



HAL
open science

Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure

V. Le Saux

► **To cite this version:**

V. Le Saux. Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2010. Français. NNT: . tel-00542506

HAL Id: tel-00542506

<https://theses.hal.science/tel-00542506>

Submitted on 2 Dec 2010

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.



université de bretagne
occidentale



THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : Sciences Pour l'Ingénieur

Spécialité: Mécanique des Matériaux, des Structures et des Fluides

École Doctorale SICMA IED 3731

présentée par

Vincent LE SAUX

Préparée au LBMS (EA 4325)

Laboratoire Brestois de Mécanique et
des Systèmes

Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure

Soutenue le 27 octobre 2010 à l'ENSIETA

devant le jury composé de :

Philippe PILVIN

Professeur, UBS, LIMATB EA 4250 / *président*

Jean-Claude GRANDIDIER

Professeur, ENSMA, Institut PPRIME UPR 3346 / *rapporteur*

Lucien LAIARINANDRASANA

Maître de Recherche HDR, ENSMP, CdM UMR 7633 / *rapporteur*

Peter DAVIES

Ingénieur de Recherche HDR, IFREMER / *examineur*

Alan MUHR

PhD CEng CPhys, TARRC / *examineur*

Laurent SOHIER

Maître de Conférences, UBO, LBMS EA 4325 / *examineur*

Sylvain CALLOCH

Professeur, ENSIETA, LBMS EA 4325 / *directeur de thèse*

Yann MARCO

Maître de Conférences, ENSIETA, LBMS EA 4325 / *co-encadrant*

Pierre CHARRIER

Docteur Ingénieur, TRELLEBORG Automotive AVS Europe / *invité*

THÈSE DE DOCTORAT
de l'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

ÉCOLE DOCTORALE SICMA [E.D. 373]

Mention :

Sciences Pour l'Ingénieur

Spécialité :

Mécanique des Matériaux, des Structures et des Fluides

Présentée et soutenue publiquement à l'ENSIETA par :

Vincent LE SAUX

le 27 octobre 2010

**FATIGUE ET VIEILLISSEMENT DES
ÉLASTOMÈRES EN ENVIRONNEMENTS MARIN
ET THERMIQUE : DE LA CARACTÉRISATION
ACCÉLÉRÉE AU CALCUL DE STRUCTURE**

Jury :

M. Philippe PILVIN	UBS	<i>Président</i>
M. Jean-Claude GRANDIDIER	ENSMA	<i>Rapporteur</i>
M. Lucien LAIARINANDRASANA	Mines ParisTech	<i>Rapporteur</i>
M. Peter DAVIES	IFREMER	<i>Examineur</i>
M. Alan MUHR	TARRC	<i>Examineur</i>
M. Laurent SOHIER	UBO	<i>Examineur</i>
M. Sylvain CALLOCH	ENSIETA	<i>Directeur de thèse</i>
M. Yann MARCO	ENSIETA	<i>Co-encadrant</i>
M. Pierre CHARRIER	TRELLEBORG	<i>Invité</i>

Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes EA4325
ENSIETA/Université de Bretagne Occidentale/ENIB
2 rue François Verny, 29806 Brest Cedex 9

*A mes parents,
à Aimée, à notre avenir...*

Ce n'est qu'en essayant continuellement que l'on finit par réussir... En d'autres termes, plus ça rate et plus on a de chance que ça marche!

Les Shadocks



Remerciements

La voilà cette fameuse page de remerciements. La dernière que l'on écrit, mais certainement pas la plus simple à rédiger ! En abordant cette page, je m'étais dit qu'elle ne serait pas bien compliquée à rédiger et que le plus dur était derrière moi. Et bien, je m'étais trompé ! Ça fait maintenant un petit bout de temps que je planche dessus, et pour la première fois depuis que j'ai commencé à rédiger ce manuscrit, l'angoisse de la page blanche pointe le bout de son nez. Comment remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la « réussite » de cette thèse sans en oublier quelques uns au passage ? Aussi, je m'excuse par avance pour ceux dont le nom ne figure pas dans ces quelques lignes, mais je ne vous oublie pas !

Ce mémoire se veut être le résultat du travail de thèse que j'ai réalisé en trois ans au sein du Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes à l'ENSIETA. Toutefois, ce travail de recherche a avant tout été le fruit de multiples collaborations avec différents laboratoires et partenaires industriels et d'un travail d'équipe avec tous les membres de projet FEMEM dans lequel s'inscrit cette étude. Je voudrais en premier lieu remercier toutes les personnes qui ont contribué au projet et sans qui ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est. Merci à vous !

Je remercie bien évidemment Philippe Pilvin qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, Jean-Claude Grandidier et Lucien Laiarinandrasana pour avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteur malgré leur emploi du temps déjà bien rempli (et qu'ils ont accompli avec une minutie que j'ai particulièrement apprécié), Sylvain Calloch, Pierre Charrier, Peter Davies, Yann Marco, Alan Muhr et Laurent Sohier pour l'examen attentif de ce travail. Qu'ils trouvent en ces quelques mots toute ma gratitude.

Un grand merci à Yann Marco. J'ai particulièrement aimé travailler avec lui durant toutes ces années. J'ai découvert une personne souriante, compétente, pédagogue et foncièrement positive (ce qui contrastait beaucoup avec ma vision « négative »

des résultats). J'ai sincèrement apprécié toutes les discussions que nous avons pu avoir, scientifiques ou non, et tous les moments privilégiés passés ensemble (je pense notamment aux conférences qui resteront pour moi des moments forts). C'est avec une certaine nostalgie que je repense au nombre de fois où je suis arrivé paniqué dans son bureau (toujours ouvert, soit dit en passant !) parce que rien ne marchait (et on peut dire que c'est arrivé régulièrement !) et je ressortais quelques minutes plus tard avec le sourire et pleins d'idées en tête ! Merci pour tout... et surtout ne change rien !

Merci à Sylvain Calloch, le grand chef de cette thèse. Comme moi, il débarquait dans le monde si particulier des élastomères. Il a su me proposer une vision différente et complémentaire de celle de Yann tout en me laissant une très grande liberté d'action. J'espère que le présent document fait honneur à la confiance qu'il m'a accordée.

Merci à Pierre Charrier qui a été mon interlocuteur privilégié chez TRELLEBORG. Il a su répondre à mes interrogations et à mes requêtes avec une efficacité si remarquable qu'elle mérite d'être soulignée. La richesse de la campagne expérimentale présentée dans cette thèse lui doit beaucoup. Le limiter à un simple fournisseur d'éprouvettes et de matériaux en tout genre serait bien évidemment très réducteur tant il a pu m'apporter durant ces années par ses remarques toujours constructives et sa vision industrielle du monde des élastomères. Tant qu'à être chez TRELLEBORG, j'en profite pour remercier également Denis Taveau qui a rendu l'utilisation du modèle d'auto-échauffement moins obscure.

Merci également à tous les membres du LBMS avec qui j'ai eu le plaisir de travailler ou de parler de la pluie et du beau temps (et accessoirement de science quand l'envie nous prenait) autour d'un café, en particulier :

- la hotline Abaqus/Fortran (Sylvain Moyne et Nicolas Jacques) qui a presque toujours eu réponse à mes questions. N'hésitez pas à les contacter, la porte de leur bureau est toujours ouverte et ils sont toujours prêts à donner un petit coup de main !
- Nathalie Leal qui a su me faciliter toutes les démarches administratives, mais qui a également su prendre sa casquette d'infirmière quand les machines d'essais se rebellent (mon doigt s'en souvient encore) ;
- les collègues de bureau qui ont tenu le coup : Mohamed, Njaramalala, Oussama, Rémi, Julien et Trung. C'est bon les gars, je suis parti, vous allez pouvoir travailler tranquillement maintenant !
- les autres thésards du labo qui ont supporté, sans broncher, mon humour tous les midis, en vrac : Anthony (combien de pages ?), Alan (merci d'avoir écourté tes vacances pour venir m'écouter parler de matériaux « à la con »), Carole (rappelle moi de te donner mon adresse pour que tu m'envoies tes tiramisus par la Poste), Ghias et Monzer (toujours de bonne humeur), Surazak (dis structure), Luc (un jour je t'aurais à COD), France (notre maman préférée à

-
- tous), Mathieu (bon courage avec ATHEN), Hervé (tes remarques croustillantes me manqueront) et la petite dernière de la famille Sarah ;
- l'équipe no-life du labo pour les soirées geek endiablées qui m'ont fait un bien fou, ils se reconnaîtront ;
 - les différents stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer, en particulier Elodie pour toutes les heures passées derrière les machines d'essais à générer des résultats, de qualité qui plus est !

Je profite de ces quelques lignes pour remercier l'encadrant de l'ombre, celui dont le nom ne figure nulle part, mais qui a indéniablement joué un rôle majeur, Cédric Doudard. J'ai pu profiter pleinement de ses compétences scientifiques et lui suis reconnaissant pour toutes les heures que l'on a passé ensemble à discuter de thermographie infrarouge, d'auto-échauffement ou de « comment faire pour que mes planches de soutenance ressemblent à quelque chose ».

J'ai eu le plaisir de jouer à l'apprenti enseignant durant la thèse. J'en garderais un excellent souvenir, en partie grâce aux différents enseignants référents avec qui j'ai pu travailler (Christian Jochum, David Thévenet et Yann Marco pour ne pas les nommer) qui ont tout fait pour que tout se passe dans les meilleures conditions. Merci !

J'en arrive maintenant à tous ceux qui ont mis les mains dans le cambouis pour faire avancer les choses et qui nous ont permis de comprendre un peu mieux ce que l'on faisait. Merci à Pierre-Yves Le Gac de l'IFREMER pour les multiples mesures physiques, Gaël Bourbouze du Centre Régional Technique de Morlaix pour les mesures par tomographie aux rayons X et Mickaël Paris de l'Institut des Matériaux de Nantes pour les mesures RMN du solide.

Merci à Ida Raoult de PSA pour m'avoir donné le feu vert pour l'utilisation du modèle d'auto-échauffement et Claude Morvan de la médiathèque de l'ENSIETA pour son efficacité dans la recherche d'articles (et pour les quelques compléments que l'on avait le plaisir de recevoir avec notre commande).

Lire ma prose n'a pas dû être facile. Aussi, je remercie chaleureusement tous les relecteurs du manuscrit, qui ont gentiment accepté (même si certains ont été désignés volontaires) le rôle ingrat et caché de « traqueur de fautes ». Merci à Yann, Sylvain, Rémi, Hervé, Aimée, Papa, Matthieu et Evelyne. S'il reste des fautes, voyez ça directement avec eux !

Mes remerciements vont bien évidemment à tous mes proches (venus nombreux pour m'écouter le jour de la soutenance), en particulier mes parents pour leur soutien sans faille durant toutes ces années (mais ça ne veut pas dire qu'il faut arrêter maintenant, on est bien d'accord !) et à mon frère Matthieu.

Etre compagne de thésard ne doit pas être de tout repos, surtout dans la dernière ligne droite. Aussi, j'adresse un très (très!) grand merci à Aimée pour sa patience, sa présence et ses sourires dans les moments difficiles.

Voilà, après 6 années passées à l'ENSIETA (déjà!), il est temps pour moi de voguer vers d'autres horizons. Un chapitre se termine, un autre commence. C'est avec une certaine nostalgie que j'écris ces derniers mots mais l'histoire n'est pas terminée. Quelque chose me dit que l'aventure avec l'ENSIETA ne va pas s'arrêter en si bon chemin et que l'on se reverra bientôt. D'ici là, bon vent à tous. . .

Bon, et si on parlait un peu science maintenant!!!

Vincent LE SAUX

Hennebont, le 13 novembre 2010



Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	v
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xix
Liste des notations	xxi
Introduction	1
1 Généralités sur les élastomères	5
1.1 Enjeux industriels et contexte scientifique	6
1.1.1 Problématiques industrielles	6
1.1.1.1 Joint d'étanchéité des bassins de radoub	6
1.1.1.2 Pipelines offshore	7
1.1.1.3 Applications automobiles	8
1.1.2 Contexte scientifique	9
1.1.2.1 Réduction des durées de caractérisation	9
1.1.2.2 Approche multi-échelle	9
1.2 Microstructure des matériaux élastomères	10
1.2.1 Description physique des matrices élastomères crues	11
1.2.2 Réticulation	15
1.2.3 Autres additifs	17
1.2.3.1 Les charges	17
1.2.3.2 Les agents de protection	18
1.2.3.3 Les plastifiants	19
1.2.4 Procédés de mise en œuvre	19

1.2.5	Matériaux de l'étude	20
1.3	Quelques aspects de leur comportement thermomécanique	21
1.3.1	Elasticité non-linéaire	21
1.3.2	Viscoélasticité	23
1.3.3	Comportement sous chargement cyclique	25
1.3.3.1	Effet Mullins	25
1.3.3.2	Hystérésis	26
1.3.4	Couplages thermomécaniques	28
1.4	Conclusion	31
2	Vieillissement marin et thermique des élastomères	35
2.1	Démarche et outils	36
2.1.1	Un problème multi-échelle en temps et en espace	36
2.1.1.1	Quelques généralités	36
2.1.1.2	Une nécessité : accélérer le vieillissement	36
2.1.1.3	Les différentes échelles de caractérisation	37
2.1.2	Choix de l'indicateur de dégradation	38
2.1.2.1	A l'échelle microscopique	38
2.1.2.2	A l'échelle macroscopique	38
2.1.2.3	A l'échelle mésoscopique	39
2.1.3	Démarche d'analyse des essais accélérés	40
2.1.3.1	Principe d'équivalence temps/température	40
2.1.3.2	Méthode empirique d'Arrhénius	41
2.1.3.3	Limites de l'approche d'Arrhénius	42
2.1.4	Synthèse	43
2.2	Moyens de caractérisation	43
2.2.1	Echelle macroscopique	43
2.2.2	Echelle mésoscopique : micro-dureté instrumentée	44
2.2.2.1	Principe de l'essai	44
2.2.2.2	Présentation de l'appareil	45
2.2.2.3	Protocoles de mesure	45
2.2.2.4	Calcul des grandeurs mécaniques	46
2.2.3	Echelle microscopique	47
2.3	Vieillissement marin d'un CR	48
2.3.1	Analyse de la littérature	48
2.3.2	Protocoles de vieillissement accéléré	49
2.3.3	Définition d'un état de référence	51
2.3.4	Conséquences mécaniques du vieillissement	53
2.3.5	Comparaison aux autres protocoles de vieillissement	55
2.3.6	Investigation des mécanismes de dégradation	56
2.3.6.1	Suivis gravimétriques	57
2.3.6.2	Etude de la nature de la dégradation	59
2.3.6.3	Perte de composants de faible masse moléculaire	60
2.3.6.4	Oxydation du matériau	61

2.3.6.5	Création de ponts (post-réticulation)	62
2.3.6.6	Vers la définition d'un indicateur physico-chimique	65
2.3.6.7	Corrélation physico-chimie/mécanique	66
2.3.7	Equivalence temps/température	67
2.3.8	Comparaison avec un pipeline offshore vieilli en service	69
2.3.8.1	Conditions de vieillissement	69
2.3.8.2	Validation des mécanismes de dégradation	70
2.3.8.3	Corrélation physico-chimie/mécanique	70
2.3.8.4	Corrélation avec les essais de vieillissement accéléré	70
2.3.8.5	Bilan	73
2.4	Vieillissement thermique du NR	74
2.4.1	Analyse de la littérature	74
2.4.2	Protocole de vieillissement accéléré	75
2.4.3	Conséquences mécaniques du vieillissement	76
2.4.4	Equivalence temps/température	77
2.4.5	Investigation des mécanismes de dégradation	81
2.4.6	Biellette de reprise de couple	83
2.4.7	Bilan	84
2.5	Conclusion	85
3	Détermination rapide des propriétés à la fatigue des élastomères	87
3.1	Etat de l'art	88
3.1.1	Approches classiques en fatigue des élastomères	88
3.1.1.1	Approche en propagation de fissures	88
3.1.1.2	Approche en amorçage de fissures	91
3.1.2	Endommagement en fatigue	95
3.1.2.1	Mécanismes d'initiation	95
3.1.2.2	Mécanismes de propagation	96
3.1.3	Caractérisation rapide des propriétés en fatigue pour les matériaux métalliques	97
3.1.4	Cadre d'interprétation de l'essai d'auto-échauffement	99
3.1.4.1	Méthode de l'état local	99
3.1.4.2	Premier principe de la thermodynamique	99
3.1.4.3	Second principe de la thermodynamique	100
3.1.4.4	Equation de la chaleur	101
3.1.5	Synthèse	101
3.2	Les essais d'auto-échauffement	103
3.2.1	Mise en place d'un protocole expérimental	103
3.2.2	Observations expérimentales	105
3.2.2.1	Dissipation et couplages	105
3.2.2.2	Cristallisation sous contrainte	106
3.2.2.3	Influence de la fréquence	109
3.2.2.4	Influence de la température initiale	110
3.2.2.5	Influence de l'histoire du chargement	110

3.2.2.6	Effet du rapport volume/surface	111
3.2.2.7	Bilan et analyse critique du protocole proposé	112
3.2.3	Vers une caractérisation rapide?	113
3.2.3.1	Proposition d'un dépouillement empirique	113
3.2.3.2	Analyse critique du dépouillement empirique	115
3.2.3.3	Bilan	118
3.3	Caractérisation de l'endommagement microscopique	118
3.3.1	Méthodologie et campagne expérimentale	119
3.3.2	Mécanismes d'endommagement	120
3.3.2.1	Amorçage de fissures	122
3.3.2.2	Propagation de fissures	124
3.3.3	Description de l'endommagement	126
3.3.3.1	Stratégie d'analyse des éprouvettes	126
3.3.3.2	Définition des indicateurs	127
3.3.3.3	Evolution des indicateurs	128
3.3.4	Analyse des résultats	132
3.3.5	Discussion sur quelques critères d'amorçage	133
3.3.6	Quelques mots sur le caoutchouc naturel	134
3.4	Proposition d'un critère d'endurance énergétique	135
3.4.1	Principe du critère	135
3.4.2	Calcul de l'énergie dissipée	137
3.4.2.1	Présentation du modèle et stratégie d'analyse	137
3.4.2.2	Identification des paramètres	139
3.4.2.3	Validation de l'identification des paramètres	141
3.4.2.4	Calcul du terme source moyen	141
3.4.2.5	Conclusion	143
3.4.3	Validation du critère pour le polychloroprène	144
3.4.3.1	Simplification du critère	144
3.4.3.2	Validation expérimentale de l'approche	144
3.5	Conclusion	146
4	Vers le calcul de structure avec gradients de propriétés	151
4.1	Prédiction des champs de dureté à partir de modèles cinétiques	152
4.1.1	Présentation du modèle cinétique	152
4.1.2	Influence des paramètres	154
4.1.3	Identification du modèle	156
4.1.3.1	Modélisation du problème	156
4.1.3.2	Stratégie d'identification	158
4.1.3.3	Identification du modèle	159
4.1.3.4	Validation de l'identification	161
4.1.4	Conclusion	164
4.2	Identification inverse de loi de comportement par micro-dureté instrumentée	165
4.2.1	Difficultés	165

4.2.2	Démarche d'identification	166
4.2.3	Développement des outils	166
4.2.3.1	Modèle éléments finis	166
4.2.3.2	Loi de comportement	169
4.2.3.3	Optimisation	170
4.2.4	Calcul des profils de micro-dureté	171
4.2.4.1	Construction de la base de données expérimentale . .	172
4.2.4.2	Identification des lois de comportement	172
4.2.4.3	Validation de l'identification	175
4.2.4.4	Hypothèse n°1 : modes de sollicitation	176
4.2.4.5	Hypothèse n°2 : dimension relative de l'indent par rapport à la microstructure	177
4.2.5	Bilan	179
4.3	Conclusion	180
Conclusion et perspectives		181
A Techniques expérimentales		185
A.1	Mesures par thermographie infrarouge	185
A.1.1	Le corps noir	185
A.1.2	Les corps réels	186
A.1.3	Etalonnage de la caméra	188
A.1.3.1	Caractéristiques techniques des moyens de mesure et de calibration	188
A.1.3.2	Correction de non-uniformité (NUC)	189
A.1.3.3	Détection des pixels défectueux	190
A.1.3.4	Conversion signal numérique/température	190
A.1.3.5	Erreurs de mesure	191
A.2	Micro-tomographie par rayons X	192
A.2.1	Principe de fonctionnement	192
A.2.2	Dispositif expérimental	194
B Identification de la déformation seuil de cristallisation		197
B.1	Identification des déformations seuils à partir des données de Marchal (2006)	197
B.2	Identification des déformations seuils à partir des mesures thermiques	198
B.3	Quelques résultats...	199
C Tables de données issues de l'analyse par micro-tomographie		203
D Implantation numérique du potentiel d'Edwards-Vilgis		207
D.1	La subroutine UMAT	208
D.2	Quelques notions de MMC	209
D.2.1	Décomposition spectrale	209

D.2.2	Calcul des valeurs propres	210
D.2.3	Calcul des espaces propres	211
D.2.4	Transformations pull-back et push-forward	211
D.3	Implémentation dans Abaqus	213
D.3.1	Gestion de l'incompressibilité	213
D.3.2	Densité d'énergie de déformation	213
D.3.2.1	Structure générale	213
D.3.2.2	Composante volumique	213
D.3.3	Tenseur des contraintes de Cauchy	214
D.3.4	Tenseur d'élasticité	215
D.3.4.1	Méthode de calcul	215
D.3.4.2	Origine des termes de convection	216
D.3.4.3	Tenseur d'élasticité lagrangien	216
D.3.4.4	Transformation <i>push-forward</i>	222
D.3.4.5	Terme de convection	222
D.3.4.6	Tenseur d'élasticité lagrangien réactualisé	223
D.3.5	Synthèse	223
E	Article sur le critère d'endurance énergétique	225
F	Article sur la description des populations de défauts	251
	Bibliographie	273



Table des figures

1.1	Bassin de radoub n°8 de l'arsenal de Brest (source : DCNS).	6
1.2	Exemple de terminal offshore présentant une configuration CALM (source : SBM Offshore).	7
1.3	Exemple de ligne flottante (source : TRELLEBORG Engineered Systems).	7
1.4	Biellette de reprise de couple des Peugeot 207 et Citroën C3 (source : TRELLEBORG Automotive AVS Europe). Les parties en élastomères sont grisées.	8
1.5	Echelles et dimensions caractéristiques d'un élastomère.	10
1.6	Exemple de microstructure d'un matériau élastomère observée par microscope électronique à transmission. La matrice est en gris et les charges sont en noir. D'après Jean (2009).	10
1.7	Représentation schématique des enchevêtrements entre macromolécules. D'après Gent (1992).	11
1.8	Evolution du module d'Young E et de l'angle de perte δ en fonction de la température.	12
1.9	Evolution du taux de cristallinité durant la sollicitation mécanique (a) et organisation macromoléculaire (b). D'après Toki <i>et al.</i> (2000).	13
1.10	Essai de traction uniaxiale cyclique réalisé sur une matrice polychloroprène crue non formulée (ε_0 : déformation nominale et π : contrainte nominale ou contrainte de Boussinesq).	14
1.11	Représentation schématique des pontages entre macromolécules formés à l'issue de la réticulation.	15
1.12	Evolution des propriétés physiques et mécaniques en fonction de la densité de réticulation (Katzanevas, 1994).	16
1.13	Tailles caractéristiques des charges (Vilgis, 2005). La particule élémentaire est une entité physique qui n'existe pas dans la pratique : l'élément de base est l'agrégat.	17

1.14	Influence du taux de charges sur la réponse en traction uniaxiale de différents matériaux (phr : per hundred rubber).	18
1.15	Effet de l'action de l'oxygène et de l'ozone sur une structure en caoutchouc naturel après 93 ans d'exposition à l'air. Image tirée de Stevenson (1984).	19
1.16	Courbe typique de traction uniaxiale à rupture obtenue pour le CR de l'étude.	22
1.17	Mise en évidence du comportement visqueux par un essai de traction uniaxiale interrompu par des phases de relaxation (matériau : CR de l'étude).	23
1.18	Evolution de la contrainte normée durant un essai de traction avec des relaxations à différents niveaux de déformation (matériau : CR de l'étude).	24
1.19	Mise en évidence de l'effet Mullins lors d'un essai de traction uniaxiale cyclique réalisé sur le NR de l'étude.	25
1.20	Mise en évidence d'une hystérésis non visqueuse (pour les temps de relaxation considérés) dans le cas du CR de l'étude.	27
1.21	Couplages thermomécaniques.	28
1.22	Evolution de la contrainte en fonction de la température pour différents niveaux de déformation (a) et estimation des contributions de l'entropie et de l'énergie interne pour une température de 20°C à partir d'une analyse des essais de fluage en température (Anthony <i>et al.</i> , 1942)	29
1.23	Mise en évidence de l'inversion thermoélastique durant un essai de traction.	30
1.24	Variations de température $\theta = T - T_0$ sous sollicitations cycliques avec une courte période de relaxation de 10 s entre la charge et la décharge expliquant le fait que l'on n'obtienne pas une boucle fermée. D'après Dart et Guth (1945).	30
1.25	Schéma synthétisant la démarche adoptée.	32
2.1	Trame d'étude du vieillissement.	37
2.2	Exemple de profil de produits d'oxydation (représentés par la bande carbonyl) obtenu par Celina <i>et al.</i> (2000) sur un polychloroprène vieilli à 125°C à l'air sur une plaque de 2 mm d'épaisseur. Les positions relatives 0 et 1 correspondent aux faces délimitant la plaque.	38
2.3	Exemple de profil de micro-dureté obtenu par Celina <i>et al.</i> (2000) sur un polychloroprène vieilli à 125°C à l'air sur une plaque de 2 mm d'épaisseur.	39
2.4	Illustration du principe d'équivalence des effets du temps et de la température.	40
2.5	Evolution de la déformation nominale à rupture normée pour différentes conditions de vieillissement (a) et construction d'une courbe maîtresse (b). D'après Gillen <i>et al.</i> (1998).	42
2.6	Identification de l'énergie d'activation et extrapolation aux températures d'utilisation.	42
2.7	Machine de traction Lloyd LR5K+ et son extensomètre laser.	44
2.8	Géométrie des éprouvettes H2. Les dimensions sont en mm.	44
2.9	Micro-duromètre instrumenté CSM et éprouvettes utilisés.	45

2.10	Exemple de courbe de micro-dureté.	46
2.11	Cuves de vieillissement.	49
2.12	Lot de vieillissement.	49
2.13	(a) Effet de la plastification par l'eau et mise en évidence de la poursuite des réactions de dégradation après stockage des éprouvettes à température ambiante; (b) effet du stockage à 4°C.	51
2.14	Influence du vieillissement marin sur les propriétés mécaniques « globales » du polychloroprène.	53
2.15	Comparaison des profils de dureté pour une même température (a) et pour une même durée (b).	54
2.16	Courbes de traction uniaxiale à rupture dans le cas du vieillissement thermique (a) et du vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée (b). A comparer avec la figure 2.14a.	55
2.17	Evolution de la prise de masse normée dans le cas d'un processus d'absorption fickéen.	58
2.18	Prise en eau du polychloroprène caractérisée par une mesure globale grâce à des pesées successives (a) et par ATG (b).	58
2.19	Identification du coefficient de diffusion de l'eau de mer dans le polychloroprène pour les différentes températures de vieillissement.	60
2.20	Evolution des antioxydants n'ayant pas migré pour différentes températures et durées de vieillissement.	61
2.21	Comparaison des spectres IRTF-ATR obtenus sur un matériau vieilli en environnement marin et un matériau oxydé.	62
2.22	Mise en évidence, à partir de mesures IRTF-ATR, de l'apparition d'une bande à 1014 cm^{-1} et de la modification de la bande à 1100 cm^{-1}	63
2.23	Spectre ^{29}Si du polychloroprène avant et après vieillissement marin (172 jours à 80°C).	64
2.24	Influence du taux de silice sur le comportement en traction uniaxiale à rupture et cyclique du polychloroprène.	65
2.25	Corrélation entre les profils de silanol normés sur la liaison C-Cl à 825 cm^{-1} (a) et de micro-dureté normé (b) pour une durée de vieillissement de 172 jours.	66
2.26	Formation de liaisons secondaires entre la silice et l'atome de chlore.	67
2.27	Evolution de la déformation nominale à rupture normalisée pour différentes conditions de vieillissement marin (a) et construction de la courbe maîtresse (b).	68
2.28	Identification de l'énergie d'activation associée à la déformation nominale à rupture dans le cas du vieillissement marin.	68
2.29	Provenance du pipeline. (source : SBM Offshore)	70
2.30	Photo des pipelines (source : TRELLEBORG).	70
2.31	Comparaison des profils de siloxane, silanol et de micro-dureté dans le cas du vieillissement naturel du pipeline.	71
2.32	Profil de micro-dureté (a) et courbe de traction uniaxiale à rupture (b) obtenus sur le pipeline vieilli en service.	71

2.33	Comparaison entre la courbe maîtresse obtenue à partir des essais accélérés et les données issues des mesures sur le pipeline.	72
2.34	Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques « globales » de traction uniaxiale (a) et de durée de vie à l'amorçage de fissure du caoutchouc naturel.	76
2.35	Profils de micro-dureté obtenus sur les éprouvettes AE2 vieilles en température.	77
2.36	Evolution de la durée de vie à l'amorçage normée, pour une déformation $\varepsilon_{\max} = 100\%$, pour différentes conditions de vieillissement thermique (a) et construction de la courbe courbe maîtresse (b).	78
2.37	Mise en évidence d'un comportement non arrhénien à partir de l'analyse des durées de vie normées à 100% de déformation.	78
2.38	Mise en évidence d'un comportement non arrhénien et évaluation des différentes énergies d'activation pour les différents régimes.	79
2.39	Mise en évidence d'une période d'induction.	80
2.40	Extrapolations du diagramme d'Arrhénius permettant d'obtenir le facteur multiplicatif associé à une température de 20°C.	81
2.41	Mise en évidence de différents régimes de dégradation par spectroscopie infrarouge.	82
2.42	Biellette de reprise de couple après usage en clientèle (a) et agrandissement de la partie étudiée (b).	83
2.43	Profil de micro-dureté obtenu sur la bielle de reprise de couple vieillie en service. L'épaisseur totale de la zone testée est de 35 mm.	84
3.1	Vitesse de fissuration en fonction de l'énergie de déchirement pour un NR non chargé (o) et un SBR non chargé (\times). D'après Lake et Lindley (1965) et tiré de Mars (2001).	89
3.2	Influence du rapport de charge sur les cinétiques de propagation. Les résultats ont été obtenus par Lindley (1973) sur un caoutchouc naturel non chargé.	90
3.3	Familles d'éprouvettes de caractérisation de l'amorçage de fissures de fatigue. Les dimensions sont données en mm.	93
3.4	Diagramme de Haigh. D'après Ostoja-Kuczynski (2005).	94
3.5	Inclusions à l'origine d'une fissure de fatigue : (a) particules « exotiques », (b) rupture d'un agglomérat de noir de carbone.	96
3.6	Mécanisme de propagation de fissure proposé par Le Cam (2005).	97
3.7	Méthode empirique permettant d'estimer la limite d'endurance moyenne à partir d'essais d'auto-échauffement. Les résultats sont obtenus par Doudard <i>et al.</i> (2005) sur un acier dual phase DP60.	98
3.8	Eprouvette de type AE2. Les grandeurs indiquées sont en mm.	102
3.9	Différentes étapes de la croissance de fissure dans le cas d'un chargement de traction (a) et suivi de la raideur et du critère de fin de vie en fonction du nombre de cycles (b). D'après Ostoja Kuczynski <i>et al.</i> (2003).	103
3.10	Dispositif expérimental utilisé pour les mesures thermiques.	104

3.11	Evolution de la température durant un bloc de chargement (a), évolution de la température de la zone centrale de l'éprouvette au cours d'un film (b) et cartographies associées (c et d). Les résultats sont obtenus sur un caoutchouc naturel chargé au noir de carbone ($d_{\max} = 8$ mm, $R_\varepsilon = 0$, $f_r = 2$ Hz).	105
3.12	Evolution des différents paramètres en fonction de la déformation principale maximale locale pour différents nombres de cycles.	107
3.13	Evolution de la déformation seuil de cristallisation en fonction du taux de charges présent dans le matériau.	108
3.14	Influence de la fréquence sur l'auto-échauffement (a) et mise en évidence de sa dépendance linéaire à la fréquence (b) pour le NR de l'étude.	109
3.15	Influence de la température initiale sur l'auto-échauffement observé.	110
3.16	Influence de l'histoire de chargement sur la réponse en auto-échauffement.	111
3.17	Influence du volume sur l'auto-échauffement mesuré dans la zone à plus faible section. Les résultats sont obtenus sur le caoutchouc naturel.	112
3.18	Cartographie d'auto-échauffement stabilisé obtenue pour l'AE42 à $f_r = 0.5$ Hz, $R_\varepsilon = 0$ et $\varepsilon_{\max} = 149\%$ ($\Delta T = T - T_0$).	112
3.19	Proposition d'un post-traitement empirique.	113
3.20	Courbes d'auto-échauffement des différents matériaux testés.	114
3.21	Courbes d'auto-échauffement obtenus sur des matériaux « bien choisis ».	116
3.22	Influence du rapport de charge sur l'auto-échauffement. Les résultats sont obtenus sur le caoutchouc naturel.	117
3.23	Influence du mode de chargement sur la courbe d'auto-échauffement.	118
3.24	Mise en place d'essais de fatigue interrompus pour la caractérisation de la population de défauts.	120
3.25	Exemple de cartographie de cavités obtenues par micro-tomographie aux rayons X pour une condition de chargement donnée : $d_{\max} = 6$ mm, $N = 650$ cycles (soit 10% de N_i). Seule la zone utile de l'éprouvette AE2 est analysée. Les parties supérieure et inférieure sont légèrement tronquées.	121
3.26	Corrélation entre la répartition des défauts et les champs mécaniques. Conditions de chargement mécanique : $d_{\max} = 2$ mm, 5 cycles.	121
3.27	Mécanismes d'endommagement identifiés par micro-tomographie.	123
3.28	Initiation de la fissure en peau et propagation dans l'épaisseur.	124
3.29	Propagation des fissures suivant la normale à la direction de chargement.	125
3.30	Influence des cavités sur le chemin de propagation de la fissure.	125
3.31	Définition des différentes tranches étudiées.	126
3.32	Allure des distributions de défauts en fonction de la tranche analysée pour une condition de chargement donnée ($d_{\max} = 6$ mm et 50% de N_i). Les données sont tracées en fonction de la densité volumique de défauts, ϖ_d , et non pas le nombre de défauts, afin de s'affranchir du fait que les tranches analysées n'ont pas le même volume (tableau 3.4).	127
3.33	Evolution des différents paramètres en fonction de la déformation principale maximale locale après 5 cycles.	129

3.34	Evolution des différents paramètres en fonction de la déformation principale maximale locale pour différents nombres de cycles.	130
3.35	Evolution des différents paramètres calculés dans la tranche centrale en fonction du nombre de cycles.	131
3.36	Evolution de la densité volumique de défauts des différentes tranches en fonction du nombre de cycles pour un déplacement macroscopique de 4 mm.	132
3.37	Corrélation entre la répartition des défauts et le champ de déformation principale nominale. Conditions de chargement mécanique : $d_{\max} = 8.1$ mm, 50% de N_i	134
3.38	Evolution de la température durant un essai de fatigue.	136
3.39	Schéma de résolution du problème thermomécanique et représentation graphique de l'énergie cyclique.	138
3.40	Identification des paramètres du problème thermique pour le caoutchouc naturel.	140
3.41	Validation de l'identification des paramètres du problème d'auto-échauffement par simulation de l'éprouvette AE2 à $f_r = 2$ Hz et $R_\varepsilon = 0$ (simulation : — , expérimental : o). Les résultats concernent le caoutchouc naturel.	142
3.42	Cartographies (valeurs moyennes par élément) (a) d'auto-échauffement stabilisé [unité : °C] et (b) d'énergie dissipée [unité : 10^{-6} W.m ⁻³]. Les résultats sont obtenus pour le NR ($d_{\max} = 6$ mm, $R_\varepsilon = 0$, $f_r = 2$ Hz).	142
3.43	Relation entre l'énergie dissipée moyenne et l'auto-échauffement mesuré en surface pour le caoutchouc naturel.	143
3.44	Données d'entrée servant à l'identification du critère énergétique.	145
3.45	Prédiction de la courbe d'endurance et influence de la constante C sur les prédictions.	146
3.46	Identification de la dispersion des populations de défauts (a) et estimation de la dispersion observée en fatigue (b).	147
4.1	Mise en évidence de deux régimes d'oxydation.	155
4.2	Exemple de faciès de rupture associé à un régime d'ordre 0 obtenu sur une éprouvette AE2 vieillie thermiquement (conditions de vieillissement : 7 jours à 100°C).	156
4.3	Influence des différents paramètres sur le profil de produit d'oxydation des éprouvettes AE2. Les paramètres de base sont les suivants : $u_0 = 1$, $\tau = 200$, $L = 2 \cdot 10^{-4}$ m, $\beta = 25$	157
4.4	Simplification de la géométrie des éprouvettes AE2 pour la résolution du problème de diffusion/consommation d'oxygène.	158
4.5	Identification des paramètres du modèle cinétique à partir d'un profil de micro-dureté (condition de vieillissement : 10j à 90°C).	160
4.6	Identification de la constante K reliant les produits d'oxydation à la dureté instrumentée normalisée (a) et simulation d'un profil de micro-dureté après un étuvage de 10 jours à 90°C.	161

