicitation a raise of E' of 600kPa at $\varepsilon=1\%$, which can even reach 21MPa at $\varepsilon=10^{-5}$! In this latest situation, the structuring of the particles in chains also results in a sharp increase of Payne effect and the energy dissipation, much more pronounced under field, even a tiny one (15kA/m). We assume that the bonds between the polymer and the particles progressively break due to the high local stresses between two particles (in quasi-contact). To ease the study, a chemical treatment of the surface of the particles has been set up thanks to functional molecules. The modelling has firstly been built on a macroscopic system (where all the parameters are controlled), and validated by finite elements simulations (FEM). An effective medium method can predict the behaviour of a composite with grafted particles (before debonding), whereas a semi-analytical approach, using a Griffith debonding criteria predicts the viscoelastic behaviour of the MR elastomer. The complexity of the microstructure and its evolution have been evaluated, under field, by quasi-static cycles (leading to a σ of -40kPa at $\varepsilon=0$) and magnetostriction measurements. Other properties can be obtained, such as: piezoresistivity, periodic stripes (magnetic guides)...

Keywords: Magnetorheological elastomers, Smart materials, Payne effect, Coating, Piezoresistivity, Magnetorheology, Viscoelasticity.