4.7	Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux obtenus après un vieillissement en température à l'air de 42 jours à 90°C.	162
4.8	Corrélation entre le produit d'oxydation et le module élastique instrumenté normalisé après un vieillissement thermique à 150°C d'une résine époxy. D'après Olivier <i>et al.</i> (2008).	163
4.9	Mise en évidence d'une dépendance linéaire du produit d'oxydation au temps par simulation des profils de produits d'oxydation après 3, 7, 14, 21 et 42 jours.	164
4.10	Stratégie d'identification inverse des paramètres.	167
4.11	Comparaison des courbes effort-déplacement obtenues à partir d'un calcul 3D et axisymétrique pour 3 potentiels hyperélastiques différents.	168
4.12	Géométrie modélisée pour les calculs par éléments finis d'indentation.	169
4.13	Influence des paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis sur la réponse du modèle en traction uniaxiale.	171
4.14	Mise en évidence d'une dispersion expérimentale sur les courbes de micro-dureté.	172
4.15	Identification des paramètres de la loi de comportement pour le polychloroprène sain à partir d'un essai de micro-dureté.	173
4.16	Identification des lois de comportement pour une condition de vieillissement donnée (172 jours à 80°C).	174
4.17	Evolution du paramètre N_s^* identifié à partir des mesures de micro-dureté pour deux conditions de vieillissement (172 jours à 20°C et 80°C).	174
4.18	Simulation d'un essai de traction sur des éprouvettes vieilles à gradients de propriétés et comparaison aux résultats expérimentaux.	175
4.19	Identification des paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis à partir d'essais de traction uniaxiale, compression uniaxiale (a) et cisaillement pur (b). Les paramètres identifiés sont : $N_c^* = 0.6632$ MPa, $N_s^* = 1.1732$ MPa, $\eta = 0.4571$, $\alpha = 0.1058$	176
4.20	Simulation d'un essai de micro-dureté avec le jeu de paramètres identifié sur la base d'essais de caractérisation standard (traction uniaxiale, compression uniaxiale et cisaillement pur) et comparaison aux résultats expérimentaux.	177
4.21	Identification des paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis par micro-dureté dans le cas des caoutchoucs naturels chargé et non chargé (a) et simulation d'un essai de traction uniaxiale à partir du jeu de paramètre ainsi identifié (b).	178
4.22	Explication de la dispersion en micro-dureté à partir d'une description sommaire de la microstructure imaginée présente sous l'indenteur et dans son environnement proche.	179
A.1	Evolution de l'émittance spectrale monochromatique d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures.	186

A.2	Décomposition des différentes contributions du rayonnement mesuré par une caméra infrarouge. D'après Gaussorgues (1984).	187
A.3	Clichés caractéristiques obtenus après les différentes étapes nécessaires à l'étalonnage d'une caméra infrarouge.	189
A.4	Exemple de conversion signal numérique/température.	191
A.5	Cartographies d'erreur de mesure calculées à partir des températures en °C. L'échelle correspond à la valeur absolue de l'erreur (%).	191
A.6	Principe de fonctionnement d'un tomographe aux rayons X.	193
A.7	Définition du voxel.	194
A.8	Appareil utilisé (référence : Phoenix v tome x L 240).	194
B.1	Identification des déformations seuils de cristallisation $\varepsilon_{\text{seuil}}$ à partir des mesures de taux de cristallinité χ	198
B.2	Identification de la déformation seuil à partir des mesures thermiques. Illustration avec un NR chargé à 43 phr de noir de carbone.	199
B.3	Quelques signatures thermiques obtenues pour le caoutchouc naturel non chargé.	200
B.4	Quelques signatures thermiques obtenues pour le caoutchouc naturel chargé à 22 phr de noir de carbone.	201
B.5	Quelques signatures thermiques obtenues pour le caoutchouc naturel chargé à 56 phr de noir de carbone.	202
B.6	Quelques signatures thermiques obtenues pour le SBR chargé à 43 phr de noir de carbone.	202



Liste des tableaux

1.1	Différentes matrices élastomères couramment utilisées.	13
1.2	Propriétés mécaniques des matériaux de l'étude.	20
1.3	Composition chimique des matériaux de l'étude.	21
2.1	Principaux types de processus de vieillissement et couplage. D'après Fayolle et Verdu (2005).	36
2.2	Conditions de vieillissement marin retenues pour le polychloroprène. Les durées sont données en jours.	50
2.3	Durées correspondantes à l'apparition du lessivage.	59
2.4	Mise en évidence d'une variation du gonflement par rapport au matériau sain au cours du vieillissement marin. Les résultats indiqués sont obtenus pour une durée de 79 jours.	63
2.5	Energies d'activation identifiées pour les différents indicateurs suivis. . .	69
2.6	Conditions de vieillissement thermique. Les durées sont données en jours.	75
2.7	Facteurs multiplicatifs associés à une température de 20°C obtenus par extrapolation des droites d'Arrhénius pour les différentes gammes de températures.	80
3.1	Différentes grandeurs prédictives rencontrées dans la littérature (ε_{max} : déformation principale maximale – σ_{max} : contrainte principale maximale – W : densité d'énergie de déformation – ΔW : énergie dissipée par cycle – W_c : densité d'énergie de fissuration – G : contrainte configurationnelle).	94
3.2	Comparaison entre les déformations à 10^6 cycles identifiées sur une courbe de Wöhler et les déformations prédites à partir des essais d'auto- échauffement.	114
3.3	Densités des différentes particules incriminées dans l'amorçage de fissures et couleurs associées sur les clichés tomographiques.	122
3.4	Volume des différents disques analysés mesurés sous une extension globale de 2 mm.	127

3.5	Paramètres identifiés et utilisés pour l'exploitation du modèle permettant de simuler l'auto-échauffement.	141
3.6	Calcul du paramètre du modèle énergétique pour différentes conditions de chargement.	145
4.1	Synthèse des différents paramètres du modèle cinétique identifiés pour les différentes températures.	161
A.1	Paramètres utilisés durant les mesures aux rayons X	195
C.1	Données pour un déplacement macroscopique de 1 mm.	203
C.2	Données pour un déplacement macroscopique de 2 mm.	204
C.3	Données pour un déplacement macroscopique de 4 mm.	205
C.4	Données pour un déplacement macroscopique de 6 mm.	206
D.2	Résumé de quelques opérations <i>pull-back</i> et <i>push-forward</i> effectuées sur des tenseurs d'ordres deux. $\boldsymbol{\tau}^{\nabla^c}$ est la dérivée convective de $\boldsymbol{\tau}$ égale à $\boldsymbol{\tau}^{\nabla^c} = \dot{\boldsymbol{\tau}} - \mathbf{L}\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}\mathbf{L}^T = \mathbf{F}\frac{d}{dt}(\mathbf{F}^{-1}\boldsymbol{\tau}\mathbf{F}^{-T})\mathbf{F}^T = \mathcal{L}_v\boldsymbol{\tau}$ (égale à la dérivée de Lie $\mathcal{L}_v\boldsymbol{\tau}$), le symbole ∇ étant utilisé pour rappeler que l'on travaille avec une dérivée objective. D'après Belytschko <i>et al.</i> (2000).	212



Liste des notations

Chapitre 1

E	module d'Young
ε_0	déformation nominale
δ	angle de perte
π	contrainte nominale
t	temps
$\dot{\varepsilon}_0$	vitesse de déformation nominale
T	température
T_0	température initiale
θ	variation de température

Chapitre 2

A	absorbance
a_T	facteur multiplicatif
D	coefficient de diffusion
E_a	énergie d'activation
H_{IT}	dureté instrumentée
ε_{rupt}	déformation nominale à rupture
M_0	propriété macroscopique initiale
M_{acc}	propriété macroscopique mesurée après vieillissement accéléré
M_t	propriété macroscopique mesurée après vieillissement en service
\mathcal{M}_0	propriété mésoscopique initiale
\mathcal{M}_{acc}	propriété mésoscopique mesurée après vieillissement accéléré
\mathcal{M}_t	propriété mésoscopique mesurée après vieillissement en service
m_0	propriété microscopique initiale

m_{acc}	propriété microscopique mesurée après vieillissement accéléré
m_t	propriété microscopique mesurée après vieillissement en service
π_{rupt}	contrainte nominale à rupture
t_{vieil}	durée du vieillissement

Chapitre 3

a	longueur de fissure
c_p	chaleur spécifique
d	déplacement
d_{min}	déplacement minimal du cycle mécanique
d_{max}	déplacement maximal du cycle mécanique
D	taux de déformation
e	énergie interne
E_{cyc}	énergie cyclique
E_{diss}	énergie dissipée
$E_{diss,f}$	énergie dissipée par les mécanismes de fatigue
E_D	énergie dissipée critique
E ⁽⁰⁾	tenseur des déformations de Hill d'ordre 0
F	gradient de la transformation
ε_{max}	déformation principale maximale
ε_{amp}	amplitude de déformation principale
ε_{seuil}	déformation nominale seuil (au sens de la cristallisation)
$\varepsilon_{10^6 \text{ cycles}}$	déformation principale maximale associée à une durée de vie de 10^6 cycles
$\varepsilon(AE)$	déformation principale maximale à 10^6 cycles prédite à partir de l'essai d'auto-échauffement
f_r	fréquence de sollicitation
h	coefficient de convection
G	contrainte configurationnelle
g	grandeur prédictive pour la fatigue
g_{amp}	amplitude de grandeur prédictive
g_{moy}	grandeur prédictive moyenne
γ	puissance de la loi d'auto-échauffement
J	jacobien de la transformation
κ	facteur prépuissance de la loi d'auto-échauffement
k	conductivité thermique
K	raideur apparente ($= F_{max}/d_{max}$)
M_{100}	module sécant à 100% de déformation nominale ($= \pi^{100\%}/\varepsilon_0^{100\%}$)
N	nombre de cycles
N_i	nombre de cycles à initiation
$N_i(100\%)$	nombre de cycles à initiation associé à une déformation maximale locale de 100%

N_f	nombre de cycle à rupture (au sens propagation)
ϖ_d	densité volumique de défauts
p	porosité
Ψ	énergie libre d'Helmutz
ρ	masse volumique
r_{moy}	rayon moyen des défauts
R	constante des gaz parfaits
R_ε	rapport de charge (pilotage en déformation)
\mathbf{R}	tenseur de rotation issu de la décomposition polaire de \mathbf{F}
s	entropie
$\boldsymbol{\sigma}$	tenseur des contraintes de Cauchy
σ_{max}	contrainte (de Cauchy) principale maximale
$\mathbf{T}^{(0)}$	tenseur des contraintes de Hill d'ordre 0
T_d	énergie de déchirement
$T_{d,\text{max}}$	énergie de déchirement associée au maximum du chargement
$T_{d,\text{min}}$	énergie de déchirement associée au minimum du chargement
ΔT_d	énergie de déchirement effective
τ_{eq}	temps caractéristique de retour à l'équilibre
θ	variation de température
Θ	variation de température stabilisée
Θ_{max}	variation de température stabilisée associée au chargement mécanique maximal
Θ_{min}	variation de température stabilisée associée au chargement mécanique minimal
$\Delta\Theta$	variation de température durant un cycle mécanique
V_{max}	volume du plus gros défaut
W	densité d'énergie de déformation
W_c	densité d'énergie de fissuration
ΔW	énergie dissipée par cycle (aire de la boucle d'hystérésis)

Chapitre 4

α	paramètre du potentiel hyperélastique relié à l'extensibilité finie des chaînes
α_{eq}	angle du cône équivalent au Vickers
A_p	aire projetée de contact
β	paramètre du modèle cinétique adimensionnel
C_1	paramètre du modèle cinétique
C_2	paramètre du modèle cinétique
E_{IT}	module élastique instrumenté
η	paramètre du potentiel hyperélastique représentant la résistance au glissement des enchevêtrements
L	longueur caractéristique d'oxydation

N_c^*	paramètre du potentiel hyperélastique relié à la densité de nœuds de réticulation
N_s^*	paramètre du potentiel hyperélastique relié à la densité de nœuds d'enchevêtrements
$[O_2]$	concentration en oxygène
$[O_2]_s$	concentration en oxygène en surface
Q	produit d'oxydation
Q_n	produit d'oxydation normé
τ	temps adimensionnel
u	concentration en oxygène normée
u_0	concentration initiale en oxygène normée



Introduction

De par leurs nombreuses qualités (grande déformabilité, étanchéité, amortissement, etc.), les matériaux élastomères occupent aujourd’hui une place de choix dans l’industrie et la vie de tous les jours. Ils sont présents dans de nombreux secteurs : automobile, naval, offshore, etc. Paradoxalement, la conception et le dimensionnement de structures en élastomère posent encore de nombreux problèmes tant du point de vue de la caractérisation et de la modélisation du comportement thermomécanique du matériau dans son environnement, que des simulations numériques associées. Pour pallier cette méconnaissance, les industriels sont contraints de réaliser de nombreux prototypes qu’ils testent afin d’évaluer les performances de leurs produits. Outre les coûts et les durées de développement élevés, cette méthode empirique s’avère de plus en plus inadaptée au contexte industriel actuel (nécessité de certifier les produits développés, délais de conception raccourcis pour satisfaire les nouvelles exigences du marché, etc.).

L’expérience industrielle montre que les deux principaux modes de défaillance rencontrés sont liés aux phénomènes de *fatigue* et de *vieillessement*, illustrant la nécessité d’améliorer les outils de dimensionnement actuels. L’objectif de cette thèse, qui s’inscrit dans le cadre du projet FEMEM (Fatigue Et Microstructure en Environnement Marin), piloté par l’ENSIETA et labellisé par le pôle Mer Bretagne en mai 2007, est de contribuer à la compréhension de ces deux modes de défaillances en vue de les intégrer dans des démarches de dimensionnement *adaptées*. Ce projet regroupe six partenaires : l’ENSIETA (laboratoire LBMS-EA4325), TRELLEBORG Automotive AVS Europe (Nantes) et Engineered Systems (Clermont-Ferrand), l’IFREMER (service Matériaux et Structures, Brest), DCNS (service de Brest) et enfin le CESMAN (Centre d’Etude des Structures et Matériaux Navals, La Montagne). Il est financé par la Région Bretagne, le Conseil Général du Finistère, Brest Métropole Océane et par la Région Pays de la Loire.

L'objectif de cette thèse est d'améliorer les démarches industrielles existantes pour mieux maîtriser la durée de vie des pièces élastomères soumises à des environnements agressifs (milieu marin et température). Profitant des multiples compétences que nous offre le contexte de l'étude, nous chercherons à la fois à mieux caractériser et à mieux comprendre les phénomènes couplés à l'origine de la dégradation de ces pièces. Les résultats obtenus pourront ensuite être intégrés dans les démarches de conception et de suivi des bureaux d'étude.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres. Dans le premier, nous illustrons plus précisément les objectifs de l'étude en décrivant trois applications industrielles permettant de mettre en avant les limites des démarches actuelles de conception. La dégradation est issue des interactions fortes entre les caractéristiques intrinsèques du matériau (formulation), les sollicitations mécaniques (fatigue) et l'environnement. C'est pourquoi, nous poursuivons ce chapitre par une description de la composition et de la microstructure des élastomères, l'objectif étant de poser les bases des mécanismes qui seront responsables de la dégradation du matériau au cours du temps. Puis, nous détaillons les principales caractéristiques du comportement thermomécanique atypique de ces matériaux que nous rencontrerons de manière plus spécifique dans les chapitres suivants. Enfin, ce chapitre se termine par une conclusion « étoffée » visant à présenter les fils conducteurs de notre étude.

Le chapitre 2 traite exclusivement du vieillissement des élastomères. Nous nous focalisons plus particulièrement sur deux types de vieillissement et d'applications : le vieillissement thermique des pièces antivibratoires de machines, ou les suspensions de lignes d'arbres, et le vieillissement des élastomères en environnement marin dans les joints d'étanchéité en zone portuaire, ou les corps de pipeline pour les applications offshore. Ces deux problématiques qui présentent de forts points de convergence (dégradation du matériau, modifications des propriétés, gradients de propriétés induits par le vieillissement) permettent de prendre en compte une large gamme d'applications et dépassent ainsi les champs d'applications associés aux partenaires industriels du projet. Nous utiliserons plus particulièrement les outils classiques de la littérature pour caractériser le vieillissement, identifier les mécanismes de dégradation, constater ses conséquences sur les propriétés mécaniques et enfin remonter aux propriétés d'usage pour les conditions de service. Une confrontation à des structures industrielles vieillies en service permettra de s'assurer de la pertinence des résultats obtenus et de montrer les limites de cette approche.

Le chapitre 3 présente les premiers résultats d'une méthode de caractérisation rapide des propriétés en fatigue des matériaux vieillies, *i.e.* à gradients de propriétés. Ce chapitre constituant un travail exploratoire, nous nous focaliserons principalement sur des matériaux sains, *i.e.* sans gradients de propriétés. Le travail présenté repose essentiellement sur l'utilisation conjointe de la thermographie infrarouge, de la micro-tomographie aux rayons X et d'un modèle permettant de calculer le terme source, pour alimenter un critère d'endurance énergétique. Ces différents moyens

de mesure sont également utilisés pour mettre en avant la signature thermique des phénomènes physiques détaillés dans le chapitre 1 et pour illustrer les mécanismes d'endommagement microscopique associés au phénomène de fatigue.

Le chapitre 4 constitue lui aussi un chapitre exploratoire qui vise à proposer les outils manquants qui permettront d'intégrer les gradients de propriétés induits par le vieillissement dans les calculs de structures. L'objectif de ce chapitre repose majoritairement sur l'utilisation de modèles simples issus de la littérature et sur l'exploitation des données issues du chapitre 2. Nous développons plus particulièrement des outils numériques permettant de simuler des champs de micro-dureté à partir de modèles cinétiques et d'identifier des lois de comportement sur la base d'une mesure de micro-dureté instrumentée.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion visant à dresser un bilan de l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit et à proposer des pistes quant à l'orientation des futurs travaux à mener.

Généralités sur les élastomères

Il n'y a sans doute aucune autre substance inerte qui attise autant l'esprit.

Charles Goodyear (1800-1860)

Dans ce chapitre, nous présentons quelques généralités nécessaires pour la compréhension des chapitres suivants. Nous rappelons dans un premier temps les problématiques industrielles visées que nous illustrons par trois exemples d'applications développées par les partenaires du projet FEMEM et nous énonçons succinctement les enjeux scientifiques associés à ces problématiques. Ces enjeux font apparaître la nécessité de mettre en place une approche multi-échelle pour aborder le problème du vieillissement et de la fatigue. Nous détaillons par la suite les différents constituants intervenant dans la composition chimique d'un élastomère, puis la microstructure de ces matériaux dont la compréhension est vitale pour l'étude des mécanismes de dégradation et d'endommagement par fatigue. Nous rappelons ensuite les caractéristiques mécaniques mésoscopiques majeures ainsi que les approches de modélisation rencontrées dans la littérature et montrons que ces propriétés sont reliées à la microstructure des matériaux. Ces différentes généralités sur les élastomères servent finalement à introduire la démarche générale adoptée dans cette étude et présentée dans la conclusion de ce chapitre.

1.1 Enjeux industriels et contexte scientifique

Dans cette section, nous présentons tout d'abord quelques exemples des problématiques industrielles actuelles représentatives des applications développées par les partenaires industriels du projet FEMEM ainsi que le contexte scientifique dans lequel elles s'inscrivent.

1.1.1 Problématiques industrielles

1.1.1.1 Joint d'étanchéité des bassins de radoub

Dans le secteur portuaire, les élastomères sont utilisés, par exemple, pour assurer l'étanchéité des portes de bassin de radoub (figure 1.1). Un radoub est un bassin permettant l'accueil et la mise au sec de navires (ou de sous-marins) pour leur construction, leur entretien, leur carénage, voire leur démantèlement. Le radoub est constitué du radier, des bajoyers et d'un bateau-porte. Le radier, *i.e.* le fond du bassin, est le plus souvent plan et permet le positionnement des tins supportant le navire à accueillir ainsi que la circulation du personnel et des engins. Les bajoyers constituent les murs du bassin. Enfin, la porte, ou bateau-porte, ferme le bassin. Elle s'appuie sur des parois verticales à l'extrémité des bajoyers et du radier constituant les buscs d'appui de la porte. Lorsque l'on souhaite mettre un bateau en cale sèche, on vient positionner le bateau-porte en face des buscs, on le coule grâce à un système de ballastage puis on vide le bassin. La différence de pression entre le bassin et la mer est suffisante pour plaquer la porte contre les buscs. L'étanchéité du bassin est assurée par des joints en élastomère positionnés sur le pourtour du bateau-porte (figure 1.1-b). Ce sont précisément ces pièces en élastomères qui nous intéressent ici. Les figures 1.1-c et 1.1-e montrent l'état de ces joints au moment de leur mise en

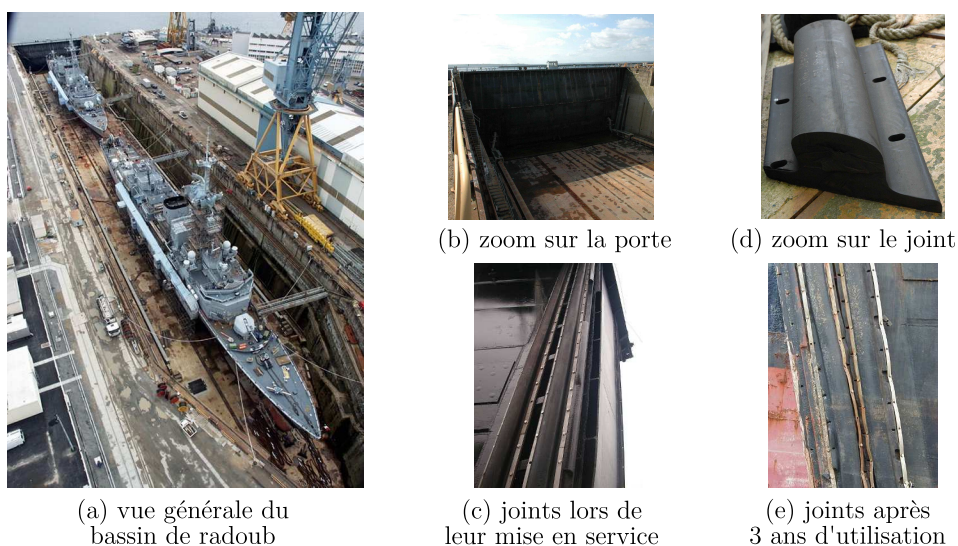


Figure 1.1 – Bassin de radoub n°8 de l'arsenal de Brest (source : DCNS).

service et 3 ans plus tard. On constate une dégradation avancée après seulement 3 ans d'utilisation alors que la durée de vie estimée devait être de 20 ans. Cette dégradation est liée à un effet conjoint d'une mauvaise conception du système de fixation et d'une mauvaise prise en compte des effets de l'environnement marin sur l'évolution des propriétés mécaniques. Cette dégradation précoce peut bien évidemment avoir des conséquences sur la sécurité des personnels et des engins d'intervention en cas de défaillance, mais peut également avoir un impact financier non négligeable pour la société d'exploitation (ici DCNS) puisque le prix de ce type de structure avoisine les 1000 €/m. Pour l'exemple proposé sur la figure 1.1, la taille du joint utilisé est de 100 m. Par conséquent, le prix du système d'étanchéité, constitué de deux joints (figures 1.1c et 1.1e), est de l'ordre de 200 k€.

1.1.1.2 Pipelines offshore

Les élastomères sont très présents dans l'industrie offshore. Ils occupent bien évidemment une place de choix dans la conception même des plates-formes (amortisseurs limitant l'impact des mouvements et des chocs auxquels la structure est soumise en mer par exemple) et sont aussi utilisés dans la construction des pipelines servant au transport du pétrole depuis les puits de stockage jusqu'aux tankers. La figure 1.2 propose un exemple de terminal offshore présentant deux types de pipelines contenant des élastomères : les pipelines flottants reliant la bouée de localisation (bouée CALM : Catenary Anchor Leg Mooring) au tanker (figure 1.3) et les pipelines entièrement immergés reliant la bouée CALM au PLEM (Pipe Line End Manifold). Notons qu'il existe d'autres configurations, mais toutes font intervenir ces deux types de pipelines.

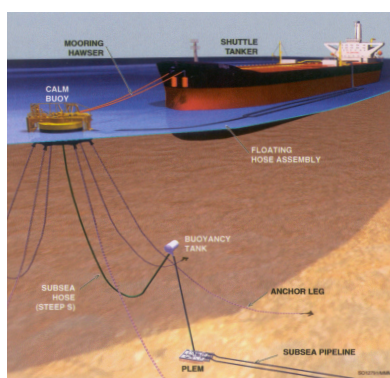


Figure 1.2 – Exemple de terminal offshore présentant une configuration CALM (source : SBM Offshore).

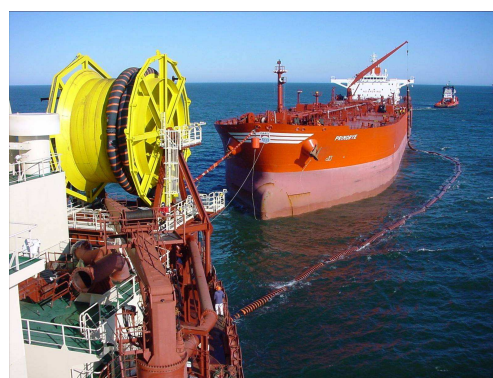


Figure 1.3 – Exemple de ligne flottante (source : TRELLEBORG Engineered Systems).

Avant de pouvoir mettre leur produit en service, les industriels de ce secteur doivent les certifier auprès d'organismes spécialisés. Afin de limiter au maximum le risque d'une pollution par les hydrocarbures, ces organismes ne se basent plus

uniquement sur la validation par l'expérience. Ils imposent de prouver, par des calculs préliminaires, la fiabilité du produit sur toute sa durée de vie, soit 12 à 25 ans. Par ailleurs, un souhait des sociétés d'exploitation est de diviser par deux les fréquences de contrôle (de 30 à 60 mois) car les coûts d'intervention sont très lourds : entre 250 k€ et 500 k€ par intervention suivant la localisation et l'architecture du site d'extraction, et jusqu'à 10 M€/jour en cas d'interruption inopinée de production. Pour l'industriel, il s'agit donc de proposer une conception prenant en compte l'influence du milieu sur les propriétés mécaniques du matériau (et sur ses évolutions au cours du temps) et sur sa tenue en fatigue (induite par la houle). Il doit, par conséquent, disposer de modèles par éléments finis pertinents et de critères robustes intégrant ces effets.

1.1.1.3 Applications automobiles

Dans le secteur automobile, de nouveaux enjeux sont apparus il y a quelques années liés à :

- l'augmentation de la température de fonctionnement du moteur¹ et par conséquent l'augmentation de la température sous capot ;
- la réduction des délais de conception : le temps de mise sur le marché d'un nouveau véhicule est passé de 5 ans il y a quelques années à 2 ans actuellement ;
- la restriction, voire l'interdiction, de l'utilisation de certains composants chimiques intervenants dans les formulations utilisées (norme REACH² du 1^{er} juin 2007).

L'enjeu est donc de proposer de nouveaux matériaux respectant les nouvelles contraintes environnementales et offrant une meilleure résistance au vieillissement thermique, tout en proposant des délais de conception plus courts. Toutes les pièces automobiles en élastomère sont concernées (articulation de train, suspente d'échappement, biellette de reprise de couple, etc.) et la figure 1.4 est un exemple des structures visées.

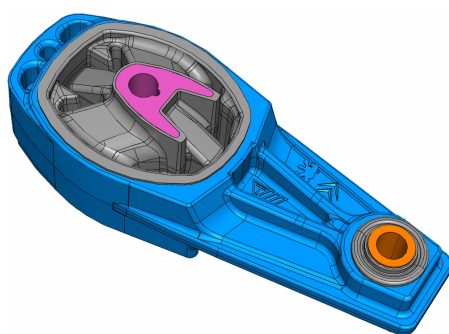


Figure 1.4 – Biellette de reprise de couple des Peugeot 207 et Citroën C3 (source : TRELLEBORG Automotive AVS Europe). Les parties en élastomères sont grisées.

¹dans l'optique de réduire la consommation et donc les émissions de gaz à effet de serre.

²Registration, Evaluation, Authorization of CHemicals.

1.1.2 Contexte scientifique

Les problématiques industrielles évoquées dans le paragraphe précédent sont étroitement reliées à des enjeux scientifiques majeurs que l'on peut classer en deux catégories distinctes.

1.1.2.1 Réduction des durées de caractérisation

Les exemples précédents mettent en avant la nécessité de dimensionner les structures à la fatigue et au vieillissement. Ces deux phénomènes sont qualifiés de lents : les durées typiques de service sont de l'ordre de la décennie. Durant la phase de conception, les échelles de temps de caractérisation sont bien évidemment réduites. Pour la fatigue, on utilise des bancs d'essais qui permettent de caractériser le matériau à l'échelle du mois. Pour le vieillissement, les industriels ont toujours recours aux essais de vieillissement accéléré qui permettent d'atteindre, en seulement quelques mois, des degrés de dégradation « équivalents » à un état obtenu après plusieurs années dans des conditions réelles d'utilisation. Notre premier objectif sera de proposer des outils de caractérisation rapide pour la fatigue et le vieillissement.

1.1.2.2 Approche multi-échelle

Dans l'optique de la mise en œuvre industrielle des outils développés, la logique voudrait que l'échelle de caractérisation la plus basse soit l'échelle mésoscopique, *i.e.* l'échelle des essais de caractérisation standard. Or les phénomènes justifiant les évolutions du comportement s'opèrent à une échelle bien inférieure. Il s'agit donc d'instaurer un dialogue entre des outils officiant à des échelles différentes et d'effectuer ensuite une transition d'échelle. Nous allons ainsi devoir travailler à quatre échelles différentes dans cette étude (figure 1.5) :

1. l'échelle *macromoléculaire* qui est l'échelle associée aux plus petites entités qui constituent le matériau (dimension caractéristique : nm). C'est l'échelle des mécanismes de dégradation associés au vieillissement ;
2. l'échelle *microscopique* associée à la microstructure du matériau dans laquelle on dissocie les charges (représentées par les ronds noirs sur la figure 1.5) de la matrice environnante (dimension caractéristique : μm). C'est l'échelle des mécanismes d'endommagement en fatigue et de la micro-dureté ;
3. l'échelle *mésoscopique* caractérisée par une répartition charges/matrice homogène permettant de supposer un comportement homogène équivalent (dimension caractéristique : mm). C'est l'échelle des essais de caractérisation standards ;
4. l'échelle *macroscopique* : c'est l'échelle de la structure et du calcul par éléments finis (dimension caractéristique : cm et plus).

L'intérêt de travailler à ces différentes échelles est que l'on pourra valider les essais de vieillissement accéléré par une description fine des mécanismes de dégradation, analyser les mécanismes d'endommagement par fatigue, développer des outils de

caractérisation opérant aux échelles classiques de caractérisation (traction et auto-échauffement) et exploiter la micro-dureté comme passerelle entre les échelles microscopique et macroscopique afin de pouvoir à terme réaliser un calcul de structures sur des pièces industrielles à gradients de propriétés.

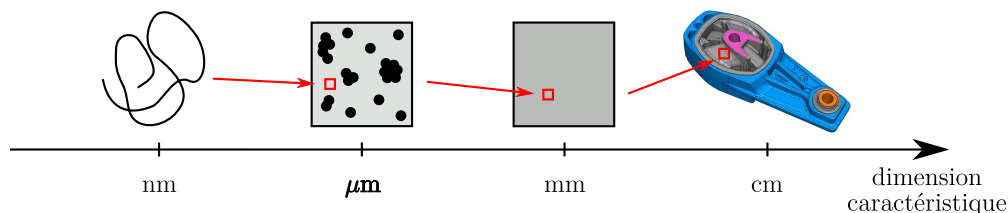


Figure 1.5 – Echelles et dimensions caractéristiques d'un élastomère.

Nous proposons dans la suite de ce chapitre de détailler les échelles macromoléculaire et microscopique dans la partie 1.2 et de détailler, dans la partie 1.3, l'échelle mésoscopique en illustrant les principaux phénomènes observés à ce niveau de caractérisation. L'objectif est ici de donner les éléments de base nécessaires pour les chapitres suivants.

1.2 Microstructure des matériaux élastomères

Un élastomère est un matériau hétérogène dans lequel cohabitent deux grandes familles de constituants (figure 1.6) : la matrice élastomère et les inclusions (charges, etc.). Le comportement mécanique macroscopique résulte ainsi des caractéristiques intrinsèques de chaque constituant ainsi que des interactions entre ceux-ci. Pour comprendre ce comportement, il faut donc connaître la microstructure de ces constituants.

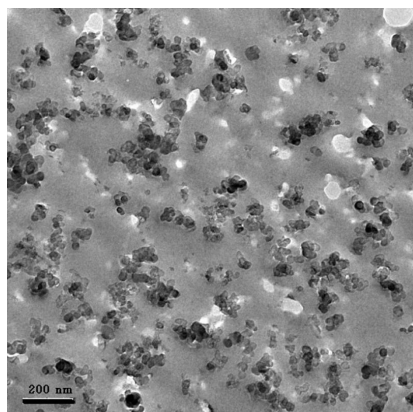


Figure 1.6 – Exemple de microstructure d'un matériau élastomère observée par microscope électronique à transmission. La matrice est en gris et les charges sont en noir. D'après Jean (2009).

1.2.1 Description physique des matrices élastomères crues

Une matrice élastomère crue est constituée d'un assemblage de longues chaînes macromoléculaires formées par l'union de motifs élémentaires appelés monomères. Ces macromolécules sont généralement obtenues par polyaddition ou polycondensation. Chaque macromolécule comprend en moyenne entre 10 000 et 50 000 monomères (Gent, 1992). Lorsque les monomères sont les mêmes au sein de la macromolécule, on parle d'homopolymère, sinon de copolymères, voire de terpolymères. La cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons covalentes (énergie de liaison : $E_{cov} \approx 350 \text{ kJ/mole}$) formant le squelette des macromolécules et par des liaisons secondaires entre les chaînes (énergie de liaison : $E \approx E_{cov}/10$). Ces chaînes sont, au repos, enchevêtrées les unes avec les autres et forment une « pelote statistique ». La figure 1.7 propose une représentation schématique de ces enchevêtrements. Leur fréquence est en moyenne de 1 pour 250 à 1 000 monomères.

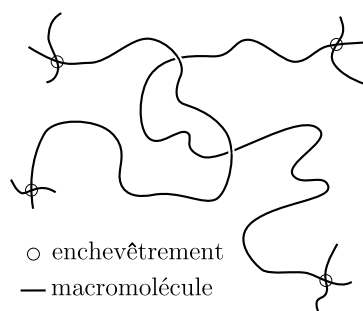


Figure 1.7 – Représentation schématique des enchevêtrements entre macromolécules. D'après Gent (1992).

Comme pour tous les matériaux polymères, le comportement des élastomères dépend fortement de la température. La figure 1.8 illustre cette dépendance dans le cas d'un des matériaux de l'étude (caoutchouc naturel). Ils peuvent se trouver dans deux états distincts séparés par une température caractéristique dite de transition vitreuse, souvent notée T_g . La T_g vaut ici -40°C dans le cas des résultats présentés sur la figure 1.8. En dessous de la T_g , l'agitation thermique est trop faible pour surmonter les interactions entre les macromolécules (liaisons faibles). L'état est dit vitreux et se caractérise par un comportement élastique fragile. Au dessus de la T_g , l'agitation thermique est suffisante pour permettre aux chaînes de se mouvoir librement : l'état est caoutchoutique. La T_g des élastomères est généralement inférieure d'au moins 50°C à la température d'utilisation³ et est comprise entre -100°C et -5°C suivant le matériau considéré. A température ambiante, l'élastomère se trouve donc dans un état caoutchoutique.

³Bien que cette différence de température puisse être de seulement 10°C suivant le matériau et l'application industrielle.

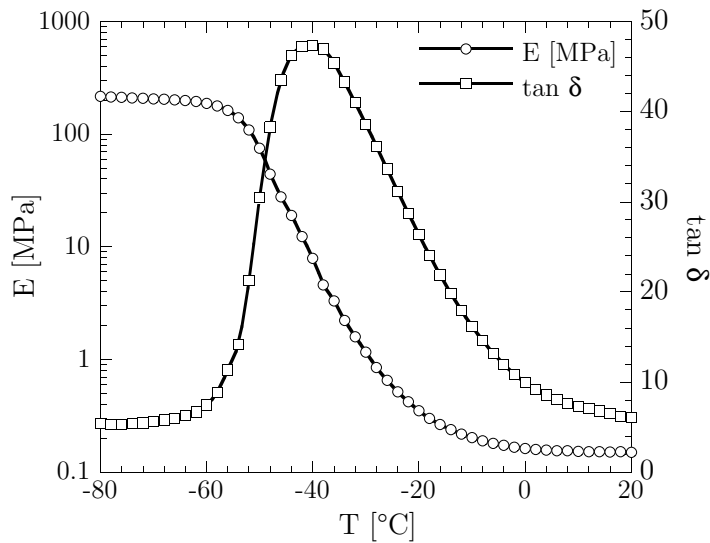


Figure 1.8 – Evolution du module d’Young E et de l’angle de perte δ en fonction de la température.

Certains élastomères sont des polymères semi-cristallins dans lesquels peuvent cohabiter une phase amorphe et une phase cristalline. Pour ce type de polymère, la phase cristalline est toujours minoritaire et la température de fusion des cristallites est souvent proche de la température ambiante. Aussi, dans les conditions d’utilisation standard, les élastomères sont dans un état amorphe. L’action de la température et/ou de la déformation permet d’aboutir à la coexistence des deux phases. On parle de cristallisation thermique (à froid) lorsqu’il s’agit de l’action de la température et de cristallisation sous contrainte lorsque les cristaux apparaissent sous sollicitations mécaniques (figure 1.9). L’aptitude d’un élastomère à cristalliser sous contrainte dépend majoritairement de la stéréorégularité de ses chaînes et de la non-présence de groupements latéraux. Le caoutchouc naturel, constitué à 99% de cis-1,4 polyisoprène, présente par exemple une aptitude à cristalliser remarquable. En revanche, peu d’élastomères synthétiques cristallisent sous contrainte. A notre connaissance, seuls le polychloroprène, le polyisoprène de synthèse, le polybutadiène et le caoutchouc butyle cristallisent (Marchal, 2006). Ce phénomène est relié aux conditions de chargement mécanique et est la raison (entre autres) de la supériorité de la tenue en fatigue du caoutchouc naturel par rapport aux autres matériaux pour des chargements cycliques à rapport de charge positif. Il peut s’expliquer thermodynamiquement par la relation :

$$T_f = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (1.1)$$

qui montre que la température de fusion des cristallites T_f est directement reliée aux variations d’enthalpie ΔH et d’entropie ΔS du système thermodynamique. L’enthalpie est identique au repos et à l’état déformé tandis que l’entropie diminue

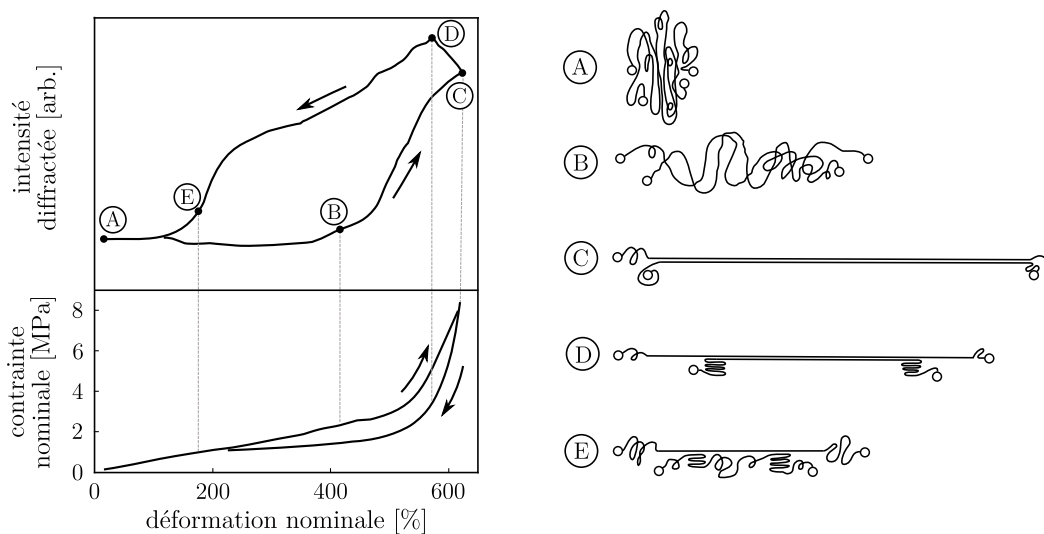


Figure 1.9 – Evolution du taux de cristallinité durant la sollicitation mécanique (a) et organisation macromoléculaire (b). D’après Toki *et al.* (2000).

avec la déformation, faisant augmenter la température de fusion. La cristallisation devient ainsi possible à la température d’utilisation. Cette relation permet également de montrer que les cristaux fondent après relâchement du chargement.

La matrice élastomère peut être de différents types. Le tableau 1.1 rappelle les grandes familles de polymères couramment utilisées. Pour chaque classe d’élastomères, il peut exister différentes nuances ou grades se distinguant par exemple par leur répartition moléculaire, leur longueur de chaîne ou le taux de chaque monomère (pour les copolymères et terpolymères). Une matrice peut être utilisée seule ou accompagnée d’une ou de plusieurs autres matrices, ceci afin de pallier une faiblesse

acronyme	description
NR	caoutchouc naturel / natural rubber
SBR	polybutadiène-styrène / styrene butadiene rubber
BR	polybutadiène / butadiene rubber
IR	polyisoprène de synthèse / isoprene rubber
NBR	butadiène acrylonitrile / nitrile butadiene rubber
CR	polychloroprène / chloroprene rubber
IIR	isobutylène isoprène / isobutylene isoprene rubber
EPM	éthylène propylène / ethylene propylene monomer
EPDM	éthylène propylène diène / ethylene propylene diene monomer
TPE	élastomères thermoplastiques / thermoplastic elastomers

Tableau 1.1 – Différentes matrices élastomères couramment utilisées.

qu'aurait le caoutchouc constitué d'une seule nature d'élastomère vis-à-vis de l'application recherchée.

L'enchevêtrement de macromolécules évoqué précédemment contribue en partie à la cohésion de l'ensemble mais n'est pas suffisant pour donner de bonnes propriétés mécaniques au matériau. En effet, une sollicitation mécanique sur un élastomère cru induit un glissement réversible des chaînes macromoléculaires qui s'orientent suivant la direction de sollicitation, mais aussi et surtout un glissement irréversible de ces mêmes chaînes. Il en résulte des propriétés mécaniques faibles, instables dans le temps, et surtout insuffisantes pour que la pièce réalisée conserve sa forme initiale (puisque le matériau sera utilisé à une température largement supérieure à sa température de transition vitreuse). La figure 1.10 montre par exemple le résultat d'un essai de traction uniaxiale cyclique réalisé à l'ambiante sur une matrice polychloroprène seule, *i.e.* non réticulée et ne contenant aucun additif (donc constituée uniquement de macromolécules enchevêtrées). Nous constatons un comportement mécanique

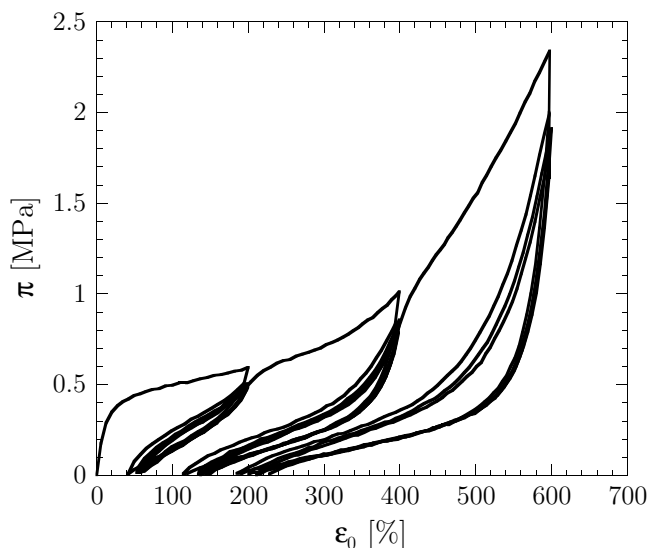


Figure 1.10 – Essai de traction uniaxiale cyclique réalisé sur une matrice polychloroprène crue non formulée (ϵ_0 : déformation nominale et π : contrainte nominale ou contrainte de Boussinesq).

médiocre, avec notamment une raideur très faible et des déformations « permanentes » très importantes. Les élastomères crus, qu'ils soient naturels ou synthétiques, ne sont donc pas des matériaux directement « prêts à l'emploi ». Pour en faire un matériau exploitable à l'échelle industrielle, les matrices élastomères doivent subir deux opérations. La première, découverte de manière fortuite par Charles Goodyear en 1839, consiste à relier chimiquement les macromolécules entre elles par des liaisons covalentes afin de donner au matériau une élasticité durable : c'est la réticulation. La seconde consiste à ajouter des ingrédients à la matrice réticulée afin de donner

au matériau les propriétés recherchées : c'est la formulation⁴. Nous proposons de détailler dans la suite de cette partie ces deux opérations pour plusieurs raisons :

- la réticulation est l'élément clé quant à l'élasticité du matériau. Or, comme nous le verrons par la suite dans le chapitre 2, les différentes liaisons pontales créées sont susceptibles de se modifier au cours du vieillissement et donc d'affecter le comportement mécanique ;
- les mécanismes de dégradation observés en vieillissement sont étroitement reliés à la composition du matériau et aux interactions entre les différents ingrédients ;
- les additifs intervenants dans la formulation sont le plus souvent des composants à faible masse moléculaire qui sont susceptibles d'être extraits lors du vieillissement, entraînant avec eux la perte de leur effet sur le comportement du matériau ;
- les additifs, en particulier les charges, constituent des sites d'amorçage préférentiels pour la fatigue et jouent par conséquent un rôle important sur la tenue en service des produits développés.

1.2.2 Réticulation

La réticulation est la « pierre angulaire » de la mise en œuvre et de l'utilisation des élastomères (Cheymol *et al.*, 2006). Elle s'accompagne d'une modification très nette des propriétés mécaniques. Cette opération consiste à créer des liaisons chimiques entre les macromolécules que l'on appelle « pontage » permettant de former un réseau tridimensionnel suffisant pour limiter le glissement relatif irréversible des chaînes macromoléculaires lors de la déformation évoqué dans le paragraphe précédent (figure 1.11). Il existe de nombreux systèmes de réticulation, mais la vulcanisation au soufre

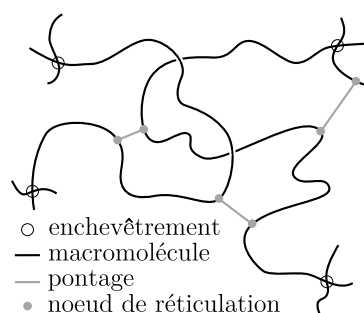


Figure 1.11 – Représentation schématique des pontages entre macromolécules formés à l'issue de la réticulation.

est la plus largement utilisée et la première à avoir été découverte. Cependant, la réticulation par le soufre seul ne permet pas de satisfaire aux exigences de productivité

⁴Dans la suite de ce document, la quantité de constituants intervenant dans la composition chimique du matériau sera donnée en phr, *i.e.* en pourcentage massique pour cent part de matrice élastomère.

industrielle. Ainsi, le soufre est le plus souvent utilisé en compagnie d'accélérateurs, tels que les dithiocarbamates, les thiurames, les thiazoles, les dérivés des amines ou les thiourées qui permettent de rendre le processus plus efficace (diminution du temps de vulcanisation et quantité de soufre à introduire plus limitée notamment). Les accélérateurs sont classiquement utilisés en combinaison avec des activateurs, généralement des oxydes métalliques (en particulier les oxydes de zinc), associés à des acides gras (acide stéarique, laurique ou palmidique) afin de faciliter leur solubilisation avec l'élastomère. La combinaison d'un activateur, d'un accélérateur et d'un acide gras conduit finalement à un complexe réagissant avec le soufre et initiant le process de vulcanisation.

La fréquence des ponts, *i.e.* la densité de réticulation, conditionne le comportement mécanique du matériau. Si le taux de réticulation est trop faible, le matériau se comporte toujours comme un fluide très visqueux, et s'il est trop important, le mouvement des chaînes est limité. Le comportement macroscopique devient alors élastique fragile et la rupture survient pour de faibles niveaux de déformation (le cas extrême est l'ébonite). Il existe donc, pour un matériau donné et une application visée (car peu de propriétés sont optimales en même temps, cf figure 1.12), un taux de réticulation idéal offrant le meilleur compromis entre les différentes propriétés mécaniques recherchées. Le type de liaisons créées conditionne également fortement

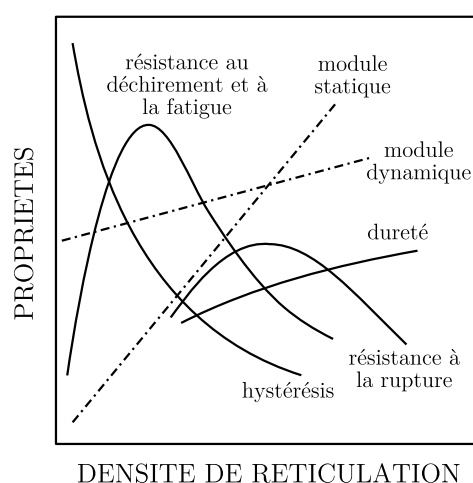


Figure 1.12 – Evolution des propriétés physiques et mécaniques en fonction de la densité de réticulation (Katzanevas, 1994).

le comportement du matériau. Dans le cas d'une réticulation au soufre, les ponts monosulphures (ponts courts) offrent par exemple une meilleure tenue au vieillissement thermique, des déformations permanentes plus faibles sous sollicitations cycliques et une meilleure stabilité à la réversion (dépolymérisation). Les ponts polysulphures (ponts longs) permettent une meilleure résistance au déchirement et diminuent l'amortissement dynamique (par rapport aux ponts courts).

1.2.3 Autres additifs

1.2.3.1 Les charges

Les charges jouent un rôle prépondérant pour l'utilisation des élastomères. Ce sont des particules capables de diminuer le coût du matériau, mais aussi et surtout d'améliorer ses performances (en terme de comportement mécanique – raideur statique et dynamique par exemple). Cette amélioration résulte des interactions entre les charges et la matrice, mais aussi des caractéristiques intrinsèques des charges (taille, morphologie, surface spécifique⁵, activité chimique de surface⁶). Il existe sur le marché plusieurs dizaines de familles de charges, subdivisées en un nombre important de variétés, d'origines, de compositions et de traitements différents (Cheymol *et al.*, 2006). On peut cependant classer ces charges en trois grandes catégories :

- les charges renforçantes : le noir de carbone et la silice (notées respectivement NdC et Si par la suite) ;
- les charges semi-renforçantes : le kaolin, le noir de carbone sous forme d'aggrégats de grande taille, etc ;
- les charges de dilution (ou charges inertes) : la craie, le talc, etc.

De ces trois grandes familles, les charges renforçantes sont les plus utilisées. Elles peuvent se trouver dans la matière sous différentes tailles caractéristiques (figure 1.13) qui n'ont pas le même rôle renforçant sur le comportement. Plus la particule est

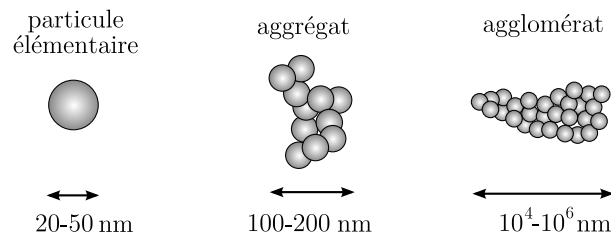


Figure 1.13 – Tailles caractéristiques des charges (Vilgis, 2005). La particule élémentaire est une entité physique qui n'existe pas dans la pratique : l'élément de base est l'agrégat.

de petite dimension, plus son caractère renforçant est marqué (la surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des particules). On cherche donc dans la pratique à homogénéiser au mieux les charges au sein de la matrice lors de l'opération de mélangeage de manière à éviter la formation d'agglomérats et surtout à détruire ceux existants qui pourraient nuire aux performances du mélange. Cela permet également de maximiser leur surface spécifique et d'homogénéiser la distance interparticulaire. Le renforcement observé est différent suivant la nature de la charge utilisée. La figure 1.14 montre par exemple l'effet du noir de carbone et de la silice

⁵La surface spécifique est la surface développée de la charge par unité de masse. Elle détermine l'aire de contact entre la charge et la matrice élastomère.

⁶L'activité chimique de surface contrôle la compatibilité entre la charge et la matrice élastomère.

sur le comportement en traction uniaxiale de différents matériaux.

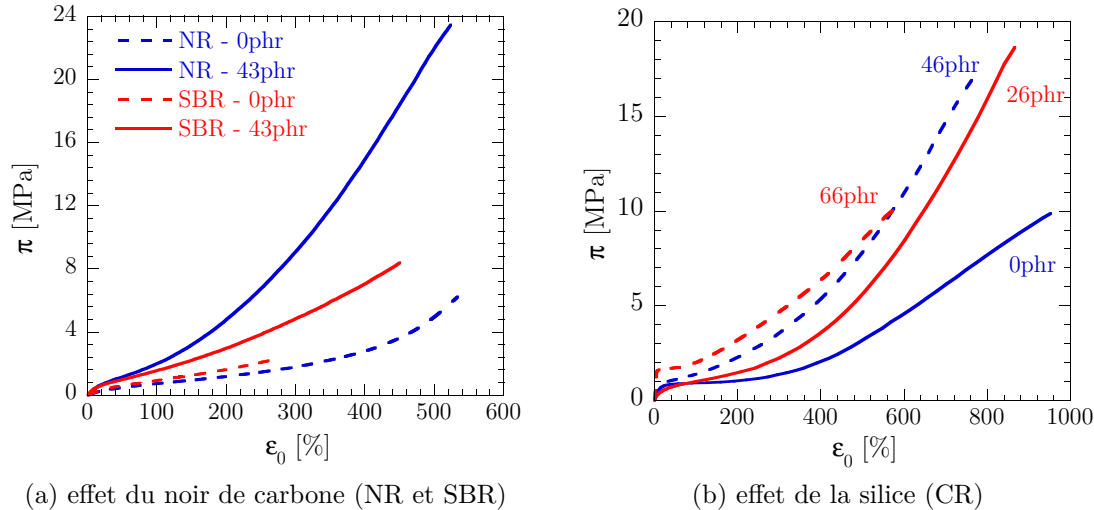


Figure 1.14 – Influence du taux de charges sur la réponse en traction uniaxiale de différents matériaux (phr : per hundred rubber).

L'utilisation de la silice comme charge renforçante peut poser des problèmes. En raison de la présence de nombreux groupements silanols SiOH à la surface des charges, les particules de silice ont tendance à se lier entre elles par l'intermédiaire de la liaison hydrogène et présentent peu d'affinités avec la matrice élastomère. Il en résulte une mauvaise dispersion des charges conduisant à la présence de gros agglomérats et à des difficultés de mise en œuvre. Pour pallier ces problèmes, on utilise des agents de couplage, tels que la silane SiH_4 , qui jouent le rôle de ponts entre la silice et l'élastomère. Dans le cas du polychloroprène, le recours à ces agents de couplage n'est pas obligatoire en raison de la bonne affinité entre les groupements silanols et l'atome de chlore (Sae-oui *et al.*, 2007).

1.2.3.2 Les agents de protection

Les agents de protection ont pour but d'éviter toute dégradation prématurée de l'élastomère qui pourrait engendrer une modification des propriétés du matériau au cours de l'utilisation ou du stockage, ainsi qu'une modification de l'aspect du produit (apparition de craquelures, changement de teinte) comme illustré sur la figure 1.15. Ils peuvent être de nature chimique ou physique. Le rôle des agents chimiques est de réagir avec les produits dégradants (comme les amines aromatiques et dérivés phénoliques pour l' O_2 ou les paraphénylènes diamines pour l' O_3) ou d'interférer dans la réaction en chaîne qui conduirait à la dégradation du matériau (comme les dérivés aminés ou les phénols pour l' O_2). Celui des agents physiques est de migrer en surface du matériau afin d'agir en tant que barrière à l'attaque des produits dégradants

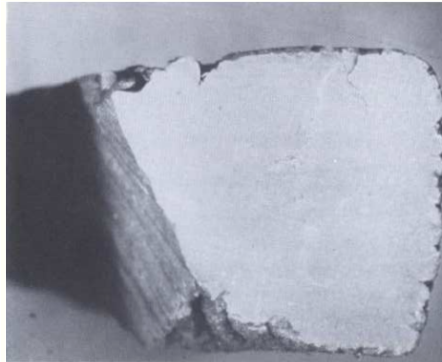


Figure 1.15 – Effet de l'action de l'oxygène et de l'ozone sur une structure en caoutchouc naturel après 93 ans d'exposition à l'air. Image tirée de Stevenson (1984).

(comme les cires pour l' O_3). L'action d'un agent peut être très spécifique vis-à-vis de la source de dégradation (oxygène, ozone, rayonnement UV, etc.), ce qui conduit généralement à utiliser plusieurs agents de protection.

1.2.3.3 Les plastifiants

Les plastifiants ont pour but d'améliorer l'opération de mélangeage des différents constituants du matériau et/ou de faciliter la mise en œuvre du produit en augmentant la mobilité des chaînes macromoléculaires, *i.e.* en diminuant la viscosité du mélange. Ils servent également à ajuster les propriétés du matériau puisque leur influence se fait sentir sur le comportement mécanique, en particulier sur la température de transition vitreuse et la raideur du matériau (elle diminue à mesure que l'on augmente la teneur en plastifiants). Ils peuvent en revanche dégrader la tenue au vieillissement du mélange. En fonction de leur compatibilité avec la matrice et de l'environnement dans lequel se trouve le matériau, les plastifiants peuvent exsuder du mélange et donner un aspect huileux à la surface de la pièce.

1.2.4 Procédés de mise en œuvre

Une fois que les différents constituants ont été définis selon un cahier des charges précis, il reste à mettre en forme le produit fini. Cette étape comprend trois opérations : le mélangeage, la mise en forme et la réticulation. L'étape de mélangeage consiste à disperser les différents éléments intervenant dans la composition du matériau afin d'obtenir le mélange le plus homogène possible. C'est une étape clé dans la mise en œuvre des matériaux et les propriétés mécaniques de la pièce finale dépendent fortement de la qualité du mélange obtenu⁷. Une fois que les différents constituants ont été répartis de manière la plus homogène possible, la pièce est ensuite mise en forme. Suivant sa géométrie, on peut utiliser différents procédés :

⁷Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect lorsque nous évoquerons l'endommagement en fatigue dans les chapitres suivants.

- *le moulage* (par compression, transfert ou injection) qui permet l’obtention de géométries complexes à partir d’une presse et d’un moule ;
- *l’extrusion* qui permet l’obtention d’un profilé à partir de l’écoulement forcé d’un mélange au travers d’une filière ;
- *le calandrage* qui permet l’obtention des feuilles par écrasement du mélange entre des cylindres. C’est un procédé analogue au laminage pour les matériaux métalliques.

Enfin, la pièce est réticulée. C’est la dernière étape du process de fabrication avant l’obtention de la pièce finale. Notons que dans le cas d’une mise en forme par moulage, la pièce est directement réticulée dans le moule situé entre les plateaux de la presse.

Il paraît clair que les propriétés mécaniques de la pièce finale dépendent à la fois de la composition du matériau et du procédé de mise en œuvre. *Dans la suite de cette étude, nous ne nous intéresserons pas à l’influence du procédé de mise en œuvre sur le comportement mécanique.* Ce choix est justifié par le fait que l’on s’intéresse à l’évolution du matériau au cours du temps, et non pas aux paramètres qui conditionnent son comportement initial.

1.2.5 Matériaux de l’étude

Nous nous intéressons dans cette étude à deux matériaux représentatifs des applications industrielles évoquées : un caoutchouc naturel et un polychloroprène. Le caoutchouc naturel est représentatif des matériaux utilisés dans l’antivibratoire automobile en raison de ses très bonnes propriétés en fatigue. Le polychloroprène, dont la formulation étudiée est utilisée dans l’industrie offshore pour le revêtement de protection des pipelines immergés, est représentatif des matériaux utilisés dans le domaine maritime et est choisi en raison de ses très bonnes capacités de résistance au vieillissement. Les principales propriétés mécaniques sont données dans le tableau 1.2 et quelques éléments des formulations des matériaux dans le tableau 1.3.

propriétés	NR	CR
densité	1.13	1.4
dureté (Shore A)	58	68
π_{rupt} [MPa]	22.9	17.4
$\varepsilon_{\text{rupt}}$ [%]	635	670

Tableau 1.2 – Propriétés mécaniques des matériaux de l’étude.

constituants	NR (phr)	CR (phr)
élastomère	100	100
oxyde de zinc	9.85	6
plastifiant	3	< 10
charge (NdC/Si)	43/0	6/46
soufre	3	
acide stéarique	3	2
antioxydants	5	2
accélérateurs	4.3	1
magnésie	–	4

Tableau 1.3 – Composition chimique des matériaux de l'étude.

1.3 Quelques aspects de leur comportement thermomécanique

Malgré la diversité des élastomères utilisés dans l'industrie et la multitude de formulations que l'on peut proposer, ces matériaux présentent des caractéristiques communes spécifiques. Nous présentons dans cette section les principales particularités thermomécaniques de ces matériaux en illustrant chaque phénomène par des résultats expérimentaux. Pour chaque phénomène, nous évoquerons également les différentes approches de modélisation rencontrées dans la littérature.

1.3.1 Elasticité non-linéaire

Les élastomères sont caractérisés par une aptitude à supporter de très grandes déformations de façon quasi-réversible. La figure 1.16 représente un exemple typique de courbe de traction uniaxiale à rupture. La courbe obtenue, fortement non-linéaire, peut être séparée en trois zones distinctes. La première zone correspond aux quelques premiers pourcents de la courbe ($\varepsilon_0 < 10\%$) pour lesquels la contrainte est proportionnelle à la déformation. La loi de Hooke peut s'appliquer et le module d'Young associé est généralement compris entre 1 et 100 MPa. La seconde zone apparaît à partir du premier point d'inflexion. Elle peut être associée au désenchevêtrement des macromolécules qui se déplacent dans leur « volume de libre mouvement ». Ce volume correspond schématiquement au volume entourant les macromolécules dans lequel leur mouvement n'est pas arrêté par les macromolécules voisines. Dans la littérature, ce volume est généralement représenté sous la forme d'un tube (De Gennes, 1971; Edwards et Vilgis, 1986; Kaliske et Heinrich, 1999). Enfin, aux grandes déformations (supérieures à 300%), on constate un durcissement du matériau, relié à l'atteinte

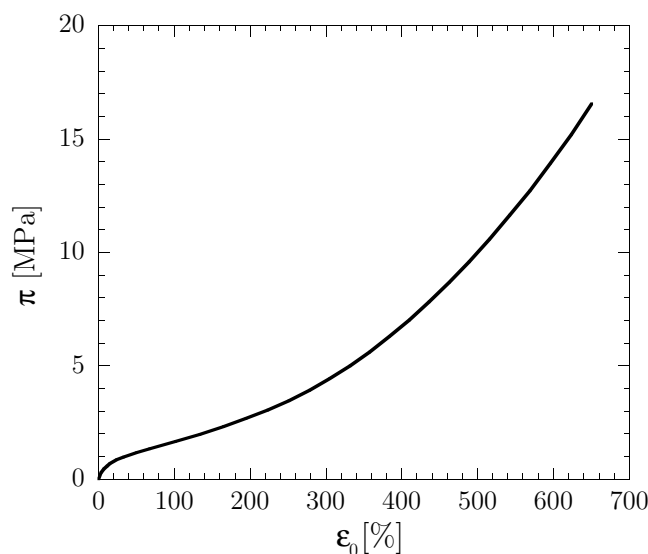


Figure 1.16 – Courbe typique de traction uniaxiale à rupture obtenue pour le CR de l'étude.

de l'extension limite des chaînes dans la direction de sollicitation, et qui peuvent éventuellement s'organiser en cristaux.

L'ensemble de la littérature utilise la théorie de l'hyperélasticité pour reproduire ce comportement. Celle-ci suppose l'existence d'un potentiel hyperélastique W , ou densité d'énergie de déformation, provenant d'une variation d'entropie du système et dont les contraintes dérivent. Ces modèles peuvent être classés dans deux catégories : les modèles phénoménologiques et les modèles physiques. L'approche phénoménologique cherche à reproduire les données expérimentales d'un point de vue purement mathématique. Elle consiste à considérer le matériau comme une « boîte noire » et à identifier la fonction W reproduisant le comportement macroscopique du matériau. Les potentiels de Mooney (1940), Mooney-Rivlin (Rivlin, 1948), Ogden (1972) et Gent (1996) sont les modèles phénoménologiques les plus utilisés. L'approche physique s'appuie sur la statistique des chaînes et cherche à caractériser le comportement macroscopique à partir du comportement d'une seule chaîne ou d'un réseau modèle (Treloar, 1943, 1975; Arruda et Boyce, 1993). On peut également affiner la représentation que l'on se fait du matériau avec une prise en compte des contraintes topologiques, *i.e.* des chaînes environnantes qui guident la macromolécule dans une direction préférentielle (Edwards et Vilgis, 1986; Kaliske et Heinrich, 1999; Drozdov, 2007). Pour une revue plus exhaustive des principaux modèles hyperélastiques, le lecteur est invité à se référer à la thèse de Marckmann (2004).

Le potentiel hyperélastique est identifié par une procédure d'optimisation visant à minimiser l'écart entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux. De manière à être le plus pertinent possible, les résultats expérimentaux doivent provenir

d'essais représentatifs des modes de sollicitations et des niveaux de déformations rencontrés dans les applications visées. Nous illustrerons davantage ces propos lors des simulations par éléments finis des essais de micro-dureté (chapitre 4). Le choix du modèle se fait finalement en prenant en compte différents critères (qualité du lissage des données expérimentales, nombre de paramètres, stabilité numérique du modèle, difficulté d'implantation numérique, etc.).

Dans la grande majorité des cas d'étude, une approche hyperélastique est suffisante pour modéliser le comportement du matériau. Nous verrons que dans cette étude, nous serons amenés à étoffer cette modélisation. Nous présentons dans la suite de cette section l'ensemble des phénomènes qui seront susceptibles de générer un écart par rapport à une approche purement hyperélastique.

1.3.2 Viscoélasticité

En réalité, le comportement des élastomères n'est pas purement élastique mais viscoélastique puisque sa réponse dépend également de la vitesse de sollicitation. Ce comportement visqueux peut être mis en évidence en petites déformations par des essais DMA (Dynamic Mechanical Analysis) ou en grandes déformations lors d'essais de relaxation (déformation imposée) ou de fluage (contrainte imposée). La figure 1.17 montre par exemple la réponse du polychloroprène étudié sous chargement de traction uniaxiale à faible vitesse de déformation interrompu par 3 phases de relaxation de 20 min chacune à 75, 150 et 225% de déformation nominale. On constate d'une part le caractère visqueux du matériau lors des phases de relaxation et, d'autre part, qu'une fois la relaxation passée, le matériau retrouve un niveau de contrainte

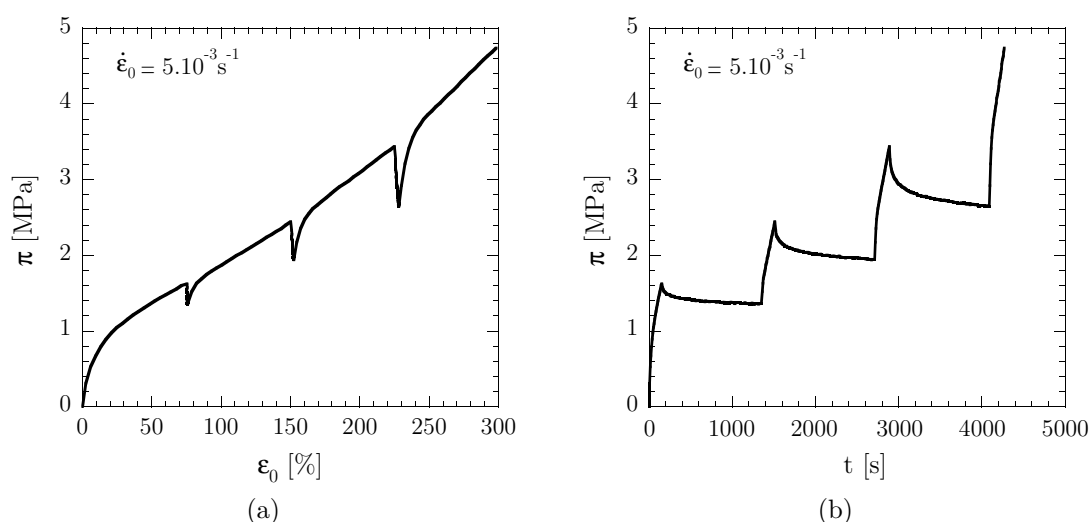


Figure 1.17 – Mise en évidence du comportement visqueux par un essai de traction uniaxiale interrompu par des phases de relaxation (matériau : CR de l'étude).

indépendant de l'histoire de chargement. Ce phénomène a déjà été observé par Lion (1996) qui montre par ailleurs que si les phases de relaxation sont plus proches les unes des autres, le matériau s'adoucit par rapport au comportement qu'il aurait eu sans phase de relaxation intermédiaire. Les résultats de la figure 1.17 peuvent être exploités pour montrer l'évolution de la contrainte normée (par rapport à la valeur maximale atteinte au début de la relaxation) en fonction du temps pour les différentes déformations de relaxation. Ces résultats sont illustrés sur la figure 1.18. On constate que les courbes ne sont pas superposées : le comportement dépend également du niveau de déformation appliqué. Ce résultat permet de mettre en avant un comportement viscoélastique non-linéaire.

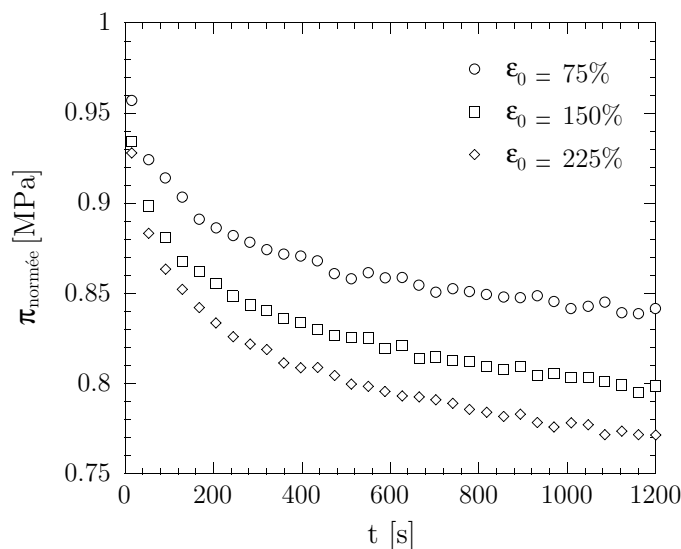


Figure 1.18 – Evolution de la contrainte normée durant un essai de traction avec des relaxations à différents niveaux de déformation (matériau : CR de l'étude).

Deux grandes familles de modélisations se détachent pour prendre en compte ce comportement viscoélastique : les approches intégrales et les approches différentielles. Les approches intégrales consistent à relier les contraintes aux déformations (ou les déformations aux contraintes) grâce à une fonctionnelle héréditaire qui prend en compte l'histoire du chargement. Cette fonctionnelle prend généralement le nom de fonction fluage ou fonction relaxation selon l'approche considérée (Lemaitre et Chaboche, 2004). Les modèles les plus utilisés sont les modèles F.L.V.⁸ de Coleman et Noll (1961), M.F.L.V.⁹ de Morman (1988) et le modèle B.K.Z.¹⁰ de Bernstein *et al.* (1963). Les approches différentielles, également appelées approches par variables internes, s'appuient sur la méthode de l'état local et sur la généralisation aux grandes

⁸F.L.V. : Finite Linear Viscoelasticity.

⁹M.F.L.V. : Modified Finite Linear Viscoelasticity.

¹⁰B.K.Z. : Bernstein Kearsley Zapas.

déformations des modèles rhéologiques, introduite par Sidoroff (1974). Bonet (2001) et Huber et Tasakmakis (2000) proposent un cadre général d'exploitation des modèles viscoélastiques les plus courants (Zener, Poynting-Thomson et Maxwell généralisé).

1.3.3 Comportement sous chargement cyclique

Sous chargement cyclique, les élastomères révèlent un comportement particulier mettant en évidence deux phénomènes majeurs : l'effet Mullins et la présence d'une hystérésis. Ces phénomènes sont importants pour cette étude car les mécanismes dissipatifs sont cruciaux à identifier pour la caractérisation de l'endommagement en fatigue.

1.3.3.1 Effet Mullins

L'effet Mullins se traduit par un adoucissement des contraintes sous chargement cyclique. Découvert au début du XX^e siècle par Bouasse et Carrière (1903), ce phénomène sera étudié de manière plus intensive par Mullins (Mullins, 1947, 1969) qui met en évidence deux caractéristiques de cet effet illustrées sur la figure 1.19 :

- le matériau s'adoucit pour un chargement à déformation imposée, *i.e.* le niveau de contrainte nécessaire pour atteindre une déformation donnée est maximal au cours du premier cycle, puis diminue dans les cycles suivants pour finalement se stabiliser au bout de quelques cycles : on parle alors de comportement accommodé ;
- le comportement aux grandes déformations ne dépend pas de l'histoire de chargement vu par le matériau aux déformations plus faibles.

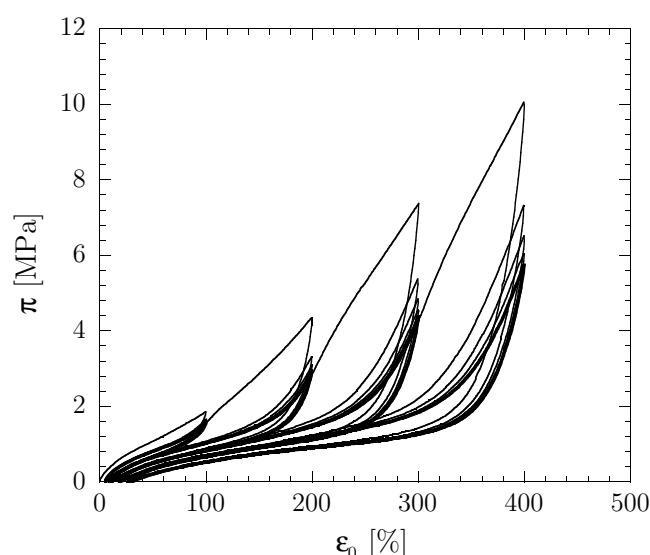


Figure 1.19 – Mise en évidence de l'effet Mullins lors d'un essai de traction uniaxiale cyclique réalisé sur le NR de l'étude.

Il n'existe pas encore de consensus au sein de la communauté scientifique sur la définition de l'effet Mullins. Certains auteurs estiment que le phénomène se caractérise par la chute de raideur entre le premier et second cycle de chargement (Marckmann *et al.*, 2002; Chagnon, 2004), tandis que, pour d'autres, il se caractérise par le nombre de cycles nécessaires à l'atteinte d'une hystérésis répétable, soit 5 à 20 cycles selon les auteurs (Bergström et Boyce, 1998; Diani *et al.*, 2009). Martin Borret (1998), Chagnon (2004) ou encore Diani *et al.* (2006) montrent que l'effet Mullins induit une anisotropie du matériau et que l'accommodation n'est valable que pour une sollicitation donnée mettant ainsi en évidence la nature directionnelle du phénomène. Enfin, l'effet Mullins est recouvrable dans le temps. Diani *et al.* (2009) montrent par exemple qu'après un séjour en étuve de 17 jours à 80°C, un SBR chargé à 50 phr de noir de carbone retrouve son comportement de première traction, ce qui tendrait à prouver que l'effet Mullins est réversible mais pourrait également être induit par une modification du matériau lors du recuit.

A ce jour, les mécanismes physiques permettant de justifier l'effet Mullins ne sont pas clairement établis et nous retrouvons plusieurs écoles de pensée dans la littérature (Diani *et al.*, 2009) : rupture des liaisons charges/macromolécules, glissement des macromolécules autour des charges, rupture des charges, désenchevêtrement des macromolécules et rupture de l'interface entre la gomme occluse et les charges. Plusieurs approches peuvent alors être rencontrées dans la littérature pour modéliser l'effet Mullins. A l'instar des approches hyperélastiques, on peut les scinder en 2 catégories : les modèles physiques et les modèles phénoménologiques. Les modélisations physiques s'appuient sur les mécanismes physiques évoqués précédemment, citons par exemple le modèle de Govindjee et Simo (1991) basé sur l'hypothèse de rupture des liens entre les charges et les macromolécules, le modèle à 2 phases de Johnson et Beatty (1993) basé sur la théorie du double réseau ou encore le modèle de Marckmann *et al.* (2002) basé sur la théorie de l'altération du réseau. En parallèle de ces approches physiquement motivées, on trouve des approches phénoménologiques empruntant pour la plupart d'entre elles des notions de la mécanique de l'endommagement consistant à venir pondérer la densité d'énergie de déformation par une variable scalaire (Simo, 1987; Miehe, 1995; Chagnon *et al.*, 2004). Soulignons qu'une autre approche développée par Ogden et Roxburgh (1999) s'appuie sur la notion de pseudo-élasticité et consiste à venir définir une variable d'endommagement qui est active uniquement durant les phases de décharge.

1.3.3.2 Hystérésis

La figure 1.19 permet non seulement d'observer expérimentalement les conséquences de l'effet Mullins sur le comportement du matériau mais aussi de constater qu'une fois le matériau accommodé, il subsiste une hystérésis. Son origine reste encore une question ouverte dans la littérature. Il est toutefois possible d'apporter quelques éléments de réponse en réalisant un essai de traction sur le cycle stabilisé, *i.e.* une fois le matériau accommodé au sens de l'effet Mullins, avec des phases de relaxation

intermédiaires à différents niveaux de déformation. Les résultats d'un essai de ce type avec des relaxations d'une heure à chaque niveau de déformation sont présentés sur la figure 1.20 et ont été obtenus sur le polychloroprène de l'étude. Nous pouvons ainsi identifier très nettement une composante hyperélastique, une hystérésis visqueuse et une hystérésis indépendante du temps (tout du moins à l'échelle de l'essai). L'origine de cette dernière composante reste encore un mystère : viscoélasticité à très long terme, plasticité, endommagement, cristallisation (pour les matériaux cristallisables)? Pour reproduire cette hystérésis, on rencontre différentes approches dans la littérature. Les plus courantes sont les approches viscoélastiques (Johnson *et al.*, 1995; Holzapfel et Simo, 1996; Bergström et Boyce, 1998; Septanika et Ernst, 1998; Reese et Govindjee, 1998; Méo, 2000) et les approches viscoplastiques (Lion, 1997; Miehe et Keck, 2000; Lin et Schomburg, 2003).

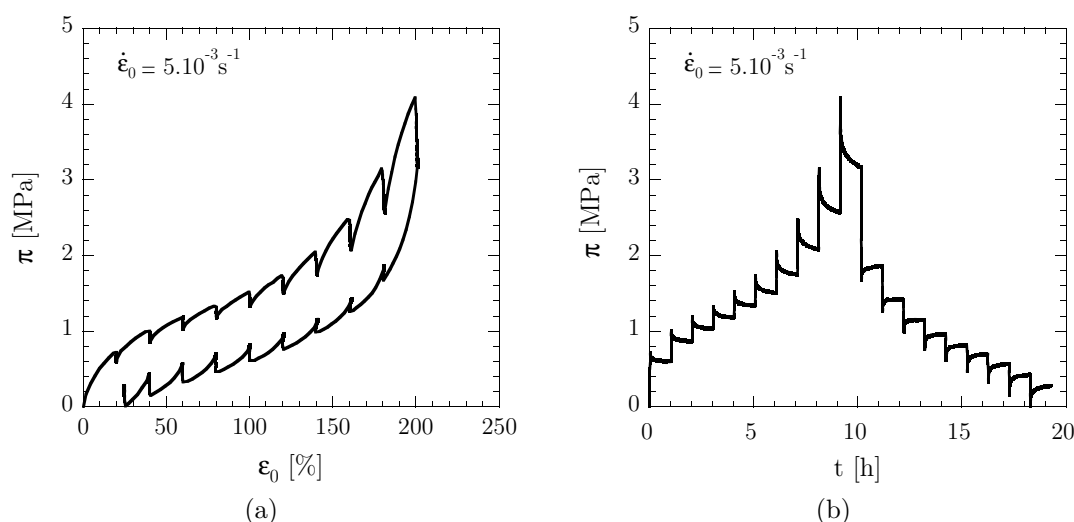


Figure 1.20 – Mise en évidence d'une hystérésis non visqueuse (pour les temps de relaxation considérés) dans le cas du CR de l'étude.

Une conséquence directe de cette hystérésis est l'augmentation de la température sous sollicitations cycliques. On parle classiquement d'auto-échauffement dans la littérature. Ce phénomène d'auto-échauffement sera abordé de manière plus approfondie dans le chapitre 3. On rencontre deux façons de le prendre en compte : par un calcul explicite de la dissipation à partir d'un modèle à hystérésis généralement construit dans un cadre thermodynamique (Méo, 2000; Reese, 2003) ou par une estimation de l'énergie dissipée connaissant des grandeurs plus simples à calculer comme l'énergie de déformation (Le Chenadec *et al.*, 2007). Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre 3 lorsque nous chercherons à calculer le terme source responsable de ces élévations de température.

1.3.4 Couplages thermomécaniques

La figure 1.21 montre une représentation schématique des interactions entre les problèmes thermique et mécanique. L'influence de la température sur la mécanique

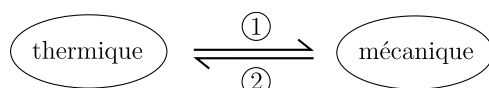


Figure 1.21 – Couplages thermomécaniques.

(sens 1) est donnée par la dépendance de la loi de comportement à la température (illustrée par la figure 1.8 page 12). Inversement, l'influence de la mécanique sur la thermique est donnée par l'intermédiaire des sources de chaleur provenant de la déformation de la structure (sens 2). Ce couplage a déjà été évoqué dans la section précédente par l'intermédiaire de l'auto-échauffement sous sollicitations cycliques et nous proposons dans cette section de le détailler davantage en illustrant certains phénomènes thermiques caractéristiques des matériaux élastomères.

En plus des nombreuses particularités des élastomères que nous avons évoquées succinctement dans les sections précédentes, ces matériaux présentent des propriétés thermomécaniques inhabituelles qui les distinguent très nettement des autres matériaux, l'exemple le plus connu étant l'augmentation « réversible » de température lorsqu'une bande de caoutchouc est étirée. Ce phénomène, découvert par Gough (1805), se démarque de la thermoélasticité classique et met en avant une élasticité d'origine entropique. Cette théorie attribue l'élasticité des élastomères au changement de conformation des macromolécules durant le processus de déformation. Ce changement est relié à une diminution de l'entropie du système thermodynamique, l'énergie interne de ce système restant constante (ou variant peu). Cette théorie prévoit donc, qu'à elongation fixée, la contrainte est une fonction monotone croissante de la température. Les premiers résultats proposés par Meyer et Ferri (1935) confirment cette théorie dans une large gamme de températures correspondant au plateau caoutchoutique mais uniquement pour un niveau de déformation donné ($\varepsilon_0 = 350\%$). L'équipe d'Anthony (Anthony *et al.*, 1942; Caston, 1942; Peterson, 1942) réalise des mesures similaires pour différents niveaux de déformations et différents matériaux (caoutchouc naturel, nitrile, polychloroprène) et constatent que le comportement mis en avant par Meyer et Ferri (1935) n'est plus valide pour de faibles niveaux de déformation (figure 1.22a) où l'on constate une inversion de la pente des courbes. Ce phénomène, associé à la dilatation thermique du matériau, est une manifestation de la contribution de l'énergie interne à l'élasticité des caoutchoucs qui ne peut donc plus être qualifiée d'entropique. A partir d'une analyse thermodynamique simple, les auteurs sont capables de dissocier la contribution de l'énergie interne de celle de l'entropie sur l'élasticité (figure 1.22b) : on remarque qu'aux faibles déformations, la contribution de l'énergie interne est aussi importante que celle de l'entropie puis, passé un certain niveau de déformation, elle finit par devenir négligeable. Ce résultat

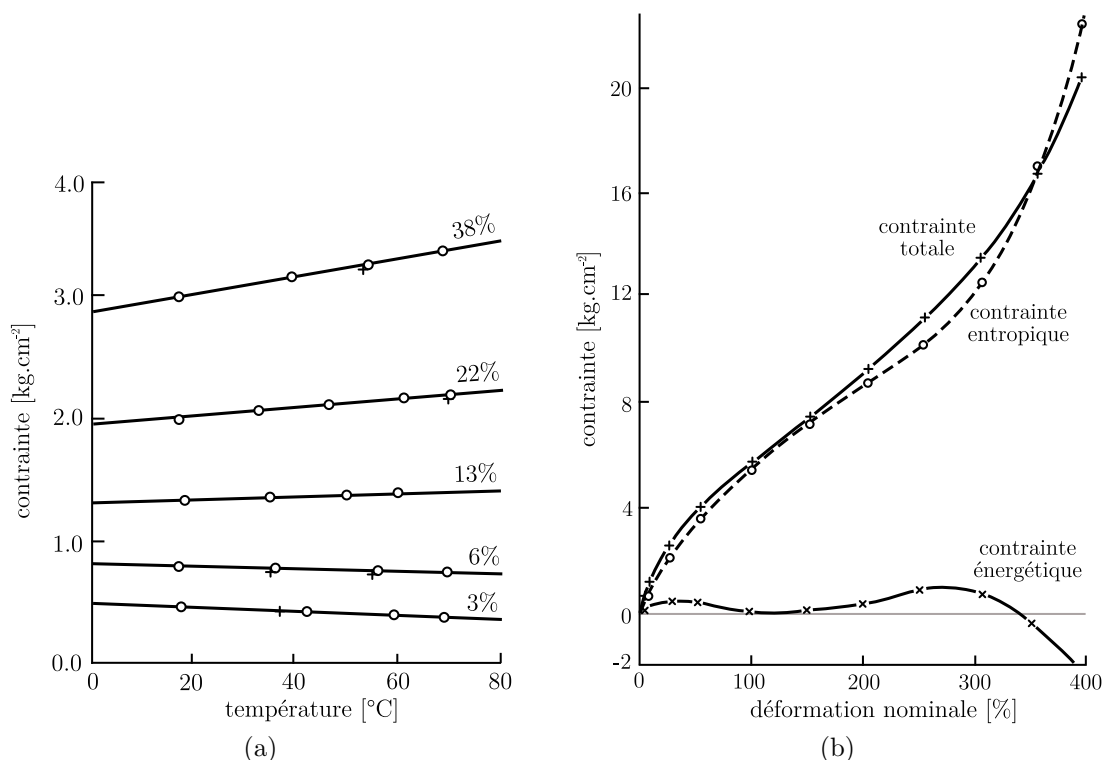


Figure 1.22 – Evolution de la contrainte en fonction de la température pour différents niveaux de déformation (a) et estimation des contributions de l'entropie et de l'énergie interne pour une température de 20°C à partir d'une analyse des essais de fluage en température (Anthony *et al.*, 1942) .

permet de montrer que la théorie de l'élasticité entropique est d'une manière générale satisfaisante, mais est incapable de prédire correctement le comportement thermoélastique des caoutchoucs aux faibles déformations. Il est intéressant de remarquer que les résultats proposés par Joule (1859) et illustrés sur la figure 1.23 permettaient déjà de mettre en défaut la théorie entropique. En effet, l'auteur évalue les variations de température durant un essai de traction adiabatique et constate que pour des niveaux de déformation importants, l'extension se traduit par une augmentation de température, corroborant ainsi les résultats de Gough (1805), mais que pour de faibles déformations, l'extension se traduit par une diminution de la température, ce qui est contraire à une élasticité purement entropique. L'auteur n'arrive cependant pas à cette conclusion puisque le développement de l'élasticité entropique ne se fera que 70 ans plus tard...

Sous sollicitation cyclique, la signature thermique est encore plus riche. La figure 1.24 présente deux exemples de variations de température durant un cycle de chargement. On note d'une part la présence d'une hystérésis thermique liée à l'hystérésis mécanique et d'autre part que pour des niveaux de chargement élevés, la courbe de

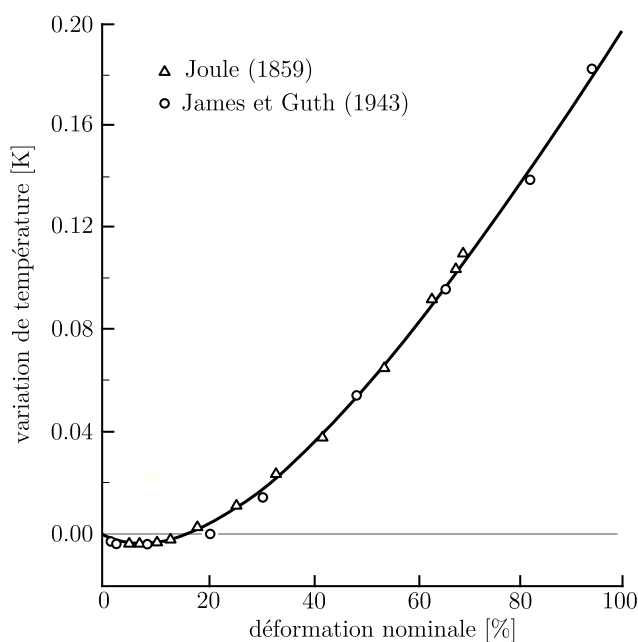


Figure 1.23 – Mise en évidence de l’inversion thermoélastique durant un essai de traction.

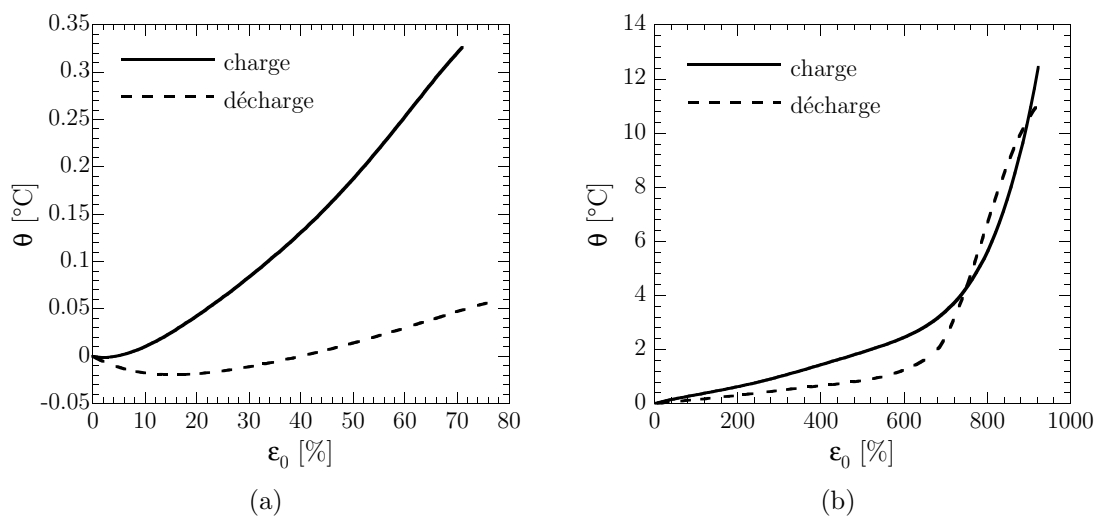


Figure 1.24 – Variations de température $\theta = T - T_0$ sous sollicitations cycliques avec une courte période de relaxation de 10 s entre la charge et la décharge expliquant le fait que l’on n’obtienne pas une boucle fermée. D’après Dart et Guth (1945).

« décharge thermique » se situe au dessus de la courbe de charge. Ce phénomène s’explique par une cristallisation partielle du matériau qui se traduit, du point de vue thermodynamique, par l’apparition d’une chaleur latente de cristallisation, que l’on décèle sur le signal en température par le point d’inflexion visible sur la courbe

de décharge. Si l'on s'intéresse aux faibles niveaux de chargement (inférieur à 100% de déformation nominale), on peut constater que la courbe de décharge est sous la courbe de charge (pas d'effet de la cristallisation à ces niveaux de déformation) et que la déformation d'inversion est plus importante durant la décharge. Nous profiterons de la caractérisation fine des effets thermiques sous chargements cycliques que nous présenterons dans le chapitre 3 pour tenter d'observer ces différents phénomènes.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps présenté le contexte industriel et scientifique dans lequel s'inscrit cette étude. Cette première partie a permis d'énoncer les deux fils conducteurs associés à ce travail :

1. proposer des moyens de caractérisation rapide pour la fatigue et le vieillissement ;
2. proposer une approche multi-échelles et développer des outils expérimentaux et numériques permettant d'assurer la transition des mécanismes physiques vers le calcul de structure à gradients de propriétés induits par le vieillissement.

Dans une seconde partie, nous avons mis en avant la complexité de la microstructure des matériaux élastomères par l'intermédiaire de la notion de formulation. Nous avons ainsi rappelé les grandes familles de constituants intervenants dans leur composition chimique avant d'énoncer quelques aspects de leur comportement thermomécanique macroscopique ainsi que les approches de modélisations les plus courantes. Nous disposons maintenant de tous les outils de base nécessaires pour aborder l'étude des phénomènes de fatigue et de vieillissement. La démarche que nous nous proposons d'adopter est représentée schématiquement sur la figure 1.25. Celle-ci illustre les différentes étapes permettant d'atteindre l'un des objectifs industriels de cette étude, à savoir réaliser un calcul numérique sur une structure en prenant en compte les gradients de propriétés induits par le vieillissement.

Cette démarche présente toutefois de nombreux verrous scientifiques qu'il nous faudra lever. Pour faciliter l'avancée des travaux, une approche par blocs est proposée. Le premier bloc, correspondant au chapitre 2 de ce manuscrit, vise à caractériser l'influence du vieillissement sur deux élastomères. Nous nous attacherons plus particulièrement à accélérer le vieillissement, identifier les mécanismes de dégradation et valider les approches classiques pour deux matériaux industriels et pour deux types d'environnement. Les moyens de caractérisation permettant d'y arriver seront des moyens standards, y compris pour la caractérisation des propriétés en fatigue où l'on utilisera une approche par courbe de Wöhler. D'une manière générale, ce chapitre présente une approche classique de la problématique de vieillissement, mais elle présente toutefois quelques spécificités qui la rendent originale. Profitant des multiples compétences disponibles grâce aux nombreux acteurs intervenant dans l'étude, nous proposerons en effet une analyse à différentes échelles de caractérisation

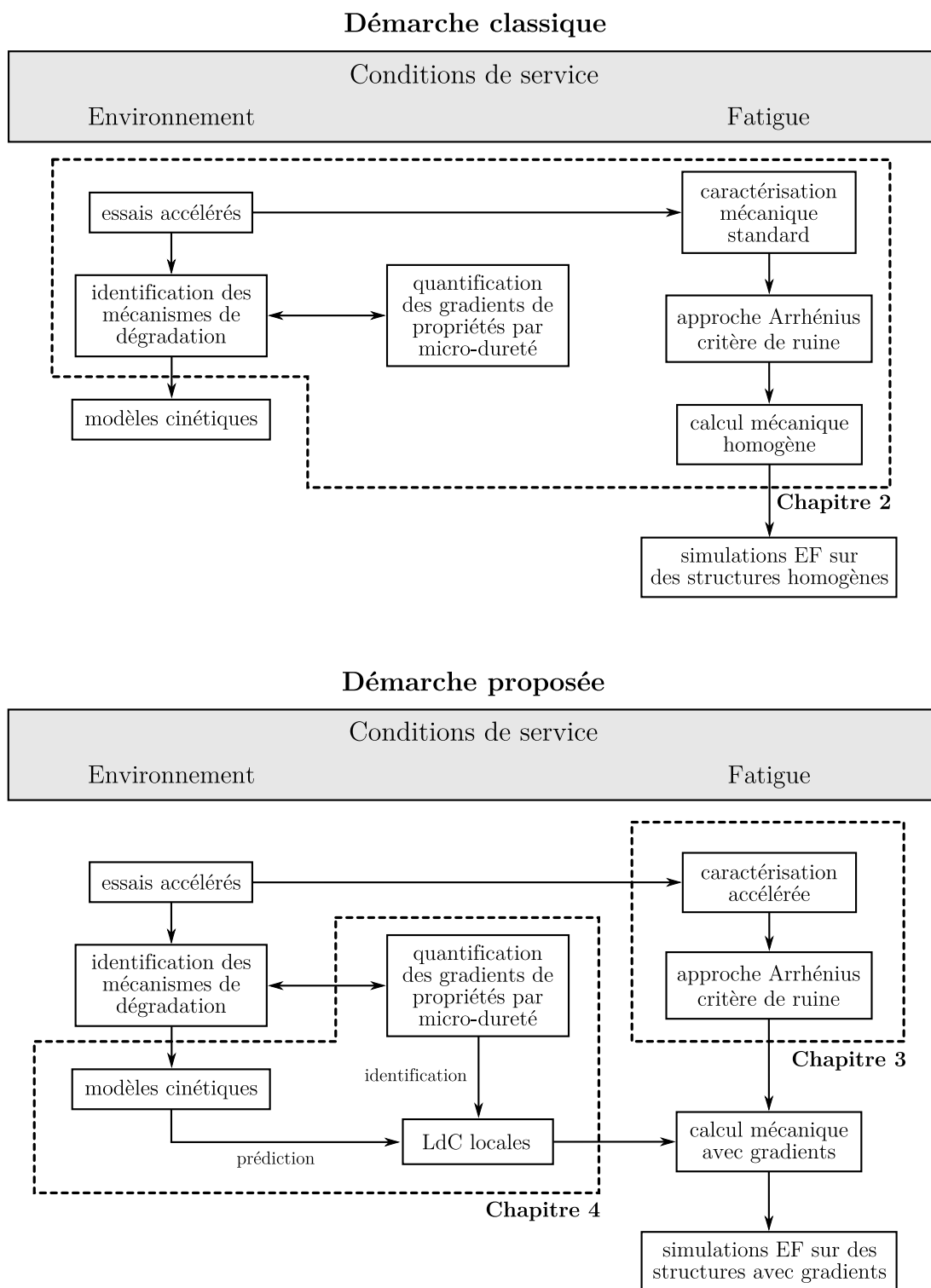


Figure 1.25 – Schéma synthétisant la démarche adoptée.

(physico-chimie, micro-dureté « scalaire », essais macroscopiques) que nous tenterons de corrélérer entre elles. De plus, cette étude est appliquée à des matériaux industriels qui présentent par conséquent une microstructure plus complexe que les matériaux « recherche » classiquement étudiés dans la littérature et pour lesquels la formulation est plus simple. Enfin, la confrontation des résultats à des structures vieilles en service, et donc représentative des applications visées, constitue un élément clé qui nous permettra de garantir la pertinence de la base de données générée. Toutefois, cette approche n'est pas exempte de défauts et présente les inconvénients inhérents à toute étude des effets du vieillissement :

- aux durées de vieillissement déjà conséquentes s'ajoutent des durées de caractérisation importantes, en particulier pour la fatigue ;
- le passage des éprouvettes de caractérisation vers les structures industrielles n'est pas possible en l'état puisque les gradients de propriétés induits par le vieillissement, *i.e.* les lois de comportement locales, ne sont pas intégrés dans la démarche ;
- la prédiction des gradients de propriétés n'est pas possible, seuls leur mesure l'est. La caractérisation des gradients de propriétés requiert l'utilisation de modèles cinétiques et nécessite de corrélérer des grandeurs physico-chimiques à des indicateurs mécaniques.

C'est pourquoi, dans le second bloc (figure 1.25), correspondant au chapitre 3, nous tentons d'aller plus loin en proposant une démarche d'identification rapide des propriétés en fatigue permettant de réduire, à terme, de manière significative les durées de caractérisation des propriétés en fatigue de matériaux vieillis. Les différents résultats présentés dans ce chapitre constituant le fruit d'un travail exploratoire, seuls des matériaux ne présentant pas de gradients de propriétés, sont étudiés. L'approche proposée est originale et novatrice car elle couple des techniques expérimentales peu utilisées dans le monde des matériaux élastomères (thermographie infrarouge et micro-tomographie aux rayons X) et débouche sur la proposition d'un critère de fin de vie énergétique robuste tirant profit d'informations microscopiques.

L'approche proposée dans le chapitre 3 est certes intéressante car elle permet de réduire de manière significative les durées de caractérisation des propriétés en fatigue, mais elle est limitée aux matériaux sans gradients de propriétés. L'application de cette démarche à des matériaux vieillis nécessite la connaissance d'une loi de comportement locale. Les différents éléments présentés dans le chapitre 4 constituent les maillons manquants de la démarche présentée sur la figure 1.25 et visent à améliorer les outils mis en place dans les chapitres 2 et 3. Ce chapitre utilise en particulier les résultats de la base de données présentée dans le chapitre 2 pour faire la passerelle entre la physico-chimie et la mécanique et permettre d'enrichir l'information locale par l'identification de lois de comportement locales. Cet outil offre donc la possibilité de caractériser les gradients de propriétés par l'utilisation d'un modèle cinétique et d'identifier des lois de comportement locales à partir de la micro-dureté instrumentée. Ce maillon est indispensable pour permettre la réalisation de calculs par éléments finis sur des structures industrielles et l'application de la démarche d'identification

rapide présentée dans le chapitre 3 pour la détermination des propriétés en fatigue sur ces mêmes structures.

Vieillissement marin et thermique des élastomères

On n'a jamais fait naître un poussin en faisant cuire un oeuf.

Sylvain Calloch

Ce chapitre présente les résultats relatifs aux essais de vieillissement accéléré. Nous présentons tout d'abord les problématiques scientifiques associées à l'étude du vieillissement des matériaux et les différentes approches d'étude, chacune étant classiquement associée à une échelle de caractérisation spécifique. Nous rappelons par la suite les outils les plus courants permettant d'exploiter les résultats provenant de campagnes de vieillissement accéléré pour prédire le comportement dans les conditions réelles d'utilisation et insistons notamment sur les dangers de ces méthodes d'extrapolation. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous nous focalisons sur le vieillissement des deux matériaux de l'étude : un vieillissement marin pour le polychloroprène et un vieillissement thermique pour le caoutchouc naturel. Des protocoles de vieillissement accéléré représentatifs des conditions en service des pièces industrielles visées sont mis en place et servent de support pour l'évaluation des effets du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques. Les effets des deux vieillissements sont caractérisés à toutes les échelles grâce, notamment, à des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge, des mesures de micro-dureté, des essais de traction et de fatigue. Nous montrons en particulier le rôle clé de la micro-dureté (au sens scalaire) quant à l'établissement de la passerelle mécanismes de dégradation – comportement mécanique. Nous appliquons ensuite la méthode d'Arrhénius pour extrapoler l'évolution des propriétés aux conditions d'usage et proposons enfin une confrontation entre les résultats provenant de cette extrapolation et les résultats issus de structures vieilles en service. Cette confrontation nous permet notamment d'illustrer les limites des méthodes classiques d'extrapolation.

2.1 Démarche et outils

2.1.1 Un problème multi-échelle en temps et en espace

2.1.1.1 Quelques généralités

On appelle vieillissement toute évolution au cours du temps des propriétés relatives aux fonctionnalités de l'objet considéré résultant d'une modification de la microstructure ou de la composition du matériau constitutif sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (Verdu, 1990). Le vieillissement des élastomères, et d'une manière générale des polymères, peut être classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seules la configuration spatiale et/ou la composition du matériau sont affectées. Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules. Le tableau 2.1 synthétise les différentes familles de processus de dégradation rencontrés.

	Vieillissement physique	Vieillissement chimique
Pas d'interaction avec l'environnement	relaxation structurale, migration d'adjuvants	vieillissement thermique anaérobie
Interaction avec l'environnement	vieill. en milieu marin (plastif. par l'eau)	thermo-oxydation, vieill. photochimique, vieill. en milieu réactif, vieill. en milieu marin
Couplages physico-chimiques	extraction d'adjuvants en milieu liquide	vieill. chimique avec perte de stabilisants ou plastification
Couplage mécanique + physico-chimique	« stress cracking », chocs hygrothermiques	vieillissement sous contraintes

Tableau 2.1 – Principaux types de processus de vieillissement et couplage. D'après Fayolle et Verdu (2005).

2.1.1.2 Une nécessité : accélérer le vieillissement

Le vieillissement des matériaux dans leurs conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes. Le recours à des essais accélérés est donc une nécessité pour évaluer et quantifier le vieillissement en laboratoire. Le choix de l'essai accéléré est une étape cruciale qui conditionne la qualité et la

pertinence de l'ensemble des résultats de l'étude. Cet essai d'altération accéléré doit être le plus représentatif possible des conditions d'utilisation réelles et doit respecter les principaux critères suivants :

- il doit accélérer les mécanismes de dégradation ;
- il doit reproduire les mêmes mécanismes que ceux mis en jeu en l'absence d'accélération, *i.e.* en conditions réelles d'utilisation ;
- il ne doit pas produire de nouveaux mécanismes d'altération autres que ceux mis en jeu réellement.

L'accélération du vieillissement repose toujours sur l'exposition du matériau à des conditions rendues plus sévères que les conditions de fonctionnement. Le facteur d'accélération le plus souvent utilisé est la température, bien que d'autres facteurs soient utilisés suivant l'application visée (humidité, UV, etc.). La validation des deux derniers points ne peut se faire que par une analyse préalable des mécanismes de dégradation réels. Ceci nécessite d'avoir des structures vieillies en service, ce qui est rarement le cas dans la pratique. Dans notre étude, nous avons la chance de disposer de tels échantillons : il s'agit d'un pipeline offshore dans le cas du vieillissement marin et d'une biellette de reprise de couple dans le cas du vieillissement thermique.

2.1.1.3 Les différentes échelles de caractérisation

Sur la base des essais accélérés, il s'agit ensuite de suivre l'évolution d'indicateurs jugés représentatifs du vieillissement et des propriétés d'usage. Le choix de cet indicateur est un problème en soit puisqu'il doit être idéalement représentatif à la fois des propriétés d'usage du matériau et des mécanismes de dégradation. Or, ces indicateurs n'offrent pas aux mêmes échelles. Aussi, dans la pratique, plusieurs indicateurs représentatifs de l'échelle qui leur est associée sont généralement suivis. La démarche consiste ensuite, par l'intermédiaire de transition d'échelle, à corrélérer les différentes grandeurs entre elles pour remonter depuis l'échelle des mécanismes de dégradation jusqu'aux propriétés exploitables en bureau d'études. La figure 2.1 propose une représentation schématique de cette démarche.

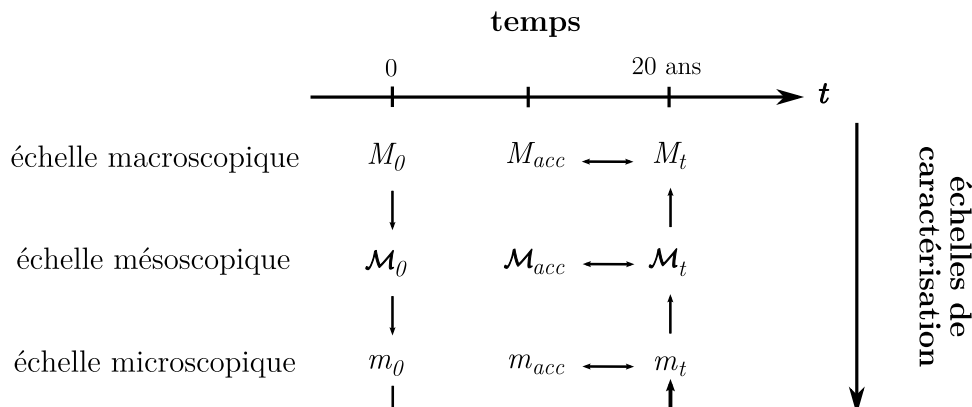


Figure 2.1 – Trame d'étude du vieillissement.

2.1.2 Choix de l'indicateur de dégradation

2.1.2.1 A l'échelle microscopique

La première échelle possible d'étude est celle associée aux mécanismes de dégradation. Cette approche nécessite dans un premier temps la détermination de ces mécanismes. Sur la base des observations effectuées, on propose un schéma des réactions chimiques (schéma mécanistique) adapté et on définit un scalaire représentatif du degré d'avancement des réactions de vieillissement que l'on suit au cours du temps en un point ou plusieurs points donnés, ceci afin d'estimer les gradients induits par le vieillissement (figure 2.2). Par exemple, dans le cas du vieillissement thermo-oxydatif des polymères, la quantité d'oxygène consommé Q :

$$Q = - \int_0^t \frac{d[O_2]}{dt} dt \quad (2.1)$$

est considérée comme un bon indicateur du degré d'avancement des réactions de dégradation. Dans notre cas, les indicateurs sont à définir en raison de la complexité des réactions de dégradation.

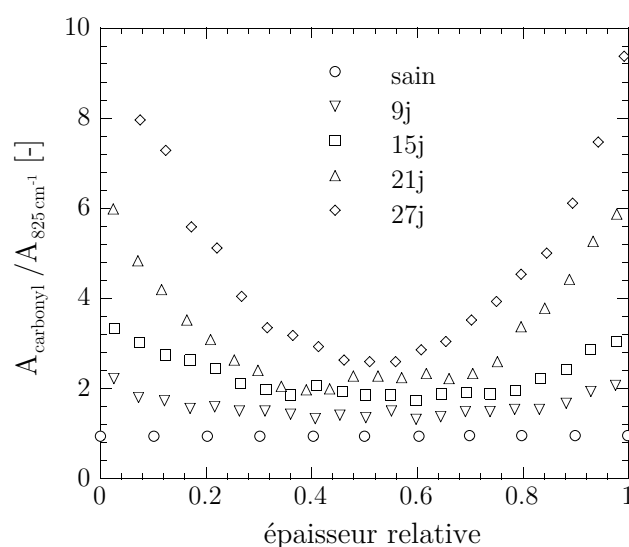


Figure 2.2 – Exemple de profil de produits d'oxydation (représentés par la bande carbonyle) obtenu par Celina *et al.* (2000) sur un polychloroprène vieilli à 125°C à l'air sur une plaque de 2 mm d'épaisseur. Les positions relatives 0 et 1 correspondent aux faces délimitant la plaque.

2.1.2.2 A l'échelle macroscopique

Bien qu'elles soient locales et représentatives de la physique des phénomènes de vieillissement, les grandeurs microscopiques sont difficilement exploitables directement en bureau d'études pour le dimensionnement des structures. On préfère alors

utiliser des grandeurs mécaniques macroscopiques identifiées durant des essais de caractérisation standards qui permettent d'alimenter des critères de ruine. Le choix de ces grandeurs ne fait pas consensus et dépend des applications visées. Aussi, on trouve une multitude d'indicateurs dans la littérature : l'élongation à rupture (Mott et Roland, 2001; Gasa *et al.*, 2005; Gillen *et al.*, 2005), la contrainte à rupture (Oldfield et Symes, 1996; Huang *et al.*, 2001; Bernstein *et al.*, 2005; Davies et Evrard, 2007), le module sécant à différents niveaux de déformation (Warley et Halladay, 2005; Davies et Evrard, 2007), l'énergie à rupture (Oldfield et Symes, 1996), la densité (Gillen *et al.*, 1999; Gasa *et al.*, 2005; Gillen *et al.*, 2005), la macro-dureté Shore A (Brown et Soulagnet, 2001; Denardin *et al.*, 2003) ou encore la durée de vie en fatigue (Mott et Roland, 2001).

2.1.2.3 A l'échelle mésoscopique

Les grandeurs macroscopiques sont intéressantes du point de vue du concepteur mais certaines spécificités des matériaux vieillis, les phénomènes de gradients de propriétés notamment, ne sont pas pris en compte. Ceci peut bien évidemment nuire à l'interprétation ou à l'exploitation des données. Il est possible de quantifier ces effets de gradients par l'intermédiaire de mesures mécaniques plus locales en utilisant la micro-dureté instrumentée par exemple (figure 2.3). La grandeur mécanique mesurée est suffisamment locale pour être représentative et globalement bien corrélée avec les mécanismes de vieillissement¹ et le module d'Young identifié durant un essai de traction (Gillen *et al.*, 1987). Cependant, si cette technique propose de réaliser

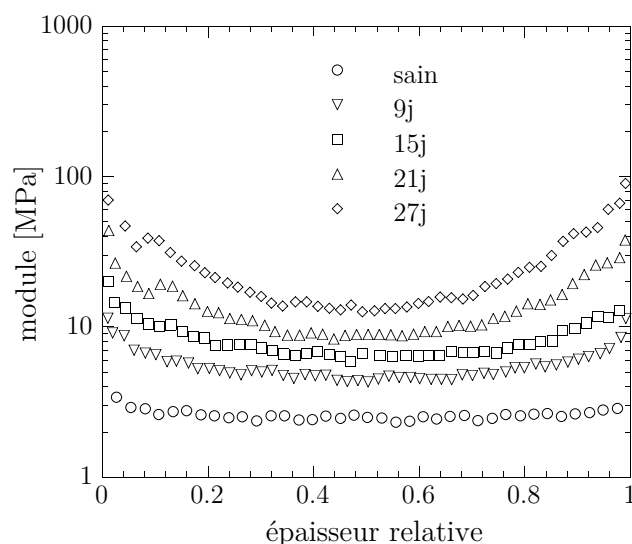


Figure 2.3 – Exemple de profil de micro-dureté obtenu par Celina *et al.* (2000) sur un polychloroprène vieilli à 125°C à l'air sur une plaque de 2 mm d'épaisseur.

¹Nous invitons le lecteur à comparer les figures 2.2 et 2.3 qui présentent quelques profils des grandeurs jugées représentatives des échelles microscopique et mésoscopique.

facilement des profils de dureté comme illustré sur la figure 2.3, la caractérisation du matériau reste rudimentaire puisque l'état local est le plus souvent représenté par un scalaire. En réalité, cet essai peut être beaucoup plus riche puisqu'il offre la possibilité d'identifier de manière inverse des lois de comportement locales à partir de la réponse effort-déplacement de l'indenteur, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

2.1.3 Démarche d'analyse des essais accélérés

L'analyse des essais accélérés s'appuie toujours sur l'utilisation d'un modèle cinétique – même si celui-ci n'est pas toujours explicitement représentatif des réactions chimiques impliquées – et/ou sur l'exploitation du principe d'équivalence des effets du temps et de la température pour remonter aux valeurs des indicateurs dans les conditions réelles d'utilisation.

2.1.3.1 Principe d'équivalence temps/température

Ce principe *empirique* postule qu'une dégradation donnée peut être obtenue par une augmentation de la température d'essai ou par une augmentation de la durée d'essai. Ainsi, à partir d'une série de mesures obtenues pour des durées limitées à différentes températures, il est possible d'obtenir par glissements successifs des courbes établies aux différentes températures une courbe unique, dite « courbe maîtresse » associée à la température de référence choisie (figure 2.4). Les facteurs

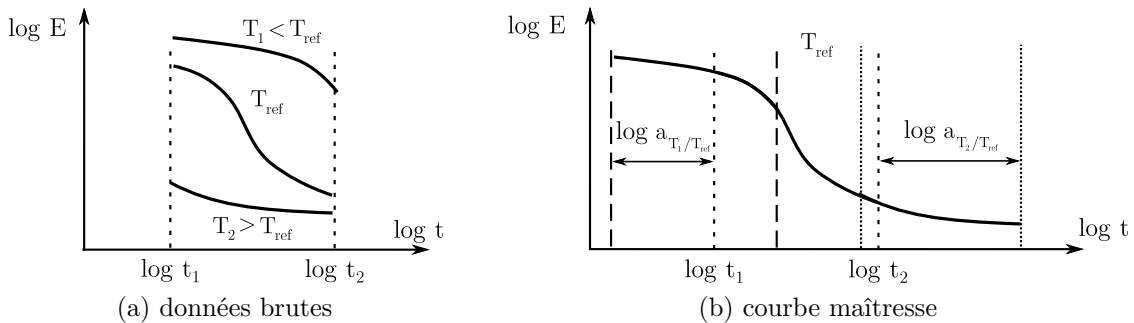


Figure 2.4 – Illustration du principe d'équivalence des effets du temps et de la température.

permettant d'effectuer les glissements sont appelés facteurs multiplicatifs et notés a_T dans la suite de ce document. Leur expression diffère suivant le modèle retenu. Par exemple, la loi d'Arrhénius permet d'écrire :

$$a_T = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.2)$$

où E_a est l'énergie d'activation et représente la quantité d'énergie à fournir pour initier le processus. La loi WLF donne quant à elle :

$$\log(a_T) = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (2.3)$$

où C_1 et C_2 sont des constantes à identifier. Dans la pratique, la loi WLF est limitée puisqu'elle couvre une gamme de température spécifique $T \in [T_g; T_g + 100L]$ et est souvent restreinte à l'étude du comportement viscoélastique des polymères. Elle se révèle donc être d'un usage moins général que la loi d'Arrhénius. C'est pourquoi elle est rarement utilisée dans les problématiques de vieillissement des matériaux et ne sera donc pas détaillée dans la suite de cet état de l'art.

Remarque : il existe d'autres lois dans la littérature, comme la loi d'Eyring par exemple, mais elles sont beaucoup moins utilisées et ne sont donc pas évoquées ici.

2.1.3.2 Méthode empirique d'Arrhénius

La loi d'Arrhénius est très utilisée dans le domaine du vieillissement pour prédire la durée de vie des matériaux en raison de sa simplicité théorique et de mise en œuvre. Il ne faut toutefois pas oublier les hypothèses fondamentales de l'approche :

- le vieillissement est accéléré uniquement par la température ;
- on considère que dans une gamme de températures qu'il convient de déterminer, vieillissement accéléré et vieillissement naturel conduisent à des états microstructuraux identiques ;
- on peut appliquer au vieillissement, et plus particulièrement aux indicateurs suivis, les lois cinétiques établies pour des actes chimiques élémentaires ;
- il existe un seul processus de dégradation caractérisé par une énergie d'activation E_a constante dans la gamme de températures étudiée.

L'approche d'Arrhénius prévoit donc que les courbes obtenues aux différentes températures ont toutes la même forme quand les données sont tracées en fonction du logarithme du temps (figure 2.5a). Il est ainsi possible de superposer toutes les courbes en définissant les facteurs multiplicatifs a_T introduits dans l'équation 2.2 de telle sorte que toutes les courbes se superposent à la courbe de référence (figure 2.5b). Par convention, le facteur a_T pour la température de référence est fixé à 1. Si l'approche d'Arrhénius s'applique, le tracé du logarithme des facteurs a_T ainsi identifiés en fonction de l'inverse de la température donne une droite dont le coefficient directeur est directement relié à l'énergie d'activation E_a , seul paramètre de l'approche (figure 2.6). On extrapole ensuite cette courbe afin d'identifier le facteur multiplicatif associé à la température réelle d'utilisation. Il devient alors possible d'évaluer l'évolution du paramètre suivi dans une échelle de temps adaptée aux conditions réelles d'utilisation.

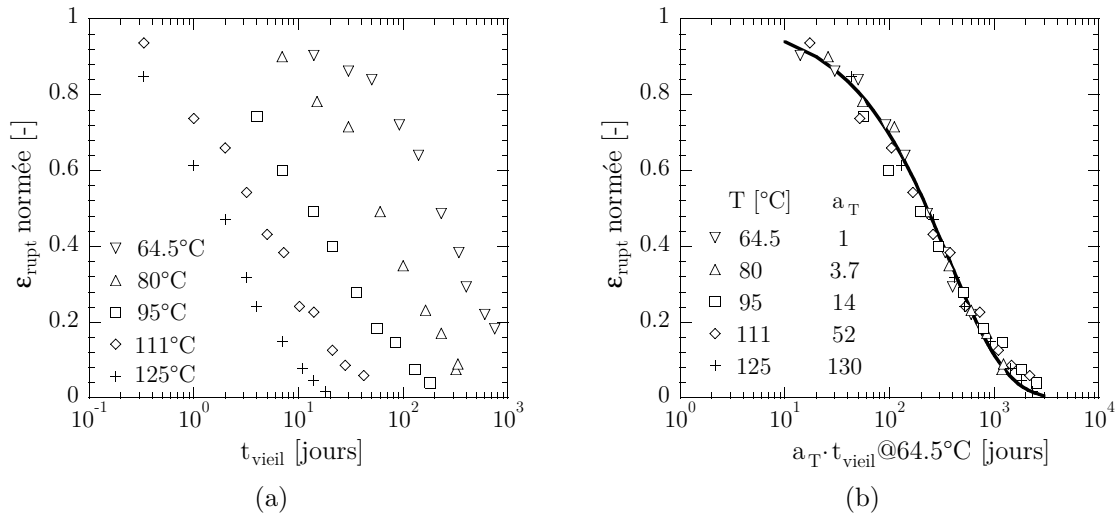


Figure 2.5 – Evolution de la déformation nominale à rupture normée pour différentes conditions de vieillissement (a) et construction d’une courbe maîtresse (b). D’après Gillen *et al.* (1998).

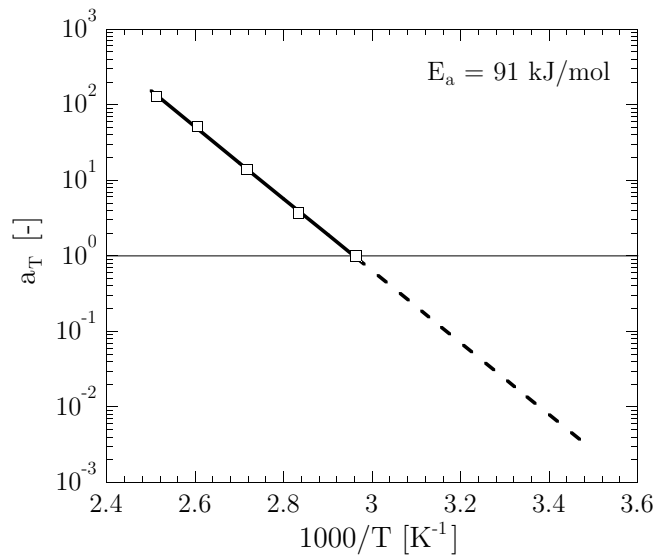


Figure 2.6 – Identification de l’énergie d’activation et extrapolation aux températures d’utilisation.

2.1.3.3 Limites de l’approche d’Arrhénius

Cette approche, bien que séduisante d’un point de vue pratique car exploitant l’ensemble des résultats, n’est cependant pas exempte de défauts. En effet, l’idée que l’on puisse obtenir des états microstructuraux identiques à des températures différentes est un peu naïve s’agissant de processus en chaîne thermoactivables

gouvernés par la diffusion. On ne peut donc pas accélérer le vieillissement sans le « déformer ». A ce sujet, le lecteur est invité à regarder les différents profils de micro-dureté obtenus par Gillen et Celina (2001) pour différentes conditions de vieillissement qui indiquent clairement que les états microstructuraux dépendent fortement de la température d'exposition (figure 11 de l'article). Enfin, l'extrapolation ne peut se faire en toute confiance qu'après une analyse approfondie des mécanismes de vieillissement, ceci afin de s'assurer que ce sont les mêmes mécanismes à l'origine des évolutions observées. Ainsi, l'équation d'Arrhénius perd, dans le domaine du vieillissement, son statut de loi physique pour acquérir celui de modèle à validité incertaine. On trouve d'ailleurs dans la littérature beaucoup d'exemples où l'approche arrhénienne ne fonctionne pas. Celina *et al.* (2005) proposent une revue exhaustive de cas où cette approche est mise à défaut.

2.1.4 Synthèse

Dans cette tentative d'état de l'art, nous avons présenté les différentes échelles de travail associées à la problématique du vieillissement des matériaux élastomères ainsi que les différentes grandeurs suivies pour quantifier la dégradation. Chaque échelle apporte des éléments qui lui sont propres et nous étudierons chacune d'elle avec les objectifs suivants :

1. suivre les réactions de dégradation pour valider le vieillissement accéléré et pour alimenter des modèles cinétiques (cf. chapitre 4) ;
2. quantifier localement les gradients de comportement par micro-dureté, dans un premier temps par une simple analyse de scalaire puis, dans un second temps, par une analyse plus complète (cf. chapitre 4) ;
3. appliquer la démarche d'Arrhénius sur des indicateurs macroscopiques pour en tester la validité pour les problématiques étudiées.

2.2 Moyens de caractérisation

2.2.1 Echelle macroscopique

Le comportement macroscopique est caractérisé à l'aide d'essais de traction uniaxiale, de DMA et de fatigue. Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur une machine de traction électromécanique Lloyd LR5K+ dotée d'une cellule d'effort de 1 kN (figure 2.7). Les essais sont pilotés en déplacement à une vitesse de déplacement traverse de 10 mm/min. La mesure de déformation est assurée par un extensomètre laser LASERSCAN 200. La zone utile de l'éprouvette est délimitée par deux réflecteurs laser placés au préalable sur l'échantillon. L'éprouvette est maintenue dans un système de mors « maison », conçus et fabriqués au laboratoire, à serrage manuel permettant d'atteindre la rupture sans glissement. Toutes les éprouvettes sont découpées à l'emporte-pièce (figure 2.8) à l'aide d'une presse dans des plaques calandrées de 2 mm d'épaisseur. La découpe est effectuée dans la direction

de calandrage.



Figure 2.7 – Machine de traction Lloyd LR5K+ et son extensomètre laser.

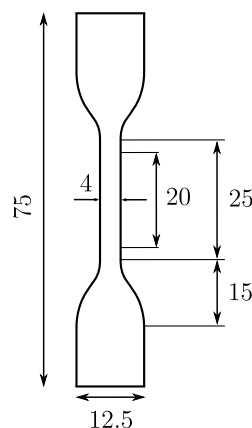


Figure 2.8 – Géométrie des éprouvettes H2. Les dimensions sont en mm.

Les essais de DMA sont utilisés de manière plus ponctuelle pour évaluer l'évolution du module de conservation et de l'angle de perte lors d'un balayage en fréquence pour quelques conditions de vieillissement. Le détail du protocole utilisé n'est donc pas donné. Enfin, la grande majorité des essais de fatigue sont réalisés sur les bancs de fatigue de TRELLEBORG Automotive. Quelques essais spécifiques sont également réalisés à l'ENSIETA sur une machine qui sera présentée ultérieurement dans le chapitre 3. Tous les essais de fatigue sont pilotés en déplacement à rapport de charge nul. Le critère d'amorçage utilisé pour la définition de la durée de vie est un critère basé sur la vitesse d'évolution de la raideur sécante de l'éprouvette (Ostojka-Kuczynski, 2005) dont la géométrie est donnée sur la figure 3.8 page 102. Pour davantage d'informations, le lecteur est invité à consulter l'état de l'art sur la fatigue des élastomères présenté dans le chapitre 3.

2.2.2 Echelle mésoscopique : micro-dureté instrumentée

2.2.2.1 Principe de l'essai

L'essai de dureté consiste à enfoncer un indenteur dans un matériau afin de mesurer ses propriétés mécaniques locales (module d'Young, dureté, etc.). Cette caractérisation mécanique peut se faire de deux manières. On peut soit étudier l'empreinte laissée par l'indenteur sur le matériau, on parle alors de dureté, soit analyser la courbe effort-déplacement obtenue durant l'essai, on parle alors d'essai de dureté instrumentée (ou d'indentation). Il existe plusieurs géométries d'indenteur (donc différentes duretés) de taille variable. Dans le cas de la micro-indentation, la taille de l'indenteur est micrométrique. Elle permet donc de réaliser des mesures locales et se révèle particulièrement adaptée pour l'analyse des gradients de propriétés.

2.2.2.2 Présentation de l'appareil

Le micro-duromètre instrumenté utilisé dans cette étude est un dispositif CSM² équipé d'une pointe Vickers (angle au sommet : 136°) et muni d'une cellule d'effort de 30 N. La résolution en force est de 0.3 mN et la plage de déplacement est de 200 μm pour une résolution spatiale de 0.3 nm. Le système est équipé d'appuis avec palonnier permettant de corriger les dérives thermiques liées à une dilatation du système et susceptibles d'intervenir durant l'essai (figure 2.9).

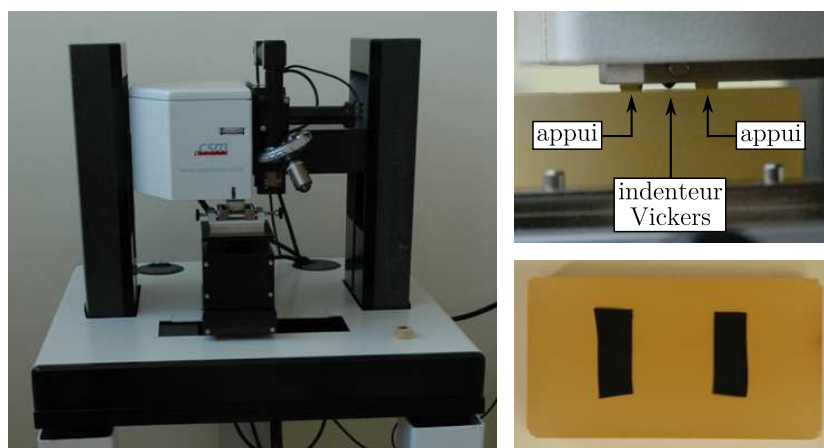


Figure 2.9 – Micro-duromètre instrumenté CSM et éprouvettes utilisés.

2.2.2.3 Protocoles de mesure

Le micro-duromètre instrumenté est un dispositif nécessitant un protocole d'essai rigoureux. Celui-ci consiste à enrober les échantillons à analyser à froid dans une résine époxy après les avoir préalablement découpés au cutter. La largeur des échantillons ne doit pas dépasser l'empattement entre les appuis (figure 2.9) de manière à ce qu'ils soient posés sur la résine et non sur le matériau à indenter. Les échantillons sont ensuite polis mécaniquement à faible vitesse (150 tr/min) de manière à limiter l'échauffement généré et avec un grain suffisamment fin (grit 220, puis grit 800 pour la finition) afin d'obtenir une surface la moins rugueuse possible. Pour l'obtention de profils de micro-dureté, deux protocoles de mesures ont été utilisés.

Un premier protocole est défini pour les profils dans l'épaisseur des plaques de 2 mm, *i.e.* pour toutes les mesures présentées pour le vieillissement marin, et consiste à polir l'échantillon jusqu'à la profondeur souhaitée³. Après polissage, un temps d'attente de 2 h est systématiquement imposé afin de laisser le temps à l'éprouvette de revenir à température ambiante et ainsi s'assurer que les conditions

²<http://www.csm-instruments.com>

³Nous avons bien entendu vérifié, par une mesure sur un matériau ne présentant pas de gradients de propriétés, que le polissage n'avait pas d'influence sur la mesure.

d'essais sont les mêmes d'un échantillon à l'autre. Notons que l'épaisseur du matériau présent sous l'indent diminue à mesure que l'on effectue les mesures dans l'épaisseur. Dans le cas des mesures en surface, l'épaisseur du matériau est de 2 mm, tandis qu'elle n'est plus que de 1 mm dans le cas des mesures à cœur. Une étude numérique basée sur le modèle présenté dans le chapitre 4 a permis de montrer que cette variation n'influencait pas les mesures et que les résultats restaient comparables.

Un second protocole de mesure est utilisé pour l'obtention des profils sur les éprouvettes plus massives (éprouvette AE2 – cf. figure 3.8 page 102 – ou bielle de reprise de couple) et consiste à indenter à la profondeur souhaitée. Différents essais ont cependant montré que les mesures n'étaient fiables que lorsqu'elles étaient effectuées à une distance supérieure à $700 \mu\text{m}$ de la surface (sinon la résine influence la mesure). Pour l'obtention de valeurs de dureté pour des distances inférieures, un protocole similaire au premier protocole a été utilisé. Enfin, quelle que soit la technique utilisée, chaque valeur de dureté présentée dans la suite correspond à une moyenne de 5 mesures.

2.2.2.4 Calcul des grandeurs mécaniques

La figure 2.10 présente un exemple caractéristique de courbe obtenue par micro-dureté instrumentée lors d'un chargement de type charge-fluage-décharge. A partir de cette courbe, il est possible de calculer différentes grandeurs mécaniques. Dans cette étude, les grandeurs seront évaluées à partir de la méthode d'Oliver et Pharr (1992) et nous nous focaliserons plus particulièrement sur une dureté instrumentée,

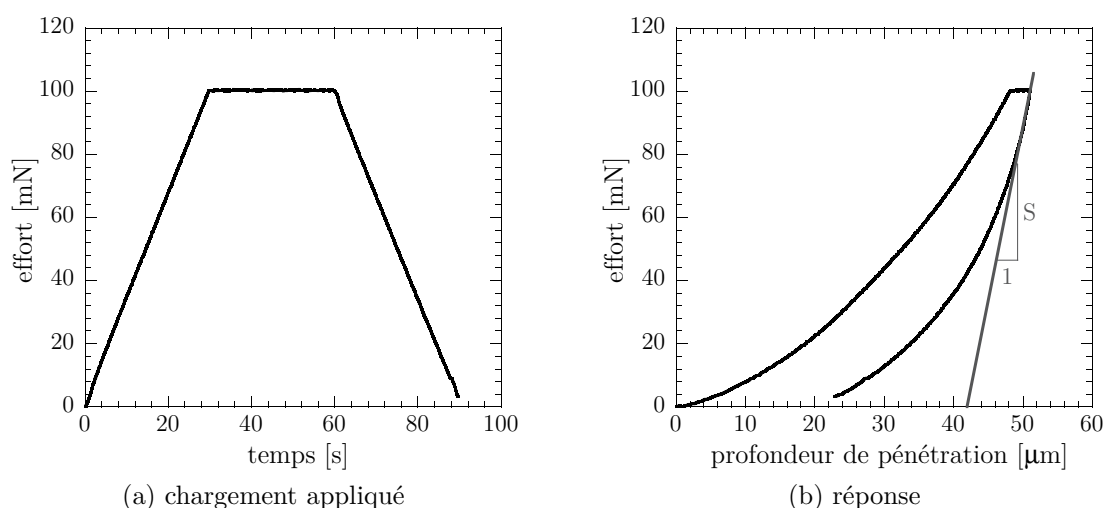


Figure 2.10 – Exemple de courbe de micro-dureté.

notée H_{IT} , défini par :

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (2.4)$$

où A_p représente l'aire projetée de contact entre l'indenteur et le matériau, et sur un module élastique instrumenté, noté E_{IT} , défini par :

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_{IT}^*} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (2.5)$$

où ν représente le module de Poisson du matériau indenté (pris égal à 0.5), ν_i (resp. E_i) le coefficient de Poisson (resp. le module élastique) de l'indenteur et E_{IT}^* un module élastique réduit calculé sur la base de l'aire projetée A_p et de la raideur à la décharge S :

$$E_{IT}^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (2.6)$$

Le calcul de ces deux grandeurs dépend de la charge maximale F_{\max} appliquée. Afin de pouvoir comparer les différents résultats entre eux, une valeur identique de 100 mN est retenue pour tous les essais. Cette valeur est choisie car elle représente le meilleur compromis entre la maximisation du ratio entre le chargement maximal appliqué et la précharge de 10 mN d'une part et la minimisation de la zone impactée d'autre part. Ce dernier point est particulièrement important dans le cas des matériaux à gradients de propriétés dans la mesure où la valeur de dureté correspond à une moyenne de l'environnement proche du point d'impact. Enfin, sachant que ce n'est pas la valeur de dureté qui nous intéresse mais plutôt les variations de dureté, tous les profils présentés seront normés par rapport à la valeur de dureté mesurée pour les matériaux sains.

2.2.3 Echelle microscopique

Pour caractériser la dégradation du matériau au cours du temps à l'échelle des mécanismes, différentes mesures physiques ont été réalisées par P.Y. Le Gac, ingénieur de recherche à l'IFREMER. Aussi, nous n'allons pas expliquer en détails les différentes techniques mais plutôt évoquer succinctement le principe de celles-ci.

ATG L'Analyse Thermo-Gravimétrique est une technique d'analyse consistant à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Cette technique a été utilisée pour déterminer de manière destructive la quantité d'eau présente dans le matériau.

DSC La DSC⁴ est une technique d'analyse thermique consistant à mesurer les différences de flux de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence.

⁴Pour *Differential Scanning Calorimetry*.

Cette technique a été utilisée pour mesurer l'OIT (Oxygen Induction Time), *i.e.* le temps d'induction avant oxydation. On peut associer aux variations d'OIT une consommation ou un relargage des antioxydants. Signalons que la modification des liaisons chimiques au sein du matériau pourrait également engendrer une modification de l'OIT.

IRTF La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier est une technique de mesure permettant de déterminer de façon non destructive la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Il existe différents modes de caractérisation. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur des caractérisations en ATR (Attenuated Total Reflectance) et en transmission. Le mode ATR est très simple du point de vue de la mise en œuvre et ne nécessite pas de préparation d'échantillon préalable. En revanche, il est qualitatif. Pour le rendre quantitatif, il est indispensable de normer les spectres en utilisant une référence interne au matériau (qu'il faut identifier). Le mode en transmission est lui quantitatif. Cependant étant donné la forte absorbance des polymères, il est impératif de travailler sur des films minces (typiquement de 100 μm d'épaisseur). Ce mode de caractérisation nécessite donc une préparation des échantillons longue et délicate puisque les échantillons doivent être plongés dans de l'azote liquide avant d'être microtomés.

RMN du solide La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique d'analyse chimique et structurale non destructive basée sur l'interaction d'un champ magnétique extérieur avec la matière qui permet une caractérisation de la nature chimique du matériau ainsi que de son environnement. Dans cette étude, un cryobroyage des échantillons a été réalisé afin d'obtenir une poudre permettant de réaliser l'analyse. C'est une technique qui peut être quantitative et qui a été utilisée en mode semi-quantitatif dans cette étude. Il est important de noter que cette technique est peu sensible et que les différences importantes observées au cours du vieillissement sont par conséquent très significatives. Ces mesures ont été réalisées par M. Paris à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes.

2.3 Vieillessement marin d'un CR

Nous présentons dans cette section les résultats relatifs au vieillissement du polychloroprène exploité dans l'industrie offshore. Ce matériau est utilisé pour les pipelines immergés sous la forme de revêtements protecteurs d'environ 2 mm d'épaisseur.

2.3.1 Analyse de la littérature

Le vieillissement du polychloroprène est un problème largement abordé dans la littérature, même si la grande majorité des études portent sur le vieillissement thermo-oxydatif comme en témoignent, par exemple, les travaux de Celina *et al.*

(2000), Denardin *et al.* (2003), Ha-Anh et Vu-Khanh (2005) ou encore Gillen *et al.* (2005). En comparaison, le vieillissement en environnement marin du polychloroprène, et d'une manière plus générale des élastomères, est très peu étudié. Cet état de fait vient simplement de la très bonne tenue de la majorité des élastomères au vieillissement marin (Stevenson, 1984; Unsworth et Ng, 1985). Les résultats de Ab-Malek et Stevenson (1986), Pegram et Andrady (1989), Oldfield et Symes (1996) ou encore Davies et Evrard (2007) montrent d'ailleurs qu'après des expositions prolongées, le comportement des matériaux étudiés est presque identique à celui du matériau non vieilli. Parmi toutes ces études, il est intéressant de noter que beaucoup d'entre elles s'intéressent à la prise de masse par diffusion d'eau au sein du matériau et à la plastification induite (Bowditch et Stannard, 1985), mais très peu d'entre elles tentent d'identifier les mécanismes de dégradation. Ceci s'explique par la complexité des réactions de dégradation susceptibles d'intervenir, même si Mott et Roland (2001) supposent que le mécanisme majoritaire reste l'oxydation (bien qu'aucune analyse physico-chimique ne le confirme). Le manque de données concernant l'identification des mécanismes de dégradation laisse penser qu'il s'agit d'un véritable challenge scientifique. Ainsi, l'objectif de cette étude n'est pas de proposer un modèle cinétique impliquant une connaissance approfondie des mécanismes, mais plutôt de comprendre leur nature et de définir des marqueurs pertinents qui nous permettront de comparer le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel. Enfin, soulignons qu'il n'existe, à notre connaissance, aucune norme internationale relative à des protocoles de vieillissement accéléré en environnement marin dédiée aux matériaux élastomères.

2.3.2 Protocoles de vieillissement accéléré

Comme nous l'avons évoqué précédemment (cf. section 2.1.1.2), le vieillissement accéléré doit respecter certains critères afin de garantir la représentativité des résultats. Aussi, pour se rapprocher au maximum des conditions d'utilisation réelles, le protocole de vieillissement accéléré retenu repose sur l'immersion de lots d'éprouvettes (cf. figure 2.12) dans des cuves d'eau de mer naturelle portée à différentes températures (cf. figure



Figure 2.11 – Cuves de vieillissement.



Figure 2.12 – Lot de vieillissement.

2.11). Cette eau de mer provient directement de la rade de Brest et est renouvelée de manière journalière. Chaque lot de vieillissement comprend une plaque de 2 mm d'épaisseur, une plaque de 8 mm d'épaisseur, un plot de compression ($h = 12$ mm, $\Phi = 29$ mm), deux éprouvettes de cisaillement pur de 2 mm d'épaisseur et quatre éprouvettes AE2 (figure 3.8 page 102). Faute de temps, seules les plaques de 2 mm ont été analysées, hormis quelques conditions où les éprouvettes AE2 ont été utilisées pour évaluer les effets du vieillissement sur la tenue en fatigue. Ces plaques ont été retenues pour faciliter la comparaison avec les résultats provenant du vieillissement naturel, les revêtements analysés présentant eux aussi une épaisseur d'environ 2 mm. Tous les vieillissements ainsi que les caractérisations physico-chimiques ont été réalisés au service Matériaux et Structure de l'IFREMER (site de Brest) tandis que toutes les analyses mécaniques et toutes les déshydratations ont été réalisées au LBMS. Les différentes conditions de vieillissement retenues sont synthétisées dans le tableau 2.2.

20°C	40°C	60°C	80°C
–	–	16	16
–	30	–	30
50	50	50	50
–	–	–	79
172	172	172	172
–	381	381	–
526	526	–	–
686	–	686	–

Tableau 2.2 – Conditions de vieillissement marin retenues pour le polychloroprène. Les durées sont données en jours.

En parallèle de ces vieillissements, nous avons également réalisé deux vieillissements complémentaires :

1. un vieillissement en température à l'air à 80°C afin d'évaluer les différences entre deux vieillissements induisant, *a priori*, des mécanismes de dégradation différents et pour voir si, comme montré par Mott et Roland (2001) sur un caoutchouc naturel, l'oxydation est majoritaire.
2. un vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée portée à 85°C en vue de le comparer à un protocole proche de celui utilisé actuellement par Trelleborg Engineered Systems⁵.

⁵Pour caractériser les effets du vieillissement marin sur leurs matériaux, Trelleborg Engineered Systems disposent 24 éprouvettes H2 pendant 2.4 mois à une température de 90°C dans un bocal de 350 mL rempli d'eau de mer synthétique (eau + 35 g/L de sel marin) non renouvelée.

2.3.3 Définition d'un état de référence

Un second aspect des protocoles de vieillissement accéléré est le choix de l'état du matériau lors du test. Durant le vieillissement en immersion, une partie de l'eau sera absorbée par les éprouvettes selon un mécanisme de diffusion. Il en résultera une prise de masse, un gonflement et surtout une modification des propriétés mécaniques (figure 2.13a), l'eau jouant le rôle de plastifiant (Bowditch et Stannard, 1985). La

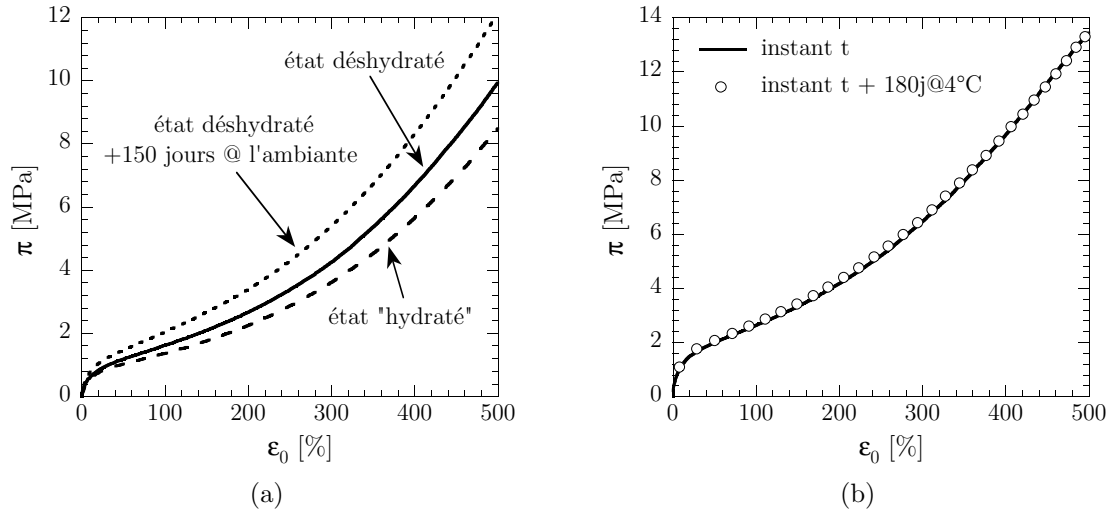


Figure 2.13 – (a) Effet de la plastification par l'eau et mise en évidence de la poursuite des réactions de dégradation après stockage des éprouvettes à température ambiante ; (b) effet du stockage à 4°C.

première idée serait de se dire que les propriétés qui nous intéressent sont celles d'usage et qu'il est donc préférable de tester les matériaux humides. Cependant, cela soulève de nombreuses difficultés techniques. En effet, comment maintenir le matériau dans un état humide proche de celui atteint lors de sa sortie d'enceintes de vieillissement ? Comment garantir que cet état n'évolue pas lors des tests mécaniques, en particulier durant les essais de fatigue, ou physico-chimiques ? Et comment s'assurer que les états initiaux sont identiques pour tous les essais réalisés pour une même condition de vieillissement (disponibilité machine, etc.) ? En outre, l'objectif dans cette étude est de caractériser les effets du vieillissement et la plastification par l'eau ne facilite pas la comparaison objective des résultats. Il s'avère donc nécessaire de définir un état de référence commun à toutes les conditions de vieillissement afin de pouvoir les comparer et de dissocier les effets de la dégradation des effets de la plastification par l'eau. La quantité d'eau absorbée dépendant du temps, du volume et de la température d'exposition, le choix a été fait de s'intéresser au matériau dans un état stabilisé, *i.e.* dans un état déshydraté. La définition d'un protocole de séchage des échantillons est ainsi devenu une problématique à part entière de l'étude. Il est important de remarquer que, malgré l'importance de cet aspect sur les résultats, la

définition de cet état de référence est un problème rarement abordé dans la littérature.

Nous avons testé trois protocoles différents :

1. perte de l'eau à l'ambiante ;
2. perte de l'eau dans un réacteur d'adsorption à 40°C (déshydratation sous vide) ;
3. perte de l'eau après étuvage dans un four à 40°C sous un flux continu d'azote.

La perte de masse est caractérisée par des pesées successives à différents instants et l'état est dit déshydraté lorsque l'on atteint le plateau de saturation. Le critère de sélection est basé sur l'efficacité du protocole (déshydratation rapide) et sur sa neutralité physico-chimique (le protocole ne doit pas induire de nouveaux mécanismes de dégradation). La comparaison des différents protocoles a montré que la déshydratation sous azote est le protocole le plus adapté⁶ car le plus rapide (en moyenne 17 jours permettent l'atteinte de l'état stabilisé) et n'induisant aucun autre mécanisme de dégradation que ceux intervenant durant le vieillissement marin⁷. Afin d'être en mesure de comparer les différentes conditions, une durée d'étuvage identique de 17 jours est retenue. Ainsi, en sortie de bac de vieillissement, toutes les éprouvettes sont déshydratées dans une étuve à 40°C sous un flux continu d'azote pendant 17 jours. *Dans la suite, les durées de vieillissement indiquées ne tiennent pas compte de cette opération et correspondent au temps passé dans les enceintes de vieillissement.*

Les différentes mesures physiques et mécaniques réalisées ont par ailleurs montré que les mécanismes initiés lors du vieillissement se poursuivaient de manière très rapide à température ambiante, même en l'absence du milieu. La figure 2.13a montre une comparaison des courbes de traction pour un matériau déshydraté et pour le même matériau après 150 jours de stockage à l'ambiante. On remarque ainsi que les cinétiques de poursuite des réactions de dégradation sont extrêmement rapides à température ambiante. C'est pourquoi les éprouvettes sont systématiquement stockées au froid à 4°C si elles ne sont pas testées immédiatement (en sortie de déshydratation) dans des sacs spécifiques imperméables à l'air et à l'eau de manière à ralentir les cinétiques des réactions initiées sans causer d'endommagement lié au gel de l'eau résiduelle. La figure 2.13b, qui présente une comparaison des courbes de traction d'un matériau vieilli (pour une condition donnée) en sortie du processus de déshydratation et 6 mois plus tard, permet d'illustrer la réduction importante des cinétiques de dégradation avec le stockage proposé puisque le comportement mécanique est identique.

⁶La déshydratation est très lente à température ambiante et la déshydratation sous vide engendre une oxydation importante du matériau ayant probablement lieu durant la descente et la remontée en pression, période durant laquelle l'oxygène est évacué ou réintroduit.

⁷A prendre au sens : aucunes bandes caractéristiques supplémentaires apparaissent en infrarouge (comme les bandes des produits d'oxydation).

2.3.4 Conséquences mécaniques du vieillissement

La figure 2.14 présente les principaux résultats mécaniques obtenus par une approche « globale », *i.e.* sans considération des gradients de propriétés mécaniques induits par le vieillissement. Les essais de traction uniaxiale à rupture montrent une diminution de la déformation et de la contrainte à rupture d'autant plus marquée que le vieillissement et/ou la durée d'exposition sont sévères (figure 2.14a). On note également une augmentation très importante du module élastique initial se traduisant par un raidissement conséquent du matériau aux déformations modérées (inférieures à 100%) qui sont les déformations majoritairement vues par nos applications industrielles. Sous sollicitations cycliques, on observe une augmentation de la taille des

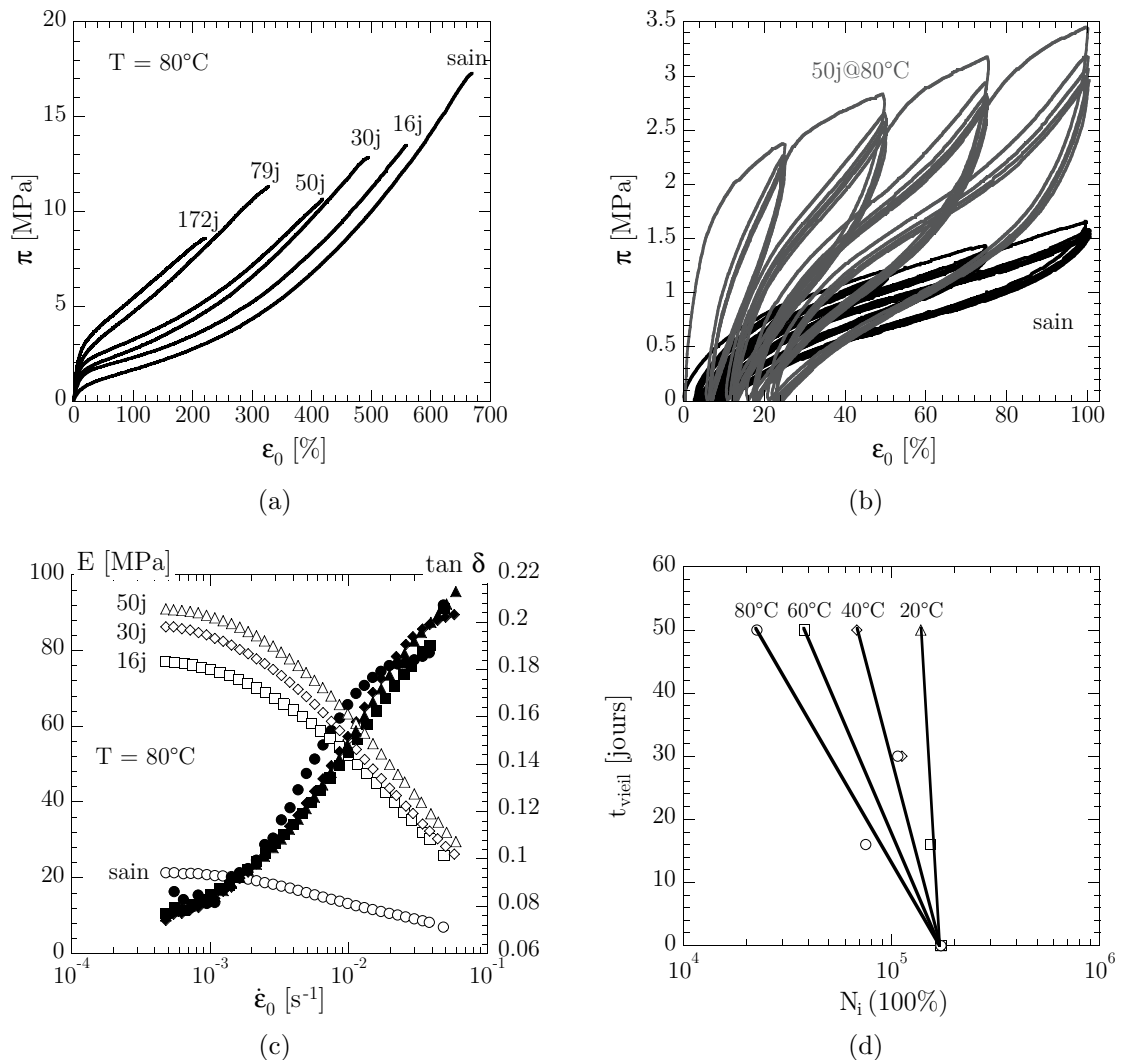


Figure 2.14 – Influence du vieillissement marin sur les propriétés mécaniques « globales » du polychloroprène.

boucles d'hystérésis ainsi qu'une augmentation des déformations « permanentes » (figure 2.14b). Les essais DMA montrent que pour de faibles déformations, on retrouve l'augmentation de raideur initiale déjà observée en traction uniaxiale (figure 2.14c). Ces mesures montrent également que le $\tan \delta$ semble peu affecté par le vieillissement, illustrant le fait que les variations de l'hystérésis observées pour les essais cycliques pourraient être attribuées à un autre effet que la viscosité à court terme. Enfin, une rapide évaluation de la tenue en fatigue (conditions de chargement : $f_r = 2$ Hz, $R_\varepsilon = 0$, $\varepsilon_{\max} = 50\%$) montre que la durée de vie diminue de manière significative à mesure que la sévérité du vieillissement (temps et/ou température) augmente (figure 2.14d).

En parallèle de ces mesures mécaniques classiques, des analyses de micro-dureté ont été réalisées sur les plaques de 2 mm afin d'évaluer les gradients de propriétés induits par le vieillissement. La figure 2.15 présente quelques résultats caractéristiques obtenus permettant de constater un effet cœur/peau d'autant plus marqué que la durée (figure 2.15a) et/ou la température de vieillissement (figure 2.15b) sont élevées. La présence d'un gradient dans l'épaisseur indique clairement que la dégradation

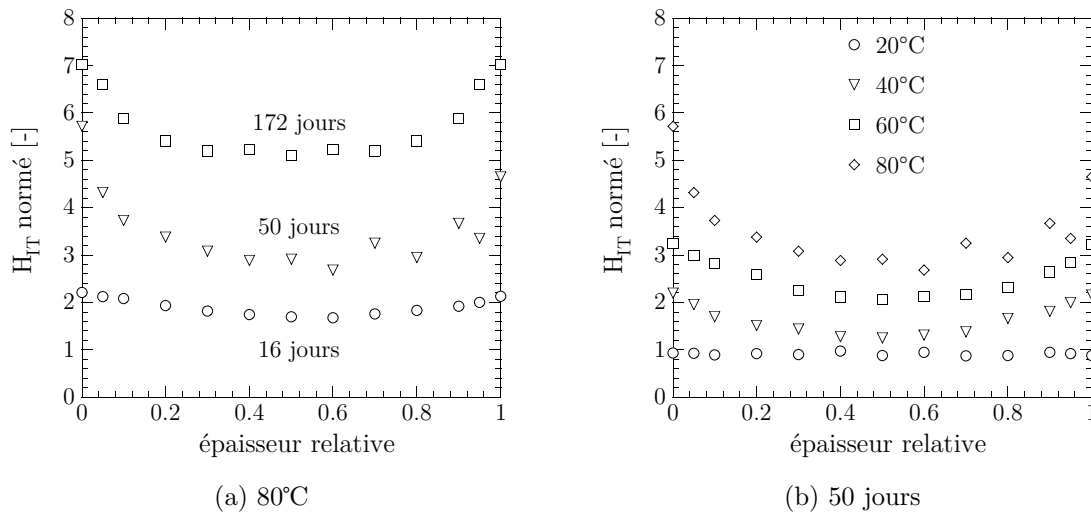


Figure 2.15 – Comparaison des profils de dureté pour une même température (a) et pour une même durée (b).

du matériau peut être associée à un mécanisme de diffusion/consommation d'une ou de plusieurs espèces chimiques au sein de la matière. De plus, les résultats de la figure 2.15b montrent que les cinétiques de ces mécanismes n'évoluent pas de la même façon avec la température. Le fait que les gradients soient plus marqués à 80°C qu'à 20°C laisse penser que les cinétiques de consommation sont plus sensibles à la température que les cinétiques de diffusion.

2.3.5 Comparaison aux autres protocoles de vieillissement

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.3.2, nous avons également effectué deux vieillissements complémentaires. Faute de temps, seul des essais de traction uniaxiale à rupture ont été réalisés. Cependant, comme nous le verrons par la suite, cet essai simple et rapide à mettre en œuvre apporte suffisamment d'informations pour permettre de conclure quant aux limites de ces protocoles. La figure 2.16a présente les résultats obtenus dans le cas du vieillissement en température à l'air (à comparer avec la figure 2.14a). Comme nous pouvons le constater, l'évolution du comportement est sensiblement différente de celle observée dans le cas du vieillissement marin en eau de mer naturelle renouvelée. L'allure générale des courbes est d'ailleurs très proche de celle constatée dans le cas du vieillissement thermique (Hamed et Zhao, 1999), ce qui laisse penser que les mécanismes de dégradation pour les environnements marin et thermique ne sont pas les mêmes. Ce résultat sera confirmé par les mesures physiques présentées au paragraphe 2.3.6.4.

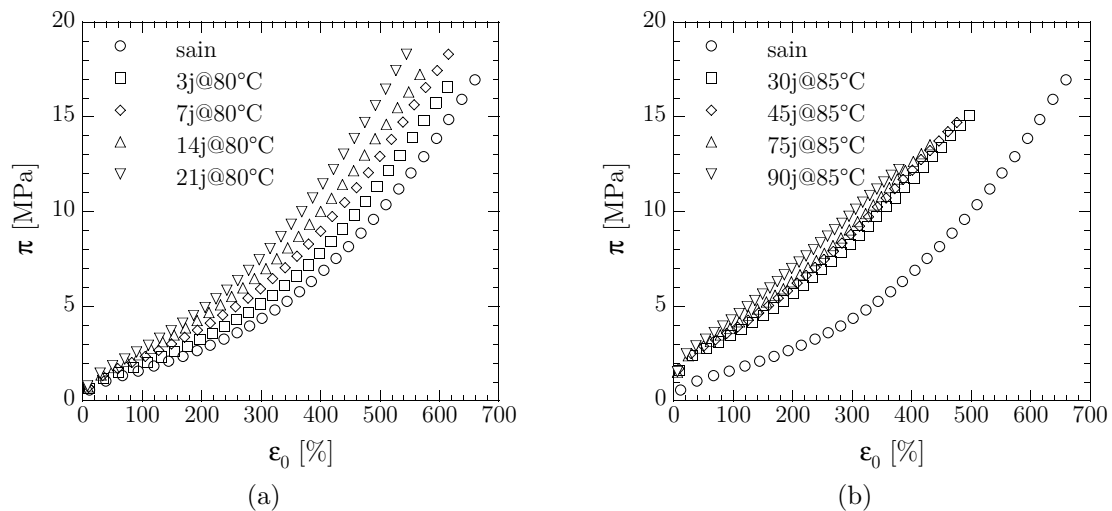


Figure 2.16 – Courbes de traction uniaxiale à rupture dans le cas du vieillissement thermique (a) et du vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée (b). A comparer avec la figure 2.14a.

Concernant le vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée, les résultats présentés sur la figure 2.16b montrent une évolution du comportement similaire à celle constatée en vieillissement marin (figure 2.14a) : on remarque aux temps courts (30 jours) une augmentation importante de la raideur initiale ainsi qu'une réduction significative des propriétés ultimes. L'évolution de la raideur initiale semble ensuite se stabiliser et seules les propriétés ultimes évoluent avec une tendance générale vers une diminution. Ce résultat semble indiquer que le matériau réagit dans un premier temps avec l'eau, période durant laquelle on observe des conséquences similaires à

celles observées en vieillissement en eau de mer naturelle renouvelée. Puis, pour une raison inconnue, les réactions de dégradation voient leur cinétique réduite de manière significative (expliquant le fait que la raideur initiale évolue très peu) et on observe probablement l'apparition d'autres réactions de dégradation justifiant la réduction des propriétés ultimes. Une explication plausible à ce phénomène, qui reste toutefois à vérifier, serait liée au pH du milieu. Pour y répondre, il est nécessaire d'anticiper les différents résultats présentés dans le prochain paragraphe. Nous verrons dans le paragraphe 2.3.6.5 que la dégradation du matériau en eau de mer est liée à une hydrolyse de la silice. Or, ces cinétiques de dégradation dépendent fortement du pH du milieu dans lequel elles s'opèrent (De Monredon-Senani, 2004). De plus, le lessivage observé lors des suivis gravimétriques et présenté dans le prochain paragraphe implique un relargage de constituants qui entraîne une modification du pH du milieu (puisque l'eau n'est pas renouvelée).

Ces résultats montrent le rôle clé de la représentativité du milieu dans la dégradation du matériau. Nous pouvons donc en conclure :

1. il n'est pas pertinent d'effectuer un vieillissement thermique pour quantifier les effets du vieillissement marin sur notre matériau puisque les évolutions du comportement mécanique diffèrent, laissant suggérer des mécanismes de dégradation différents. Les résultats présentés dans le paragraphe 2.3.6.4 iront d'ailleurs dans ce sens ;
2. le vieillissement en eau de mer synthétique non renouvelée semble plus pertinent car se rapprochant des conditions de service des applications visées et des observations effectuées dans le paragraphe 2.3.4, mais ce protocole montre rapidement ses limites puisque l'augmentation importante de la raideur initiale semble stagner au cours du temps. Ce phénomène est très vraisemblablement lié au fait que l'eau n'est pas renouvelée. De plus, la pertinence de ce protocole n'est pas garantie puisque le pH de l'eau de mer naturelle et synthétique ne sont pas exactement les mêmes (8.2 contre 6-7 environ), ce qui laisse supposer des cinétiques de dégradation différentes.

Bien que basée uniquement sur des mesures mécaniques, cette comparaison montre des différences majeures d'évolution du comportement et permet de valider la pertinence de notre protocole. Les conclusions issues de cette première approche seront confirmées par les analyses physico-chimiques, indispensables à la compréhension des mécanismes en action. Dans la suite de ce chapitre, tous les résultats présentés ont été obtenus à partir du protocole de vieillissement en eau de mer naturelle renouvelée.

2.3.6 Investigation des mécanismes de dégradation

Nous présentons dans cette section les investigations menées pour tenter d'identifier les mécanismes physiques à l'origine des modifications de comportement mécanique évoquées dans le paragraphe 2.3.4. Nous adopterons une présentation synthé-

tique des différentes études menées à l'IFREMER, mais celle-ci ne doit pas occulter la quantité très importante de mesures réalisées.

2.3.6.1 Suivis gravimétriques

Un suivi gravimétrique a été réalisé à l'IFREMER. C'est un essai intéressant car facile à mettre en œuvre et pouvant apporter des indications précieuses. Avant de présenter les résultats, nous commençons ce paragraphe par détailler les mécanismes de diffusion de l'eau dans les polymères en nous attardant plus particulièrement sur le modèle de Fick. Ce modèle décrit la diffusion/désorption d'une espèce dans le polymère sans qu'il y ait d'interaction entre ceux-ci. Si l'on considère une diffusion unidimensionnelle et que l'on introduit le coefficient de diffusion de l'espèce dans le polymère, noté D , la loi de Fick donne :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

où C représente la concentration en soluté. Si l'on considère le cas particulier d'une plaque infinie d'épaisseur e au sein de laquelle diffuse une espèce, initialement à la concentration C_0 uniforme et dont la concentration aux faces délimitant le volume de la plaque est C_s , alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de l'espèce considérée est donnée par la relation (Crank, 1975) :

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{e^2} \pi^2 t\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{e}\right) \quad (2.8)$$

avec x la distance par rapport au plan central de la plaque et t le temps d'immersion. Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution de la masse de l'espèce diffusante absorbée au temps t , m_t , nous obtenons :

$$\frac{m_t}{m_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{e^2} \pi^2 t\right) \quad (2.9)$$

La figure 2.17 présente un exemple caractéristique de réponse du modèle fickéen présentant l'évolution de la prise de masse normée $(m_t - m_0)/m_0$ en fonction de la quantité \sqrt{t}/e . Ce choix d'échelle pour l'axe des abscisses peut sembler de prime abord surprenant, mais il s'agit en fait d'une échelle classique en diffusion puisque dans le cas d'une diffusion fickéenne, la prise de masse évolue linéairement en fonction de la racine carrée du temps puis se stabilise à la valeur m_{∞} . De plus, la division par l'épaisseur de l'échantillon permet de rendre l'absorption d'eau indépendante de cette quantité. Dans la suite de ce paragraphe, nous utiliserons ce système d'échelle pour représenter l'absorption d'eau dans le polychloroprène, ce qui nous permettra d'évaluer la pertinence d'une modélisation fickéenne de manière graphique.

La figure 2.18a présente les résultats des suivis gravimétriques obtenus par pesées des plaques de 2 mm d'épaisseur après différentes durées d'immersion. Chaque point

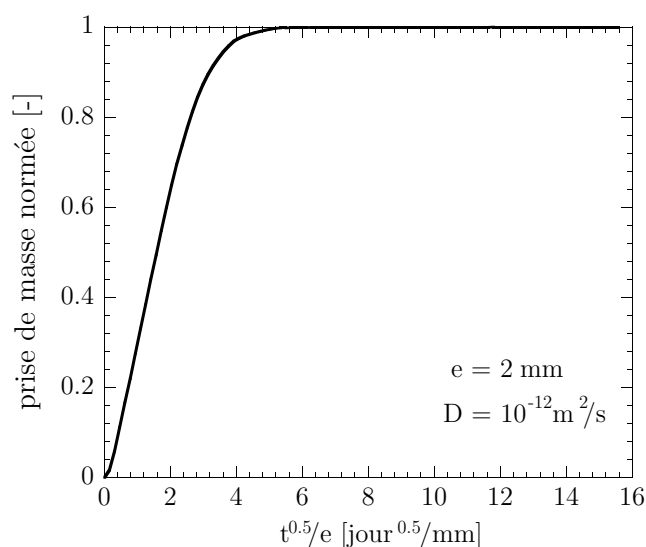


Figure 2.17 – Evolution de la prise de masse normée dans le cas d'un processus d'absorption fickéen.

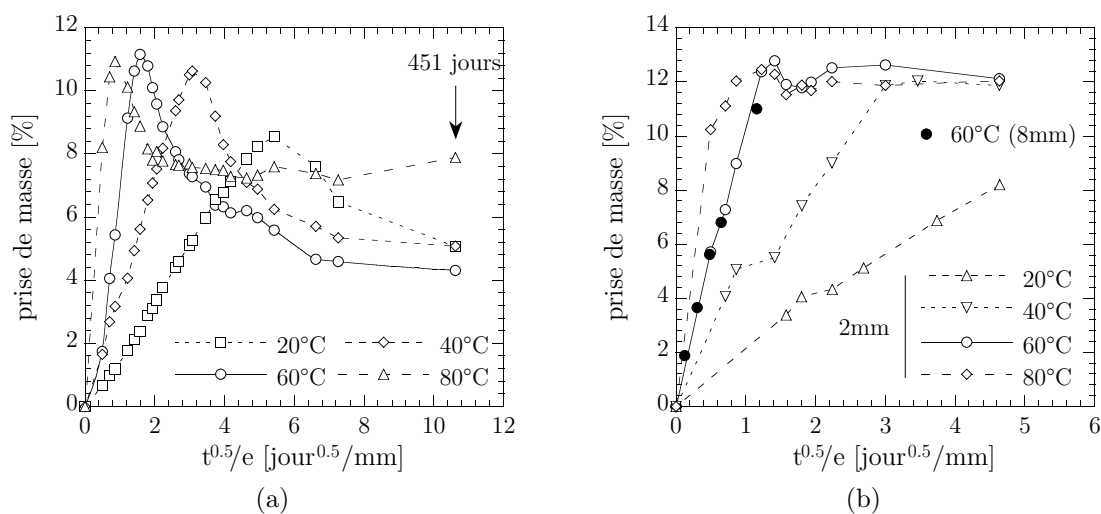


Figure 2.18 – Prise en eau du polychloroprène caractérisée par une mesure globale grâce à des pesées successives (a) et par ATG (b).

correspond à la moyenne de 3 mesures réalisées sur 3 plaques distinctes d'environ $50 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$. On constate une prise en eau importante d'autant plus rapide que la température est élevée, une prise en eau maximale fonction de la température puis une diminution de la prise de masse survenant d'autant plus rapidement que la température est importante (cf. tableau 2.3). Ce type de mesure est toutefois une mesure trop « globale » pour conclure quant aux mécanismes d'absorption d'eau dans le polychloroprène puisque l'évolution de la prise de masse peut s'expliquer par un

20°C	40°C	60°C	80°C
118 jours	38 jours	10 jours	3 jours

Tableau 2.3 – Durées correspondantes à l'apparition du lessivage.

effet conjoint de l'absorption d'eau et de l'extraction de composants à faibles masses moléculaires (ce qui pourrait justifier le lessivage). Afin de faire la distinction entre les deux contributions, la quantité d'eau présente dans le matériau a été déterminée par ATG en mode isotherme. Bien que cette technique soit destructive, longue et moins précise que le suivi par pesées successives, elle permet de constater que la prise en eau maximale du matériau, d'environ 12%, ne semble pas dépendre de la température (cf. figure 2.18b). Par conséquent, la diminution de la masse observée lors des mesures globales peut être attribuée à la migration de constituants. En plus des mesures réalisées sur les plaques de 2 mm d'épaisseur, nous avons également tracé les résultats pour une plaque de 8 mm pour une température de 60°C afin de mettre en avant l'indépendance des résultats à l'épaisseur lorsque les données sont tracées en fonction de \sqrt{t}/e (figure 2.18b). Ces différents résultats nous permettent de montrer que l'absorption d'eau dans le polychloroprène suit une loi fickéenne et l'exploitation des pentes de chacune de ces courbes peut être utilisée pour identifier les coefficients de diffusion pour les différentes températures (figure 2.19). Ces coefficients obéissent à une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.10)$$

avec $D_0 = 6620 \text{ m}^2/\text{s}$ et $E_a = 88.2 \text{ kJ/mol}$.

2.3.6.2 Etude de la nature de la dégradation

Les résultats présentés dans les paragraphes précédents montrent deux faits majeurs :

1. le vieillissement entraîne une modification importante des propriétés mécaniques du polychloroprène, avec notamment un gradient de propriétés observé par micro-dureté ;
2. le suivi gravimétrique montre une prise de masse importante ainsi qu'un lessivage conséquent.

Trois hypothèses principales peuvent être formulées pour expliquer ceci : la perte de composants de faible masse moléculaire, l'oxydation du matériau et la post-réticulation du matériau. Nous proposons dans les paragraphes suivants de discuter de la pertinence de ces différentes hypothèses.

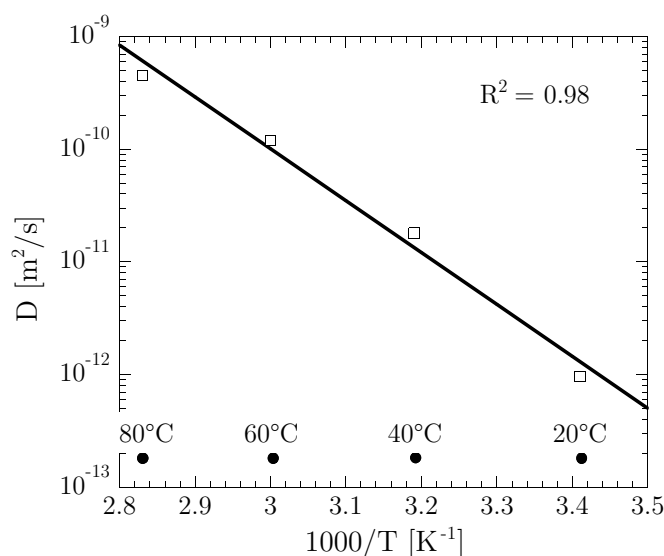


Figure 2.19 – Identification du coefficient de diffusion de l'eau de mer dans le polychloroprène pour les différentes températures de vieillissement.

2.3.6.3 Perte de composants de faible masse moléculaire

Le suivi gravimétrique présenté dans le paragraphe 2.3.6.1 a montré un lessivage important traduisant l'extraction de composants du matériau. La première hypothèse serait donc de relier les variations de comportement mécanique à cette extraction. Les deux composés qui seraient susceptibles d'expliquer des variations aussi importantes sont les antioxydants et les plastifiants. Des mesures d'OIT réalisées par DSC (figure 2.20) montrent d'ailleurs une migration des antioxydants, globalement bien corrélée avec le pic d'apparition du lessivage (figure 2.18a et tableau 2.3). Soulignons que l'hypothèse implicitement formulée pour le tracé de ces résultats est de supposer que les variations d'OIT ne sont directement imputables qu'à l'évolution des antioxydants dans le matériau, ce qui est sujet à discussion (cf. paragraphe 2.2.3). Cependant, la perte d'antioxydants affecterait la résistance du matériau à l'oxydation. Or, le matériau vieilli et stocké à l'ambiante sans précautions particulières durant une longue période ne présente pas de signe d'oxydation lors des mesures par spectroscopie infrarouge. Concernant la perte de plastifiants, leur quantité est bien trop faible pour expliquer des variations aussi importantes de comportement. De plus, cela n'explique pas la poursuite des réactions de dégradation hors milieu. Enfin, des mesures ATG réalisées au CESMAN confirment ces résultats et montrent que les composants à faible masse moléculaire (antioxydants, huiles, etc.) susceptibles d'être extraits durant le vieillissement ont très peu évolué et que les principales modifications sont visibles sur la matrice élastomère en elle-même. Ces mesures ATG restent toutefois à considérer avec précaution puisqu'elles sont incompatibles avec le lessivage observé durant les suivis gravimétriques. Il semblerait donc que cette famille d'hypothèses puisse être rejetée. Il serait toutefois intéressant de réaliser des analyses complémentaires, comme

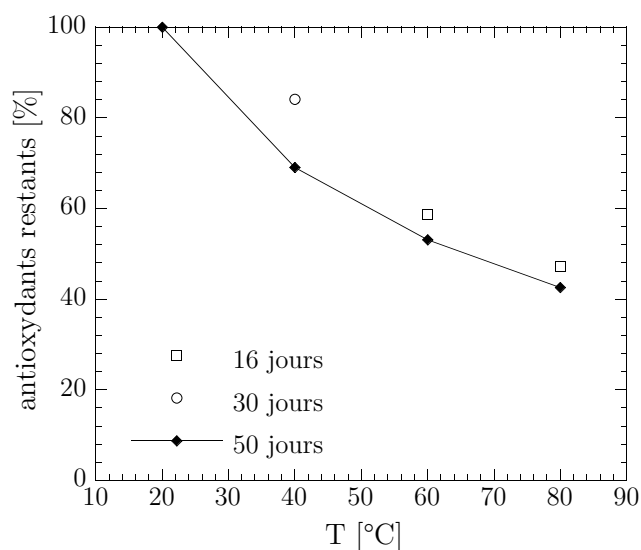


Figure 2.20 – Evolution des antioxydants n’ayant pas migré pour différentes températures et durées de vieillissement.

des déformulations ou des analyses de l’eau de mer, afin de pouvoir être catégorique et expliquer le lessivage observé.

2.3.6.4 Oxydation du matériau

Le seconde possibilité, présentée d’ailleurs comme valable dans la littérature (Mott et Roland, 2001), est l’oxydation du matériau. Cependant, le fait que l’évolution des antioxydants soit bien corrélée avec les suivis gravimétriques semble indiquer qu’il n’y a pas ou très peu d’oxydation et que leurs variations sont plutôt liées au lessivage qu’à leur consommation par les réactions d’oxydation. La recherche des produits d’oxydation caractéristiques sur les spectres infrarouges permet d’apporter une réponse définitive. La figure 2.21 propose une comparaison des spectres obtenus en surface pour un matériau sain, un matériau vieilli en environnement marin pendant 130 jours à 60°C (et analysé en sortie de bac de vieillissement, donc « hydraté ») et un matériau oxydé pendant 7 jours à 120°C. Delor *et al.* (1996) montrent que l’oxydation du polychloroprène conduit majoritairement à l’apparition de bandes caractéristiques des produits d’oxydation de type carbonyles (1660 cm^{-1}), cétone (1730 cm^{-1}), d’acide chlorhydrique (1790 cm^{-1}) ou encore de groupements hydroxyls ($\text{OH}-3450\text{ cm}^{-1}$). Il est important de souligner que les bandes caractéristiques des hydroxyls ne sont pas considérées dans l’analyse qui suit car ces bandes sont présentes à la fois dans les produits d’oxydation et dans l’eau, les matériaux étant analysés à l’état hydraté. Les résultats présentés sur la figure 2.21 indiquent clairement que la dégradation du polychloroprène en eau de mer ne se traduit pas par l’apparition de bandes caractéristiques de l’oxydation et qu’en revanche, ces bandes apparaissent dans le cas du matériau vieilli en température à l’air. Il semblerait donc que la dégradation

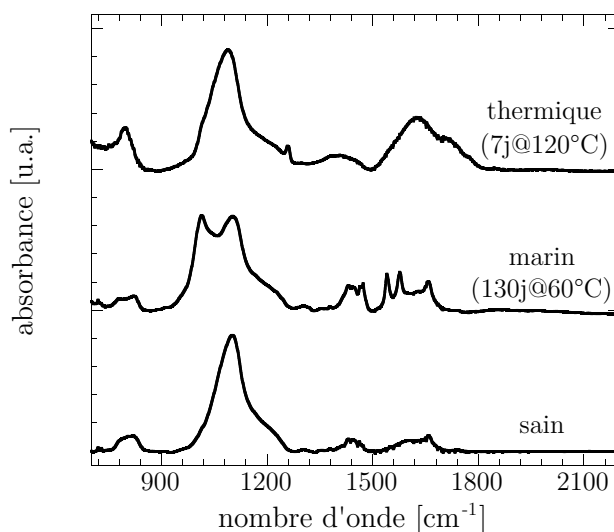


Figure 2.21 – Comparaison des spectres IRTF-ATR obtenus sur un matériau vieilli en environnement marin et un matériau oxydé.

du matériau étudié n'est pas due à l'oxydation de celui-ci, ce qui constitue en soit un résultat déjà important. Enfin, l'évolution du comportement mécanique observée sur la figure 2.16a pourrait être la conséquence de l'oxydation du matériau. Une analyse physico-chimique reste toutefois à faire pour s'assurer que les mécanismes mis en avant à 120°C sont les mêmes que ceux expliquant les évolutions constatées sur la figure 2.16a après un vieillissement à 80°C.

2.3.6.5 Création de ponts (post-réticulation)

La dernière hypothèse est la post-réticulation du matériau. Cette hypothèse est séduisante car elle permettrait d'expliquer la poursuite des phénomènes de dégradation observée puisqu'il s'agit d'une réaction en chaîne qui n'a plus besoin du milieu pour s'alimenter. De plus, elle peut aisément expliquer les variations de comportement mécanique observées (augmentation de raideur et de dureté). Par ailleurs, des mesures de gonflement au toluène réalisées au LRCCP indiquent une diminution du taux de gonflement d'autant plus importante que la température de vieillissement est importante (cf. tableau 2.4). Ces résultats montrent une densification du réseau macromoléculaire (donc une augmentation du nombre de noeuds de réticulation) que l'on peut associer à une post-réticulation. Plusieurs sources peuvent être à l'origine des variations de propriétés mécaniques constatées. La première vient de la présence de l'atome de chlore dans le monomère. Les spécialistes du polychloroprène émettent souvent l'hypothèse de la consommation du chlore pour expliquer les évolutions du comportement (voir Budrugaac et Ciutacu (1991) par exemple). En effet, si le chlore est consommé, on crée des doubles liaisons C=C très réactives qui pourraient engendrer d'autres réactions. Cependant, des mesures par RMN du solide ont

température (°C)	masse volumique (g.cm ⁻³)	variation de gonflement (%)
20	1.38	-0.6
40	1.38	-6.1
60	1.39	-23.6
80	1.39	-30.9

Tableau 2.4 – Mise en évidence d’une variation du gonflement par rapport au matériau sain au cours du vieillissement marin. Les résultats indiqués sont obtenus pour une durée de 79 jours.

montré qu’il n’y avait pas de perte de chlore⁸. Cette hypothèse peut donc être rejetée.

La seconde explication est liée à la modification de la bande à 1100 cm⁻¹ et l’apparition de la bande située à 1014 cm⁻¹ pour le matériau vieilli en environnement marin mis en évidence sur la figure 2.21. Ce phénomène est d’autant plus marqué que le vieillissement est sévère (durée et/ou température) comme le montre la figure 2.22. La bande à 1100 cm⁻¹ est clairement identifiée dans la littérature et

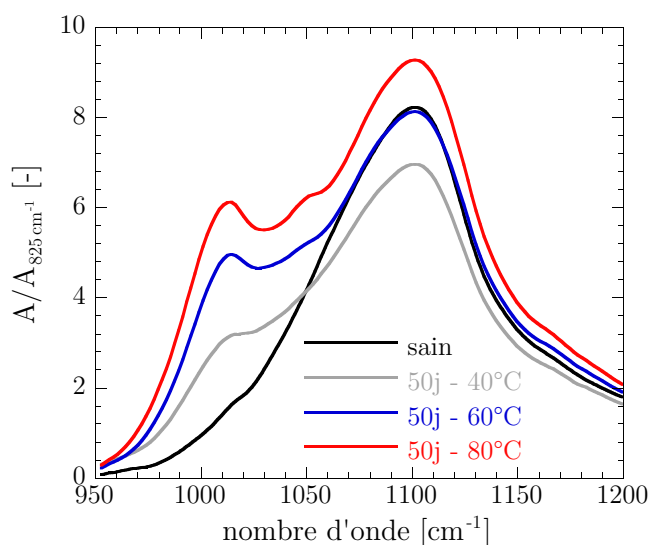


Figure 2.22 – Mise en évidence, à partir de mesures IRTF-ATR, de l’apparition d’une bande à 1014 cm⁻¹ et de la modification de la bande à 1100 cm⁻¹.

caractéristique de la liaison Si-O présente dans la silice (Socrates, 2005). L’attribution de la bande à 1014 cm⁻¹ est, quant à elle, plus délicate. En effet, celle-ci peut être due à la formation de liaisons C-C, Si-OH (Socrates, 2005) ou encore C-OH (Davies

⁸C’est d’ailleurs la raison pour laquelle nos spectres infrarouges sont normés par rapport à la liaison C-Cl dont la bande caractéristique se situe à 825 cm⁻¹.

et Evrard, 2007). L'IRTF ne permettant pas de discriminer ces différentes liaisons, la RMN du solide là encore a été utile pour relier la bande à 1014 cm^{-1} à la formation de liaisons Si-OH.

La figure 2.23 présente le spectre RMN du polychloroprène sain et vieilli pendant 172 jours à 80°C . Les pics présents à -110 ppm , -100 ppm , -90 ppm , -86 ppm sont respectivement attribués aux espèces Q4, Q3, Q2 et Q1 (le chiffre représente le nombre de liaisons entre l'atome de silicium et un oxygène lui-même lié à un autre atome de silicium). On observe donc clairement une augmentation des pics attribués aux espèces Si-OH. D'autre part, la présence de molécules possédant seulement 1 ou 2 liaisons Si-O-Si montre clairement une dégradation de la silice au cours du vieillissement. Différentes mesures effectuées aux autres températures étudiées indiquent que le même mécanisme de dégradation de la silice est observé quelle que soit la température de vieillissement. Par ailleurs, l'analyse du carbone par RMN montre qu'il n'existe pas de modification majeure du squelette carboné du polychloroprène au cours du vieillissement.

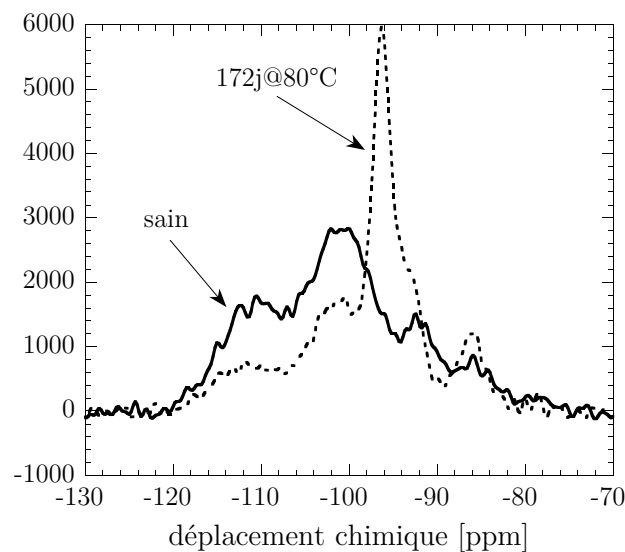


Figure 2.23 – Spectre ^{29}Si du polychloroprène avant et après vieillissement marin (172 jours à 80°C).

La dégradation du matériau étudié est donc liée à une modification/dégradation de la silice alors que la matrice polychloroprène reste intacte. Cet état de fait est de plus confirmé par des essais de traction uniaxiale à rupture réalisés sur le polychloroprène à différents taux de silice. La figure 2.24 montre l'effet du taux de silice sur le comportement en traction uniaxiale monotone et cyclique du polychloroprène. On remarque que l'évolution des courbes est la même que pour les matériaux vieillis (cf. figure 2.14), ce qui tend à corrélérer d'un point de vue mécanique le rôle clé de la silice

dans la dégradation du matériau en milieu marin.

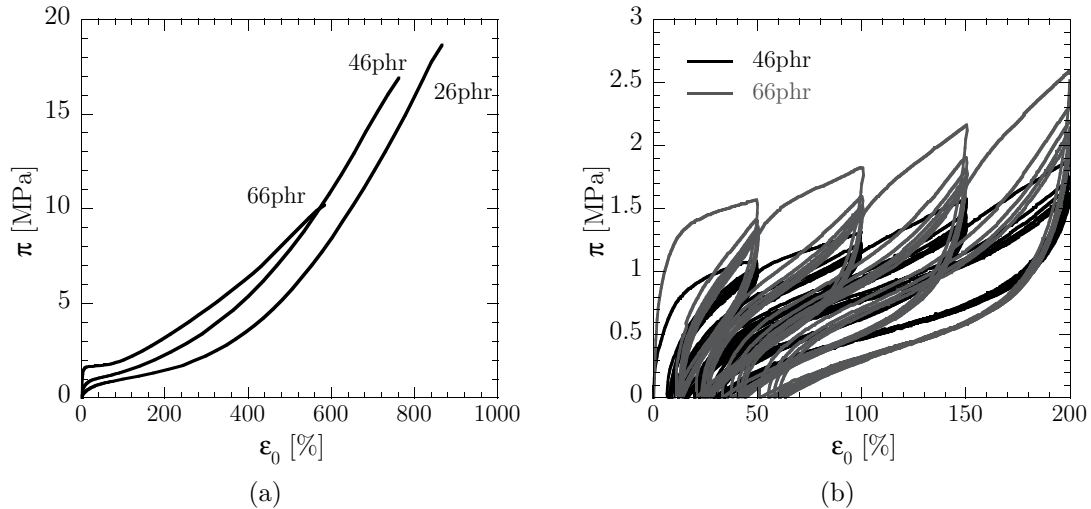


Figure 2.24 – Influence du taux de silice sur le comportement en traction uniaxiale à rupture et cyclique du polychloroprène.

2.3.6.6 Vers la définition d'un indicateur physico-chimique

Les différentes analyses présentées ont montré le rôle clé de la silice dans la dégradation. Celle-ci s'hydrolyse au cours du temps dans l'eau de mer. Cela se traduit par la coupure des liaisons siloxanes Si-O-Si et la formation de silanol Si-OH selon le schéma suivant (Salmon *et al.*, 1997) :



Il semblerait donc que la concentration en siloxane et silanol soient des indicateurs pertinents permettant de quantifier le degré d'avancement de la réaction de dégradation du polychloroprène en milieu marin. Pour évaluer les gradients induits par le vieillissement, nous avons réalisé des profils de concentration en silanol et en siloxane par IRTF en transmission sur des films minces (épaisseur : 100 μm). Afin de s'affranchir des variations d'épaisseur potentielles d'un échantillon à l'autre, les spectres sont normés sur la bande à 825 cm^{-1} attribuée à la liaison C-Cl. Les résultats obtenus pour les silanols, présentés sur la figure 2.25a, permettent de mettre en exergue une concentration en silanol plus importante en peau qu'à coeur, signe que la dégradation est bien reliée à la diffusion et à la réaction de l'eau de mer avec le matériau. Cet effet coeur/peau est d'ailleurs beaucoup plus marqué à 80°C qu'à 20°C : les cinétiques de diffusion et de consommation n'évoluent pas de la même façon avec la température. On retrouve ici des résultats similaires aux effets DLO couramment rencontrés dans le domaine de l'oxydation des élastomères (Wise *et al.*,

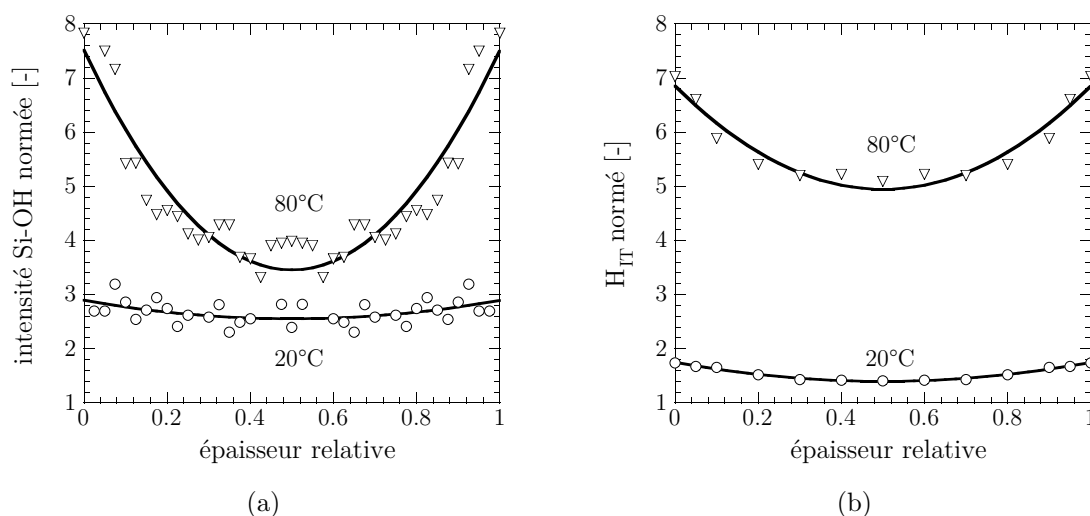


Figure 2.25 – Corrélation entre les profils de silanol normés sur la liaison C-Cl à 825 cm^{-1} (a) et de micro-dureté normé (b) pour une durée de vieillissement de 172 jours.

1997). La comparaison des profils de silanol (figure 2.25a) et de micro-dureté (figure 2.25b) indique que, bien qu'il n'existe pas de lien direct entre les deux grandeurs, les mêmes tendances sont observées, ce qui montre que la formation de silanol est très bien corrélée avec l'augmentation de module observée en micro-dureté. Ceci laisse penser que le suivi des silanols est une grandeur pertinente pour traduire le degré d'avancement des réactions de dégradation.

2.3.6.7 Corrélation physico-chimie/mécanique

Il s'agit maintenant d'identifier les interactions entre le réseau de silice à l'origine de la dégradation du matériau et la matrice polychloroprène afin de justifier, d'un point de vue mécanique, l'augmentation de raideur observée durant les essais de traction uniaxiale. Nous pouvons formuler trois hypothèses :

1. *Formation d'un réseau de silice secondaire.* L'hydrolyse de la silice est une réaction réversible qui peut conduire à la formation de nouvelles liaisons siloxanes et ainsi créer un réseau secondaire de silice. Étant donné que la nature des liaisons est identique lors de l'hydrolyse de la silice et lors de la recombinaison, la caractérisation de ce réseau secondaire potentiel n'est pas triviale. Ce processus est cependant séduisant car il expliquerait la poursuite des réactions en dehors du milieu ;
2. *Modification de la répartition de la silice dans le matériau.* La dégradation de la silice entraîne probablement une redistribution spatiale des charges dans le matériau, voire la rupture des grosses charges. Cette hypothèse correspondrait à une modification de la silice (structure géométrique, surface spécifique) qui

conditionne fortement le comportement macroscopique, comme montré dans le paragraphe 1.2.3.1 page 17. Des mesures MEB, MET ou éventuellement au tomographe permettraient de valider cette hypothèse, au moins de manière qualitative ;

3. *Formation de liaisons secondaires avec le chlore.* La présence de silanol dans le polychloroprène peut entraîner la formation de liaisons hydrogènes qui interagissent avec l'atome de chlore (Sae-oui *et al.*, 2007) comme illustré sur la figure 2.26, montrant de ce fait la possibilité de réticuler le polychloroprène par la seule présence de silanol. Comme le rappelle Sae-oui *et al.* (2007), cette liaison entre l'hydrogène du groupement silanol et le chlore est cependant instable à haute température ($T > 180^{\circ}\text{C}$) où l'on observe un dégagement d'acide chlorhydrique HCl. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait donc de réaliser (avec les difficultés d'interprétation associées) des essais de traction à haute température de manière à mettre en avant, ou non, le rôle clé du chlore ;

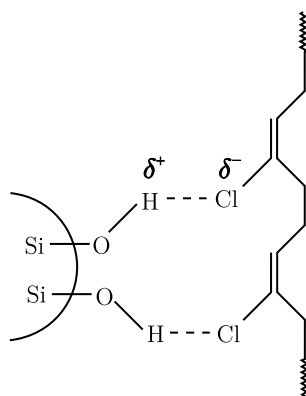


Figure 2.26 – Formation de liaisons secondaires entre la silice et l'atome de chlore.

2.3.7 Equivalence temps/température

Sur la base des différents résultats obtenus, il est possible d'effectuer une superposition temps-température afin de générer des courbes maîtresses traduisant l'évolution des indicateurs macroscopiques suivis pour différentes températures d'utilisation et de vérifier, ou non, la pertinence de l'approche d'Arrhénius en vue de sa mise en œuvre industrielle. La figure 2.27 montre par exemple l'évolution de la déformation nominale à rupture en fonction du logarithme du temps pour les différentes températures de vieillissement (figure 2.27a) et la courbe maîtresse tracée pour une température de référence de 20°C après identification des facteurs multiplicatifs a_T (figure 2.27b). Les résultats proposés indiquent une très bonne superposition. A partir des différents facteurs multiplicatifs a_T ainsi identifiés (cf. figure 2.27b), il est possible de tracer le diagramme d'Arrhénius représentant les différents facteurs multiplicatifs en fonction de l'inverse de la température (figure 2.28). Comme nous pouvons le constater, nous

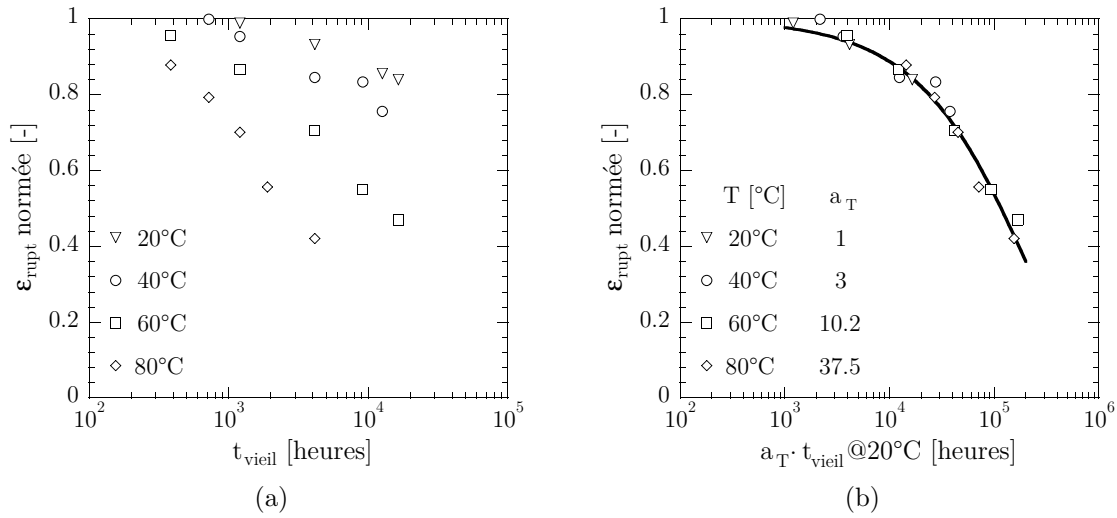


Figure 2.27 – Evolution de la déformation nominale à rupture normalisée pour différentes conditions de vieillissement marin (a) et construction de la courbe maîtresse (b).

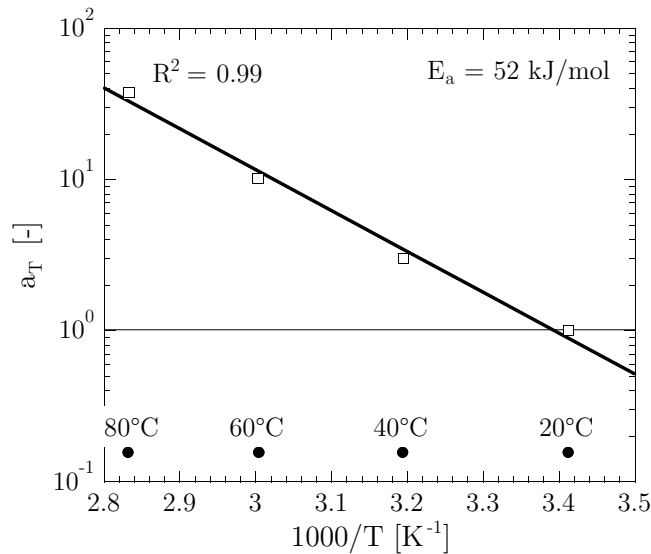


Figure 2.28 – Identification de l'énergie d'activation associée à la déformation nominale à rupture dans le cas du vieillissement marin.

obtenons une droite, ce qui signifie que l'approche d'Arrhénius (et toutes les hypothèses qui lui sont associées) fonctionne. L'analyse du coefficient directeur de la droite obtenue nous permet d'identifier l'énergie d'activation associée à la déformation nominale à rupture E_a et qui vaut 52 kJ/mol. Une analyse identique effectuée sur la contrainte nominale à rupture et le module sécant à 100% de déformation montre que l'approche d'Arrhénius fonctionne également et les différentes énergies d'activation

calculées sont données dans le tableau 2.5. Les énergies d'activation identifiées sont fonction de la grandeur suivie, ce qui peut sembler curieux. Cependant, au regard des gradients de propriétés observés par micro-dureté, ces résultats sont finalement cohérents car certaines grandeurs suivies, comme la contrainte par exemple, dépendent fortement des gradients de propriétés locales. La grandeur macroscopique n'est donc pas directement représentative de l'état local, ce qui rend difficile la comparaison objective des résultats pour les différentes températures. C'est d'ailleurs une des raisons principales montrant qu'il est très difficile d'extrapoler les résultats issus d'une campagne de vieillissement accéléré aux structures industrielles. Finalement, pour pouvoir conclure de manière définitive sur la donnée pertinente, il nous faut faire la comparaison avec les données issues de structures vieilles en service. C'est l'objet de la section suivante.

Indicateur	E_a [kJ/mol]
$\varepsilon_{\text{rupt}}$	52
π_{rupt}	79
M_{100}	43

Tableau 2.5 – Energies d'activation identifiées pour les différents indicateurs suivis.

2.3.8 Comparaison avec un pipeline offshore vieilli en service

Nous présentons dans ce paragraphe l'analyse d'un pipeline vieilli en service. Celle-ci nous permettra de valider définitivement le vieillissement accéléré par la description des mécanismes de dégradation et de vérifier la pertinence des extrapolations d'Arrhénius identifiées au paragraphe précédent.

2.3.8.1 Conditions de vieillissement

Le pipeline que nous proposons d'étudier est fourni par TRELLEBORG Engineered Systems et nous nous intéressons plus particulièrement à son revêtement de protection de 2 mm d'épaisseur dont la formulation est la même que celle de notre matériau d'étude. La comparaison entre le vieillissement naturel et accéléré est donc directe. Ce pipeline a passé 23 ans au large du Cameroun et était entièrement immergé (figure 2.29). Lors de son retrait en 2006, il ne présentait aucun signe marqué de dégradation (figure 2.30). La température moyenne de l'eau de mer à ces profondeurs et à cette localisation est de 20°C selon une estimation de TRELLEBORG.

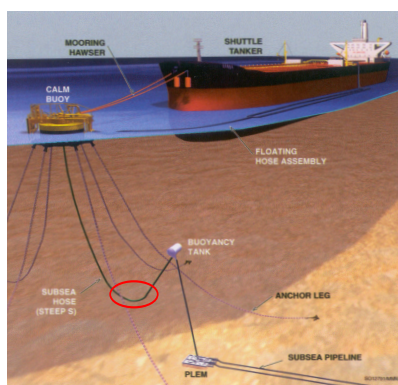


Figure 2.29 – Provenance du pipeline. (source : SBM Offshore)



Figure 2.30 – Photo des pipelines (source : TRELLEBORG).

2.3.8.2 Validation des mécanismes de dégradation

Le pipeline étudié est représentatif des conditions réelles d'utilisation. Analyser les mécanismes de dégradation rencontrés sur ce pipeline permet d'apporter des éléments de réponse précieux quant à la pertinence du vieillissement accéléré opéré. De nombreux spectres IRTF par transmission ont été effectués et ont montré l'apparition de la bande à 1014 cm^{-1} caractéristique de la formation de liaisons Si-OH et la modification de la bande à 1100 cm^{-1} associée aux liaisons SiO, déjà observées en vieillissement accéléré. De plus, aucun produit d'oxydation n'est visible sur les spectres, malgré la durée conséquente du stockage (4 ans) opéré sans précautions particulières. On note toutefois la présence d'une fine couche oxydée en surface, mais l'épaisseur de cette zone est négligeable par rapport à l'épaisseur totale du pipeline.

2.3.8.3 Corrélation physico-chimie/mécanique

A l'instar des mesures réalisées sur des matériaux vieillis de façon accélérée, nous avons réalisé une comparaison entre les profils de siloxane, de silanol et de micro-dureté mesurés pour le pipeline afin de mettre en avant une éventuelle corrélation entre les différentes grandeurs. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.31 qui montre que la corrélation entre les grandeurs mécaniques et physico-chimiques est excellente, ce qui nous permet de valider le choix de cette mesure mécanique locale comme passerelle micro-macro, comme nous le détaillerons dans le chapitre 4.

2.3.8.4 Corrélation avec les essais de vieillissement accéléré

Nous proposons maintenant d'évaluer la robustesse de l'approche d'Arrhénius en comparant les mesures effectuées sur le pipeline aux extrapolations basées sur la méthode d'Arrhénius. La figure 2.32 présente les différentes caractérisations mécaniques effectuées. Le profil de micro-dureté mesuré, proposé sur la figure 2.32a, nous permet d'apprécier une allure de profil différente de celle mesurée sur les plaques étudiées

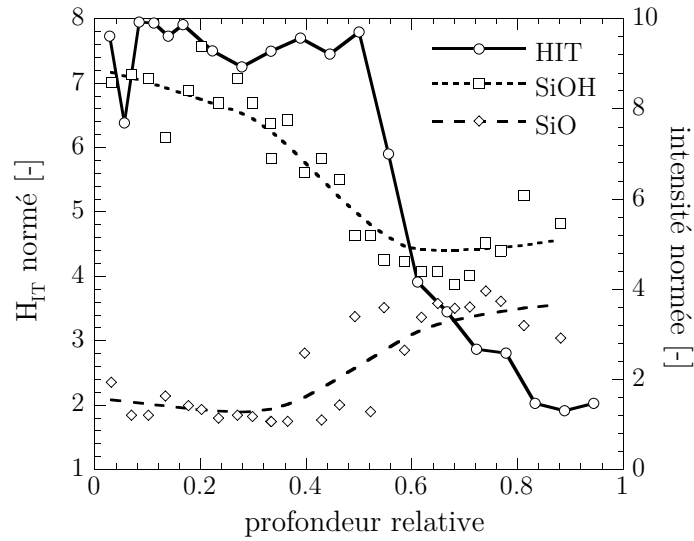


Figure 2.31 – Comparaison des profils de siloxane, silanol et de micro-dureté dans le cas du vieillissement naturel du pipeline.

après vieillissement accéléré. Ceci s'explique par des conditions limites différentes d'exposition au milieu marin. Dans le cas des plaques vieilles de manière accélérée, l'eau de mer est présente de part et d'autre du matériau, expliquant ainsi la symétrie des profils. Dans le cas du vieillissement naturel, seule la face extérieure est en contact avec l'eau, l'autre face étant en contact avec un autre matériau. Cette différence logique d'allure générale mise à part, on remarque que les valeurs de dureté en peau sont du même ordre de grandeur que celles observées en vieillissement naturel. L'essai

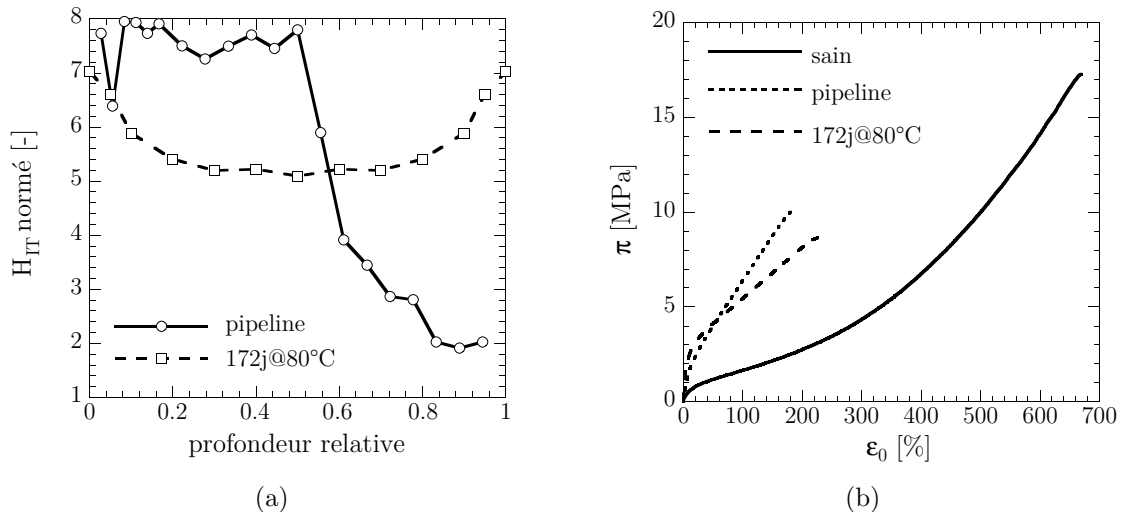


Figure 2.32 – Profil de micro-dureté (a) et courbe de traction uniaxiale à rupture (b) obtenus sur le pipeline vieilli en service.

de traction, où le comportement est supposé homogène pour le post-traitement, révèle un comportement similaire à celui observé en vieillissement accéléré, à savoir une augmentation significative de la raideur initiale et une réduction importante des propriétés d'usage.

La figure 2.33 propose une comparaison entre la courbe maîtresse tracée pour une température de référence de 20°C (soit la température d'utilisation de pipeline) obtenue dans le cas de l'élongation à rupture mesurée après un essai de traction uniaxiale sur des éprouvettes H2 découpées dans le pipeline. Le point obtenu s'inscrit

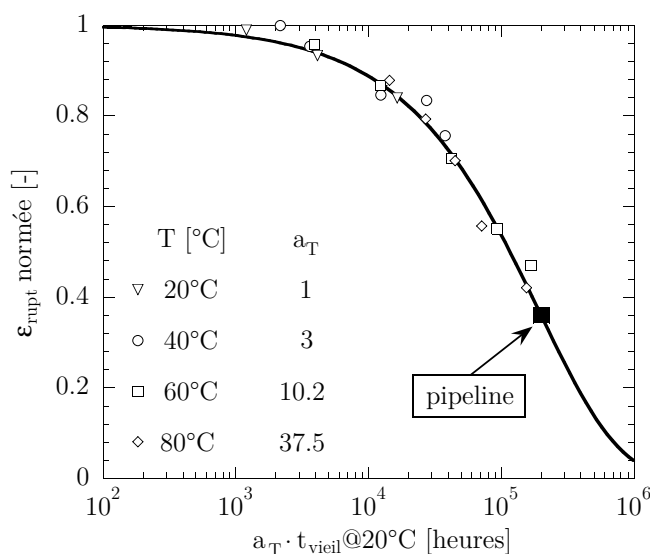


Figure 2.33 – Comparaison entre la courbe maîtresse obtenue à partir des essais accélérés et les données issues des mesures sur le pipeline.

très bien dans la continuité de la courbe maîtresse, validant de ce fait l'approche arrhéniennne pour cette grandeur. En revanche, si l'on s'intéresse à la contrainte nominale à rupture ou le module à 100% de déformation, la corrélation est nettement moins bonne. Ceci peut s'expliquer au regard des résultats montrés précédemment. En effet, si l'on considère une condition où l'état de dégradation du matériau est proche de celui atteint en vieillissement naturel (au sens du diagramme d'Arrhénius présenté sur la figure 2.33), à savoir un matériau ayant vieilli 172 jours à 80°C, on remarque qu'en raison des profils de dureté différents (figure 2.32a), l'allure des courbes de traction uniaxiale est légèrement différente (figure 2.32b). Les courbes de traction restent cependant comparables puisque le niveau moyen de dureté est similaire pour les deux conditions de vieillissement. Il semblerait donc que l'approche d'Arrhénius « fonctionne » si l'on travaille avec la déformation à rupture, mais pas si l'on travaille avec une grandeur basée sur la contrainte. Pour justifier ceci, il suffit d'imaginer que le matériau sollicité en traction est un matériau multi-couche. Chaque couche voit la même déformation, mais pas la même contrainte. Par conséquent, on

peut exploiter une grandeur cinématique pour comparer les vieillissements entre eux, mais pas une grandeur statique.

2.3.8.5 Bilan

Les différents résultats présentés dans cette section montrent que le vieillissement marin du polychloroprène, et d'une manière plus générale, des élastomères est un sujet complexe constituant un véritable challenge scientifique. Ce constat est de plus illustré par la pauvreté de la littérature (pas de protocole de vieillissement accéléré, pas ou peu d'articles traitant du problème crucial de la définition d'un état de référence, mécanismes de dégradation méconnus, etc.) et l'absence de norme internationale relative à son étude. Les points clés qui ressortent sont les suivants :

- la définition et la validation d'un protocole de vieillissement accéléré original basé sur l'immersion des éprouvettes dans des bacs d'eau de mer naturelle renouvelée ont été effectuées ;
- la définition d'un état de référence commun à tous les échantillons, et sa mise en œuvre la moins intrusive possible, constitue véritablement un point fort de cette étude ;
- comme attendu, les mécanismes de dégradation sont complexes mais les mesures réalisées ont permis de rejeter l'oxydation et de mettre en avant une piste sérieuse (hydrolyse de la silice). Différentes études complémentaires doivent toutefois être menées pour être en mesure de proposer un modèle cinétique ;
- les différents profils de micro-dureté ont montré le rôle clé de cet outil pour faciliter la transition des mécanismes de dégradation vers les propriétés mécaniques ;
- la superposition temps/température effectuée sur des grandeurs mécaniques macroscopiques, et la comparaison à des données provenant du pipeline, ont permis de mettre en avant la pertinence des extrapolations lorsqu'elles sont effectuées sur des grandeurs cinématiques ;
- la confrontation des résultats à des mesures effectuées sur une structure vieillie en service constitue un élément capital qui nous a permis de valider le vieillissement accéléré et d'évaluer la robustesse et les limites des extrapolations de type Arrhénius.

Les perspectives sont bien évidemment nombreuses et concernent principalement l'identification des mécanismes de dégradation en vue de proposer un schéma mécanistique et le modèle cinétique associé. Les différentes étapes manquantes sont liées à la compréhension des mécanismes de réticulation, plus particulièrement aux interactions élastomère/silice. Différentes hypothèses ont pu être formulées. Il s'agit de mettre en place une campagne expérimentale permettant d'apporter des éléments de réponses aux questions restées en suspens. Enfin, l'analyse des profils de silanols que nous avons déjà présentée serait à réaliser de manière systématique afin d'évaluer les différents paramètres influents. Une piste serait de travailler sur des films minces permettant ainsi de s'affranchir des phénomènes de diffusion et ainsi de faciliter la compréhension des mécanismes.

2.4 Vieillessement thermique du NR

2.4.1 Analyse de la littérature

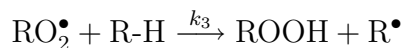
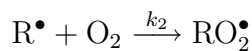
Le vieillissement en température des élastomères, et d'une manière plus générale des polymères, est un problème largement abordé dans la littérature (Gent, 1992; Grassie et Scott, 1985). De nombreux mécanismes sont susceptibles d'apparaître en température (cf. tableau 2.1), mais l'ensemble de la littérature s'accorde cependant pour dire que l'oxygène est le facteur le plus critique et que les réactions d'oxydation sont d'ordre un par rapport aux autres mécanismes de dégradation. Il s'agit d'un processus autocatalytique (la cinétique est très lente au départ, puis s'accélère progressivement) conduisant soit à la scission de chaînes ou de liaisons pontales, soit à des réticulations.

Il existe depuis les années 1940 un consensus sur le caractère radicalaire en chaîne des réactions d'oxydation, comportant les étapes classiques d'amorçage, de propagation et de terminaison, et sur le fait que les réactions se propagent par arrachement d'hydrogène. Le schéma proposé par Bolland et Gee (1946) permet d'illustrer de manière simplifiée les différentes réactions intervenant durant le processus de dégradation :

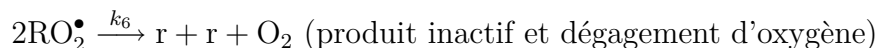
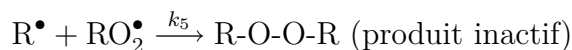
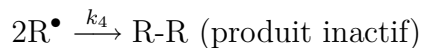
1. initiation



2. propagation



3. terminaison



L'étape de propagation implique donc deux actes élémentaires où RH est le polymère, R^\bullet et RO_2^\bullet sont les radicaux (respectivement alkyle et peroxy) correspondants, et ROOH l'hydroperoxyde, qui est le produit primaire de la réaction. L'étape de terminaison résulte de processus bimoléculaires dans lesquels deux radicaux se « désactivent » mutuellement. Suivant la réaction ou les réactions de terminaison qui prédominent, on observe soit un durcissement du matériau lié à la formation de liaisons interchaînes, soit un ramollissement lié à une scission des chaînes. Pour que ces réactions se produisent, il faut, bien entendu, que des radicaux soient générés au sein du matériau. Le problème de l'amorçage reste encore une question ouverte dans la littérature en raison de la multitude de mécanismes possibles et ne sera pas évoqué dans ce manuscrit.

Le degré d'avancement de ces réactions d'oxydation est le plus souvent suivi par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les bandes caractéristiques sont les bandes hydroxyles OH (3400 cm^{-1}), carbonyles (1720 cm^{-1}) et les groupements ester R-COO-R' (1175 cm^{-1}). Ainsi, dans l'exemple de la figure 2.2 à la page 38, l'avancée des réactions de dégradation est caractérisée par le suivi de la bande carbonyle.

Lorsque les matériaux contiennent des anti-oxydants (ce qui est le cas de la plupart des matériaux industriels), on observe parfois un phénomène d'induction (appelé *induction time* dans la littérature), correspondant à une période durant laquelle nous n'observons pas d'effet du vieillissement sur les propriétés du matériau. Cette étape correspond en fait au temps durant lequel les anti-oxydants sont consommés pour stopper les réactions d'oxydation. Lorsqu'ils ont tous été consommés, le matériau devient sujet aux réactions d'oxydation.

2.4.2 Protocole de vieillissement accéléré

Le vieillissement choisi ici pour le caoutchouc naturel est un vieillissement en température à l'air. Différentes gammes de températures sont utilisées permettant d'évaluer la résistance du matériau pour des températures moyennes jusqu'à des températures très importantes (par rapport aux températures des pièces en service). Ce vieillissement et les essais qui en découlent sont effectués par la société Modyn du groupe Trelleborg. Le tableau 2.6 synthétise les différentes conditions de vieillissement retenues. Pour chacune de ces conditions, 10 éprouvettes AE2 (pour la fatigue), 5 éprouvettes H2 de 2 mm d'épaisseur (pour les essais de traction uniaxiale) et quelques plaques de 2 mm (pour des analyses physico-chimiques) sont vieilles. Le choix d'accorder plus de poids à la fatigue dans ce vieillissement (par rapport au vieillissement marin) est motivé par l'importance de la tenue en fatigue pour les applications industrielles concernées. A l'instar du vieillissement marin, des

40°C	50°C	60°C	75°C	90°C	100°C	110°C	120°C
–	–	–	–	1	1	1	1
–	–	–	2	2	2	2	–
–	–	–	5	5	–	–	–
–	–	–	10	10	–	–	–
15	15	15	15	–	–	–	–
30	30	30	30	–	–	–	–
45	45	45	–	–	–	–	–
60	60	60	–	–	–	–	–
90	90	–	–	–	–	–	–

Tableau 2.6 – Conditions de vieillissement thermique. Les durées sont données en jours.

caractérisations à toutes les échelles seront effectuées et les éprouvettes sont stockées à 4°C lorsqu'elles ne sont pas testées immédiatement en sortie d'enceinte thermique.

2.4.3 Conséquences mécaniques du vieillissement

La figure 2.34 présente quelques résultats mécaniques représentatifs de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par une approche « globale », *i.e.* sans considération des gradients de propriétés mécaniques induits par le vieillissement. La

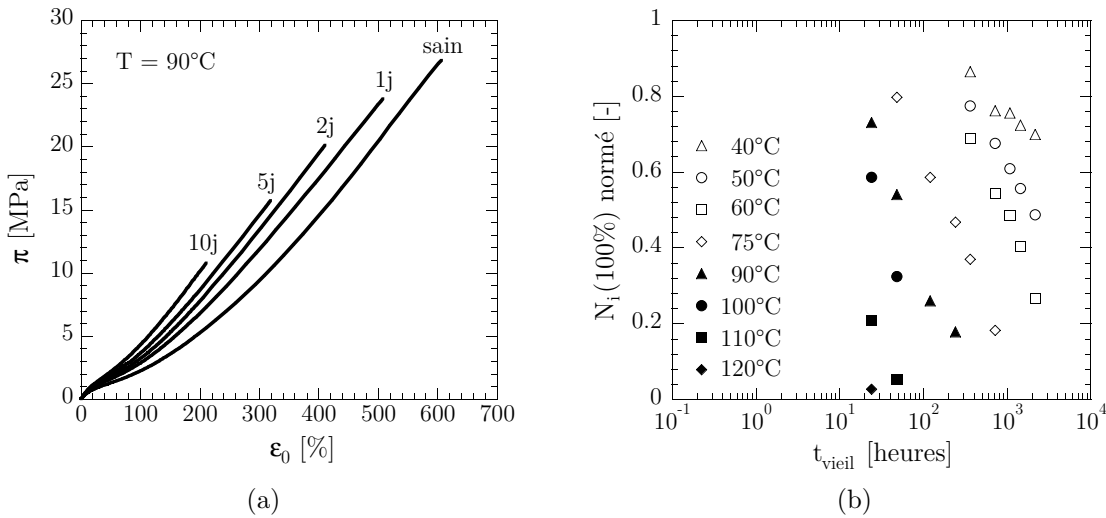


Figure 2.34 – Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques « globales » de traction uniaxiale (a) et de durée de vie à l'amorçage de fissure du caoutchouc naturel.

figure 2.34a représente l'évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale à rupture pour une température de vieillissement de 90°C et différentes durées. L'augmentation de la durée de vieillissement s'accompagne d'une diminution de la résistance à la rupture du matériau (déformation et contrainte à rupture) ainsi que d'une augmentation de la raideur du matériau, laissant suggérer le rôle prédominant de la formation de nouvelles liaisons pontales (post-réticulation) par rapport à la scission de chaînes (cf. paragraphe 2.4.1). L'évolution de la durée de vie en fatigue ($f_r = 2\text{ Hz}$, $R_\epsilon = 0$, $\epsilon_{\text{max}} = 100\%$) est tracée sur la figure 2.34. On remarque que la réduction de la durée de vie est d'autant plus marquée que le vieillissement est sévère (temps et/ou température). Chaque point de cette courbe correspondant à la moyenne de 10 essais, nous n'avons pas pu, par manque de temps, évaluer la durée de vie des matériaux vieillis pour d'autres conditions de chargement de manière à disposer de plus de points sur la courbe d'endurance.

Différentes analyses des gradients de propriétés induits par le vieillissement ont été menées par des profils de micro-dureté. De manière à garantir la représentativité

des résultats par rapport aux pièces industrielles visées, ces profils sont obtenus sur les éprouvettes AE2 selon un protocole de mesure spécifique détaillé dans le paragraphe 2.2.2.3 (page 45). Les principaux résultats sont présentés sur la figure 2.35 qui propose un suivi de la dureté depuis le coeur de l'éprouvette (position relative 0) jusqu'à la surface extérieure (position relative 1). D'une manière générale, les

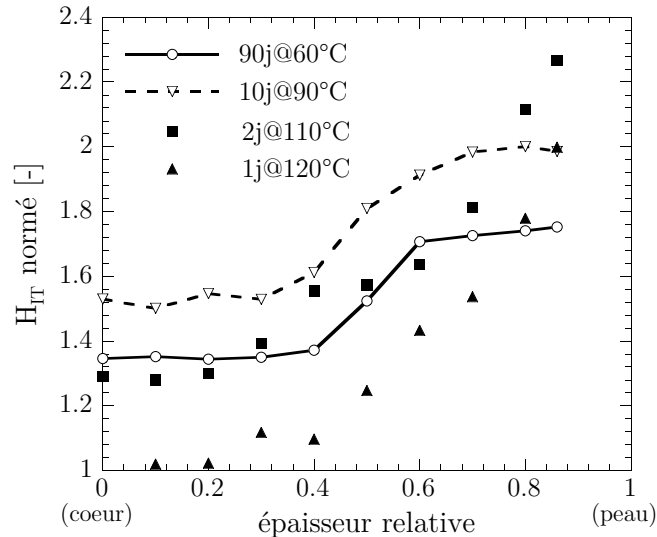


Figure 2.35 – Profils de micro-dureté obtenus sur les éprouvettes AE2 vieilles en température.

résultats présentés semblent indiquer la présence de deux familles de profils. Toutefois une analyse des faciès indique la présence d'une couche « fragile » pour les conditions à 110°C et 120°C, dont l'épaisseur est inférieure 700 μm , soit une distance plus faible que celle associée au premier point de mesure. La présence de cette couche est un indicateur de la présence d'une saturation du niveau de dureté, comme observé pour 60°C et 90°C sur la figure 2.35. Ainsi, les profils observés ont tous une allure générale identique : on constate un profil saturant à plateau avec une augmentation du niveau de dureté par rapport au matériau sain, la transition entre les niveaux variant suivant la température de vieillissement. Le décalage de ces plateaux peut s'expliquer par un ratio entre les cinétiques de consommation et de diffusion qui n'évolue pas de la même façon avec la température.

2.4.4 Equivalence temps/température

Le comportement mécanique est caractérisé par des essais de traction uniaxiale et des essais de fatigue réalisés pour un niveau de chargement correspondant à une déformation locale ε_{\max} de 100% ($f_r = 2\text{ Hz}$, $R_\varepsilon = 0$). La figure 2.36a présente l'évolution de la durée de vie en fatigue en fonction des différentes conditions de vieillissement et la figure 2.36b la courbe maîtresse associée à une température de référence de 75°C générée à partir de ces données. Les différents facteurs multiplicatifs

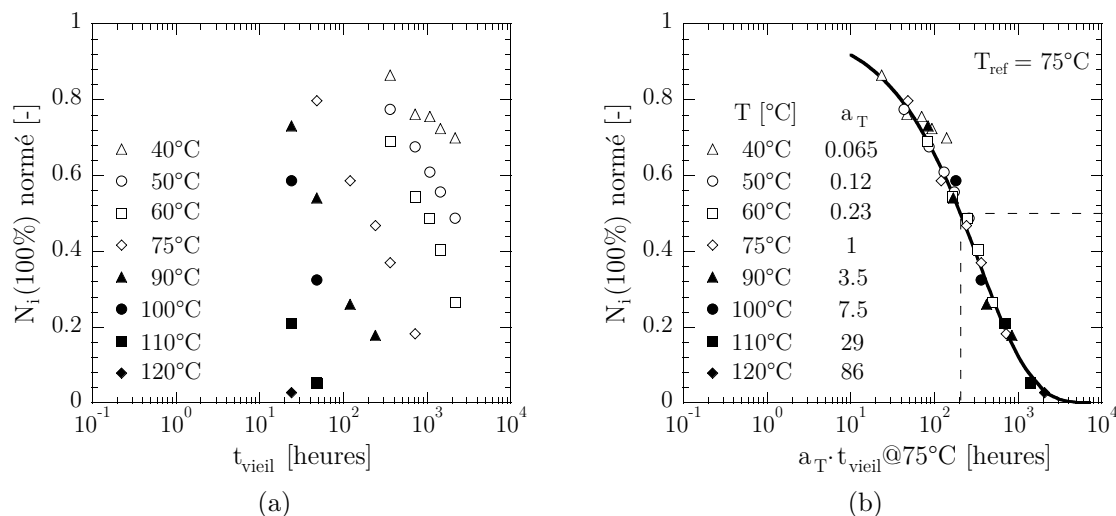


Figure 2.36 – Evolution de la durée de vie à l’amorçage normée, pour une déformation $\varepsilon_{\text{max}} = 100\%$, pour différentes conditions de vieillissement thermique (a) et construction de la courbe courbe maîtresse (b).

a_T ainsi identifiés sont tracés en fonction de l’inverse de la température sur la figure 2.37. Nous remarquons très clairement la présence de 3 régimes différents. Un premier régime, apparaissant entre 40 et 60°C, est défini par une énergie d’activation de 54 kJ/mol. Entre 60 et 100°C, un second régime caractérisé par une énergie d’activation de 90 kJ/mol apparaît. Enfin, un dernier régime apparaissant pour des

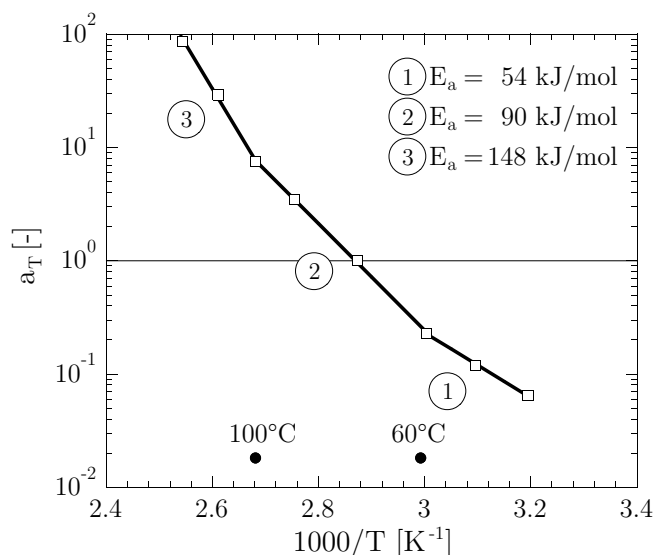


Figure 2.37 – Mise en évidence d’un comportement non arrhézien à partir de l’analyse des durées de vie normées à 100% de déformation.

températures supérieures à 100°C est caractérisé par une énergie d'activation de 148 kJ/mol. Ces changements de régime montrent que l'approche d'Arrhénius est mise en défaut puisque l'énergie d'activation varie suivant la plage de température considérée. Une analyse similaire effectuée sur la déformation nominale et la contrainte nominale à rupture issues du traitement des essais de traction uniaxiale à rupture sur éprouvette H2 donne des résultats similaires comme le montre la figure 2.38, excepté que la première température de transition semble être 50°C. Les valeurs des énergies

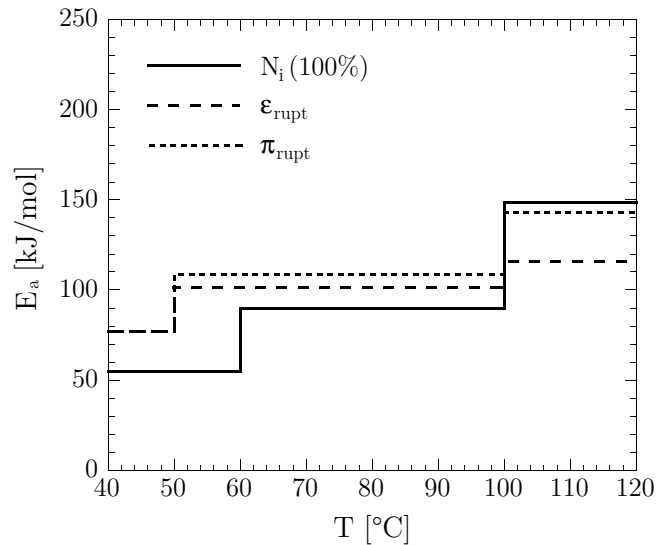


Figure 2.38 – Mise en évidence d'un comportement non arrhénien et évaluation des différentes énergies d'activation pour les différents régimes.

d'activation obtenues étant du même ordre de grandeur et les tendances identiques, on en déduit qu'il n'y a pas d'effet spécifique lié à la géométrie des éprouvettes. Etant donné les différences significatives de volume entre les éprouvettes AE2 et H2, et le fait que la dégradation est pilotée par un mécanisme de diffusion/consommation, on aurait en effet pu imaginer obtenir des énergies d'activation sensiblement différentes. Cependant, comme les grandeurs mesurées sont caractéristiques des valeurs en peau (en particulier pour la fatigue), les résultats sont comparables. Il est intéressant de noter que dans le cas de la déformation et de la contrainte à rupture, on observe très nettement une période d'induction à 40°C (figure 2.39) que l'on n'observe pas dans le cas du nombre de cycles à initiation. Le présence d'un effet peau, lié au processus de mise en œuvre, sur les éprouvettes de fatigue pourrait expliquer ces différences⁹. En effet, comme nous le verrons dans le paragraphe 3.3.2 page 120, l'analyse de la répartition des populations de défauts met en évidence la présence d'une peau d'environ 200 μm d'épaisseur. Celle-ci pourrait représenter une zone plus sensible aux réactions de dégradation, et ainsi expliquer l'absence d'une période d'induction

⁹On rappelle que les éprouvettes de traction sont découpées dans des plaques obtenues par calandrage, tandis que les éprouvettes de fatigue sont obtenues par moulage par injection.

sur ces éprouvettes. Ceci représente bien évidemment une hypothèse et reste une perspective à moyen terme.

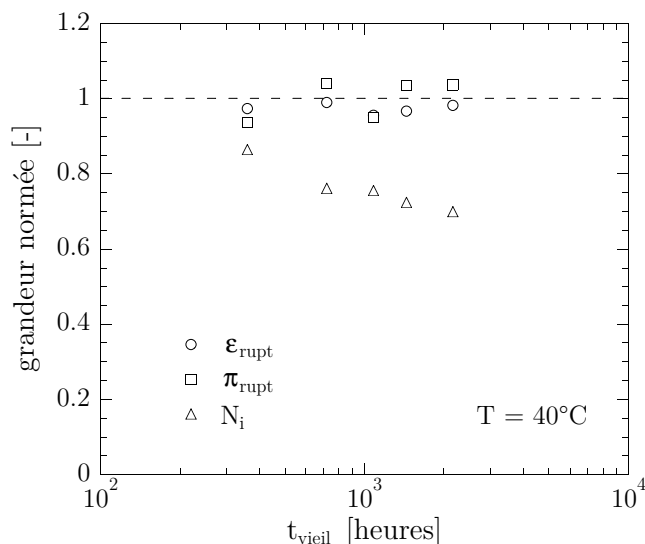


Figure 2.39 – Mise en évidence d’une période d’induction.

Ces résultats montrent qu’il est bien évidemment très dangereux d’effectuer des essais de vieillissement accéléré où les températures de vieillissement sont sensiblement supérieures aux températures d’utilisation. En effet, les extrapolations effectuées peuvent prédire des tenues au vieillissement exagérément bonnes. Ainsi, si l’on reprend les résultats de la figure 2.37 et que l’on effectue les extrapolations classiques pour évaluer le facteur multiplicatif a_T associé à une température de 20°C (figure 2.40), on constate que leurs valeurs diffèrent sensiblement suivant la gamme de température ayant servi à l’identification (cf. tableau 2.7). Pour illustrer ceci en utilisant une grandeur plus « parlante », intéressons nous à la durée de vieillissement nécessaire pour observer une perte de 50% de la propriété mécanique suivie, notée $t_{50\%}$. Dans le cas des résultats présentés sur la figure 2.36b, ce temps est de 200 h pour une température de 75°C. En nous appuyant sur cette durée et sur les facteurs

gammes de températures	a_T	$t_{50\%}$ [années]
40-60°C	$1.53 \cdot 10^{-2}$	1.5
60-100°C	$2.81 \cdot 10^{-3}$	8
100-120°C	$1.59 \cdot 10^{-5}$	1435

Tableau 2.7 – Facteurs multiplicatifs associés à une température de 20°C obtenus par extrapolation des droites d’Arrhénius pour les différentes gammes de températures.

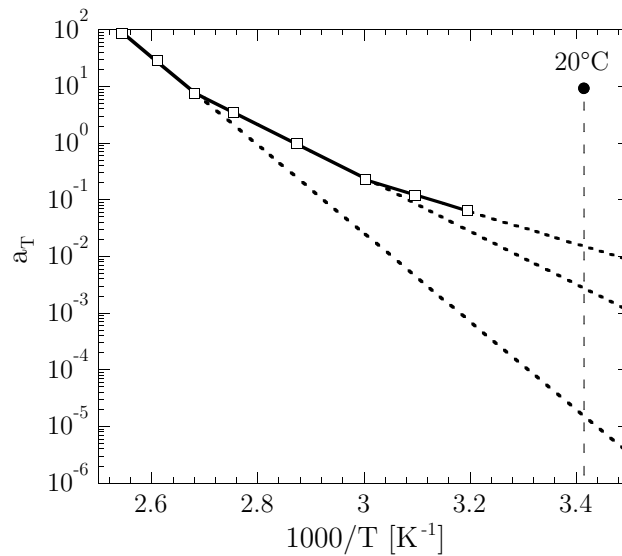


Figure 2.40 – Extrapolations du diagramme d’Arrhénius permettant d’obtenir le facteur multiplicatif associé à une température de 20°C.

multiplicatifs identifiés précédemment, il devient possible de calculer le temps $t_{50\%}$ pour une température de 20°C. Les résultats, indiqués dans le tableau 2.7, varient de 1.5 ans à 1435 ans suivant la gamme de températures utilisée pour l’extrapolation du facteur a_T . Ce résultat montre, une fois de plus, qu’il est très dangereux d’effectuer un vieillissement caractérisé par des niveaux de température sensiblement différents des niveaux atteints durant l’utilisation réelle des pièces, car les prévisions s’appuyant sur l’approche d’Arrhénius peuvent donner des résultats exagérément optimistes.

2.4.5 Investigation des mécanismes de dégradation

L’analyse basée sur la méthode d’Arrhénius proposée dans le paragraphe précédent à mis en évidence un comportement non arrhénien et la présence de 3 régimes différents. Ce résultat pouvant sembler étrange pour de l’oxydation (la littérature observe le plus souvent des comportements arrhéliens), nous avons réalisé des spectres infrarouges en mode ATR sur la surface des plaques de 2 mm afin d’analyser les mécanismes de dégradation et de tenter de mettre en avant la présence, ou non, de trois régimes différents suivant les niveaux de température étudiés. Notons que les différents spectres présentés par la suite ne sont pas quantitatifs car ils ne sont pas normés par rapport à une bande stable¹⁰. D’une manière générale, les différentes mesures effectuées montrent que les mécanismes de dégradations sont plus complexes que les mécanismes couramment mis en avant dans la littérature (et rappelés succinctement dans l’état de l’art proposé en début de section) et que les

¹⁰La détermination et l’utilisation d’une bande stable pour normer les spectres et donc permettre une analyse quantitative nécessite la connaissance des différents mécanismes de dégradation, ce qui n’est pas le cas ici.

spectres sont difficiles à analyser en raison de la présence de nombreux additifs dans le matériau. Les différents points clés que l'on peut retenir, illustrés sur la figure 2.41, sont les suivants :

- à 40°C , la période d'induction due à la présence d'antioxydants n'est pas terminée après 90 jours de vieillissement et nous n'observons pas, ou très peu, d'oxydation du matériau. Ce résultat est cohérent avec ceux issus des essais de traction à rupture qui ont révélé pour cette température peu de modifications sur la courbe de traction et sur les propriétés ultimes. La figure 2.39 illustre ce propos à partir des propriétés ultimes ;
- entre 50°C et 90°C , on observe une oxydation du matériau se traduisant par une forte augmentation des hydroxyles visibles à 3450 cm^{-1} ainsi que l'apparition de produits d'oxydation visibles à 1740 cm^{-1} . On note également l'apparition de bandes à 1245 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} et la modification d'une bande à 1446 cm^{-1} que l'on pourrait attribuer aux antioxydants dégradés (Polovková *et al.*, 2006). Notons que l'interprétation de la zone située à 1660 cm^{-1} attribuée à la double liaison C=C est rendue difficile par l'apparition de la bande à 1598 cm^{-1} . L'oxydation du matériau intervient après une période d'induction d'autant plus grande que la température est faible. Par exemple, à 50°C , elle est située entre 15 et 30 jours, tandis qu'elle est inférieure à 15 jours pour une température de 60°C (soit le premier point de mesure) et 1 jour à 90°C ;
- au dessus de 90°C , l'oxydation du matériau est très nette. En plus de l'apparition des bandes caractéristiques à 3450 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} , on note l'augmentation de la bande à 1095 cm^{-1} qui pourrait être liée à l'interaction entre la matrice de caoutchouc naturel et le noir de carbone (Kumar *et al.*, 2004).

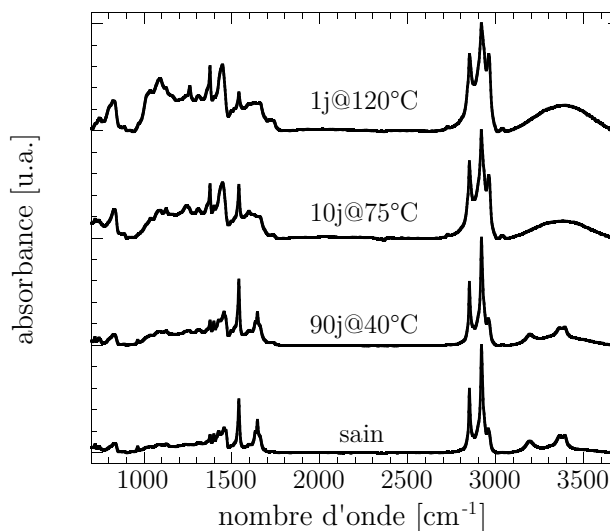


Figure 2.41 – Mise en évidence de différents régimes de dégradation par spectroscopie infrarouge.

Cette analyse physico-chimique rapide montre que les mécanismes de dégradation sont plus complexes que ceux attendus et a montré que les différents régimes observés par l'analyse d'Arrhénius sont clairement reliés à une modification des mécanismes de dégradation.

2.4.6 Bielle de reprise de couple

Trelleborg Automotive nous a donné l'opportunité de disposer de plusieurs biellettes de reprise de couple après usage en clientèle dans un pays chaud (figure 2.42). Ces biellettes sont par conséquent représentatives des conditions de vie réelles de

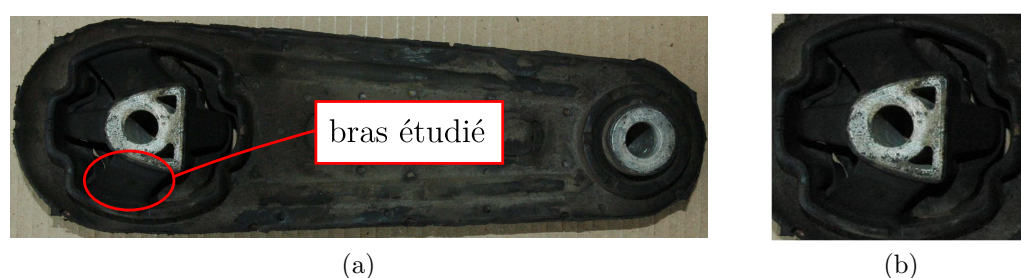


Figure 2.42 – Bielle de reprise de couple après usage en clientèle (a) et agrandissement de la partie étudiée (b).

pièces. La formulation est différente de celle étudiée en vieillissement accéléré (et n'est pas communiquée pour des raisons de confidentialité), mais la comparaison des résultats semble rester tout à fait cohérente. Nous proposons d'évaluer la sévérité du vieillissement en analysant un bras (figure 2.42) d'une bielle représentative du lot de pièces (en termes de durée de circulation et de kilométrage).

Une analyse des mécanismes de dégradations réalisée par spectroscopie infrarouge en mode ATR permet de noter une augmentation très nette des hydroxyles (situés à 3450 cm^{-1}) et des cétones (situés à 1740 cm^{-1}), témoins d'une oxydation du matériau. De plus, la modification de la bande à 1598 cm^{-1} et le fait que la bande située à 1095 cm^{-1} n'apparaisse pas, laisse penser que les processus de dégradation observés sur la bielle sont semblables à ceux constatés en vieillissement accéléré pour des températures comprises entre 50°C et 90°C .

Le profil de micro-dureté obtenu dans l'épaisseur du bras est présenté sur la figure 2.43. On remarque tout d'abord que le profil obtenu est symétrique et que le coeur (profondeur comprise entre 7500 et $22500\ \mu\text{m}$, soit une profondeur relative comprise entre 0.2 et 0.8) n'est pas ou peu affecté par le vieillissement. On retrouve le plateau déjà observé en vieillissement accéléré pour les conditions de vieillissement intermédiaires (à 60°C et 90°C) nous indiquant que les niveaux de température sont du même ordre de grandeur que ceux utilisés en vieillissement accéléré. Enfin, la zone

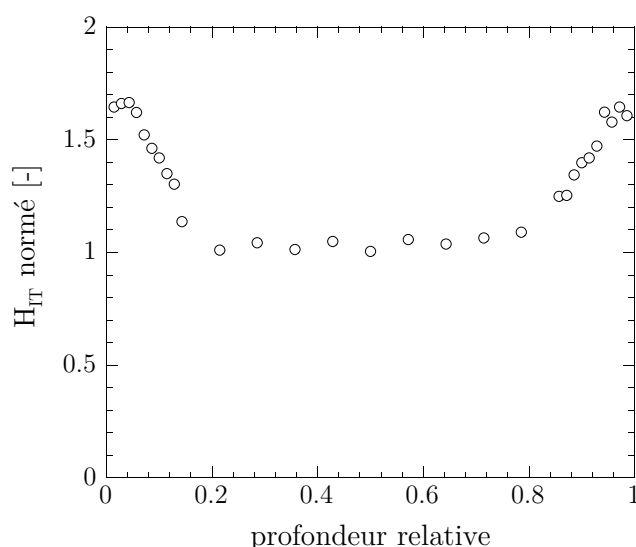


Figure 2.43 – Profil de micro-dureté obtenu sur la biellette de reprise de couple vieillie en service. L'épaisseur totale de la zone testée est de 35 mm.

de transition (entre le plateau vieilli et non vieilli) se situe à $2500 \mu\text{m}$ de profondeur (soit une profondeur relative d'environ 0.07), ce qui est similaire aux niveaux atteints sur les éprouvettes AE2 vieilles de manière accélérée (pour les températures de 60°C et 90°C).

La comparaison entre ces mesures et les résultats provenant de l'analyse des essais de vieillissement accéléré suivant une approche de type Arrhénius est complexe à mettre en œuvre sachant que les conditions de service de la biellette sont très dures à évaluer objectivement. Toutefois, si l'on s'appuie sur les niveaux de dureté atteints en peau (soit une dureté H_{IT} normée d'environ 1.7), il semblerait que le niveau de dégradation soit équivalent à celui atteint après 90 jours à une température de 60°C (figure 2.35 page 77), ce qui semble cohérent avec le kilométrage du véhicule, la durée de circulation et les mesures physiques. On peut donc en conclure que les observations effectuées sur les éprouvettes AE2 sont représentatives des conditions réelles d'utilisation, ce qui permet de valider à la fois le vieillissement opéré et la géométrie des éprouvettes utilisée.

2.4.7 Bilan

Dans cette section, nous avons présenté les résultats relatifs au vieillissement accéléré en température à l'air d'un caoutchouc naturel représentatif de la gamme des matériaux utilisée dans l'industrie antivibratoire automobile. Bien que le sujet soit couramment abordé dans la littérature, les résultats présentés ont montré que les phénomènes classiquement mis en avant n'apparaissent pas, ou n'étaient pas aussi marqués, pour notre matériau. Ceci vient simplement du fait que l'on travaille

sur un matériau industriel, *i.e.* formulé, comprenant de nombreux additifs qui complexifient grandement l'analyse des résultats et la compréhension des mécanismes de dégradation. Ainsi, nous avons pu mettre en avant un comportement non-arrhénien et la présence de trois régimes distincts de dégradation. Les températures de transition déduites des indicateurs mécaniques sont globalement bien corrélées avec l'analyse des mécanismes de dégradation, ce qui montre que les grandeurs macroscopiques suivies sont représentatives de la physico-chimie.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une approche classique d'étude du vieillissement des élastomères que nous avons illustrée par deux cas représentatifs des applications développées par les industriels partenaires du projet : le vieillissement marin d'un polychloroprène et le vieillissement thermique d'un caoutchouc naturel. Pour ces deux études distinctes, nous avons appliqué une même démarche d'étude fondée sur une analyse multi-échelles du problème en nous focalisant sur la description des mécanismes de dégradation et sur une analyse des essais de caractérisation mécanique classiques. Une première étape consiste en la définition de protocoles de vieillissement accéléré pertinents et représentatifs des conditions de service. Cette étape constitue un point crucial conditionnant la qualité de la base de données générée (et des analyses qui en découlent). Sur la base de ces protocoles, nous avons ensuite caractérisé les matériaux à différentes échelles :

- l'échelle macromoléculaire afin d'identifier les mécanismes de dégradation et valider le vieillissement accéléré opéré ;
- l'échelle microscopique par l'intermédiaire de la micro-dureté pour quantifier, grâce à une grandeur mécanique, les gradients de propriétés induits par le vieillissement. Ce point est d'ailleurs capital pour notre étude puisque nous avons montré que les résultats de cet essai étaient bien corrélés à des indicateurs physico-chimiques représentatifs des mécanismes de dégradation ;
- l'échelle macroscopique où nous avons caractérisé les effets du vieillissement à partir d'essais standards de caractérisation qui ne tiennent pas compte des gradients de propriétés. L'analyse des résultats et l'application de la méthode d'Arrhénius nous ont permis d'extrapoler les observations aux conditions d'utilisation pour le polychloroprène et en nous basant sur une grandeur cinématique, ce qui est un point capital quant à l'utilisation industrielle des résultats.

La confrontation des résultats à des mesures effectuées sur des structures industrielles vieilles en service constitue un véritable point fort qui nous a permis de mettre en avant les limites de l'approche arrhénienne et d'illustrer les difficultés rencontrées (liées aux gradients de propriétés principalement) lorsque l'on souhaite comparer des résultats issus d'une campagne de vieillissement accéléré à des résultats provenant de structures industrielles. Les différents résultats présentés ont également montré la difficulté d'interprétation liée à la complexité des formulations des matériaux

étudiés. Cette complexité nous a par ailleurs empêché de proposer des modèles cinétiques représentatifs des mécanismes de dégradation, ce qui est bien évidemment handicapant pour la suite de cette étude (cf. figure de synthèse 1.25 page 32) et nous obligera dans le chapitre 4 à exploiter des modèles de la littérature. Enfin, il est important de souligner que l'étude du vieillissement est un problème coûteux en temps puisqu'aux durées déjà importantes de vieillissement s'ajoutent des durées de caractérisation conséquentes, en particulier pour la fatigue. Cette contrainte nous amène naturellement au chapitre suivant où nous développons une méthode permettant de réduire de manière significative les durées de caractérisation des propriétés en fatigue.

Détermination rapide des propriétés à la fatigue des élastomères

Les défauts ne doivent surtout pas être cachés !

André Pineau lors des 29^{es} Journées de Printemps
de la commission fatigue de la SF2M

Dans ce chapitre, nous présentons la méthodologie mise en place pour caractériser rapidement les propriétés en fatigue des élastomères. Un état de l'art succinct sur l'étude de la fatigue des élastomères ainsi qu'une méthode de détermination rapide du comportement issue du monde des matériaux métalliques sont proposés dans un premier temps afin de situer l'approche qui sera développée par la suite. Nous proposons ensuite une méthodologie de suivi de la température prenant en compte les spécificités des matériaux élastomères et permettant une dissociation entre l'élévation moyenne de la température (dissipation intrinsèque) et les oscillations de cette température durant un cycle autour de cette valeur moyenne (couplages thermomécaniques). La qualité des mesures ainsi effectuées est illustrée pour différentes caractérisations thermomécaniques fines. Nous définissons ensuite un essai d'auto-échauffement et proposons un dépouillement empirique permettant de relier les variations de température à une information sur les propriétés en fatigue. Une exploration des limites de ce protocole est ensuite réalisée. Dans une seconde partie, nous utilisons la micro-tomographie aux rayons X pour caractériser les mécanismes d'endommagement en fatigue et proposer une description statistique des populations de défauts. Enfin, nous présentons un critère de fin de vie énergétique pour la fatigue des élastomères exploitant les résultats issus des analyses thermiques et micro-tomographiques que nous validons pour le polychloroprène.

3.1 Etat de l'art

La fatigue des élastomères est un problème relativement récent qui date de la seconde guerre mondiale avec l'utilisation intensive des élastomères dans les pièces mécaniques (Bathias et Bailon, 1997). Son étude est abordée de la même façon que pour les matériaux métalliques : l'amorçage des fissures est distingué de la propagation des fissures. Il ne faut pour autant pas oublier que les mécanismes d'endommagement sont différents. Dans cette section, nous proposons une tentative d'état de l'art en développant plus particulièrement les méthodes classiques permettant le calcul de la durée de vie d'une pièce, en s'attachant à faire une distinction entre les approches en propagation et en amorçage. Nous poursuivons ensuite cet état de l'art par une description rapide des mécanismes physiques d'endommagement en fatigue. Enfin, nous présentons les méthodes développées pour les matériaux métalliques permettant une estimation rapide des propriétés en fatigue et terminons par une synthèse visant à situer notre approche par rapport à cet état de l'art.

3.1.1 Approches classiques en fatigue des élastomères

3.1.1.1 Approche en propagation de fissures

L'approche en propagation suppose l'existence d'une fissure dans la structure et fait appel aux concepts de la Mécanique de la Rupture pour identifier la cinétique de propagation de cette fissure. L'utilisation de cette approche s'appuie sur la notion de taux de restitution d'énergie introduite par Griffith (1920). L'auteur propose un critère de propagation brutale de fissure dans un solide élastique fragile à partir d'un bilan énergétique reliant l'énergie élastique emmagasinée dans le solide et l'énergie de surface créée par l'avancée de la fissure. Rivlin et Thomas (1953) ont étendu le critère de Griffith au déchirement des élastomères en introduisant le paramètre énergétique T_d , appelé énergie de déchirement :

$$T_d = -\frac{dU}{dA} \quad (3.1)$$

où dU représente l'énergie nécessaire pour créer de nouvelles surfaces dA dans le matériau. La signification physique de cette énergie reste inchangée par rapport à la grandeur introduite par Griffith. Rivlin et Thomas (1953) ont par ailleurs montré qu'une fissure ne se propageait que lorsque l'énergie de déchirement atteignait une valeur critique T_c indépendante de la géométrie de l'éprouvette et du chargement mécanique pouvant ainsi être considérée comme une caractéristique intrinsèque du matériau.

a) Régimes de propagation

Thomas (1958) a proposé d'étendre le concept d'énergie de déchirement aux chargements cycliques en considérant que la vitesse de propagation de la fissure

da/dN est régie par le maximum d'énergie de déchirement atteint au cours d'un cycle de chargement. En traction répétée, Lake et Lindley (1965) ont mis en évidence quatre zones distinctes de propagation (cf. figure 3.1). Un premier régime (noté

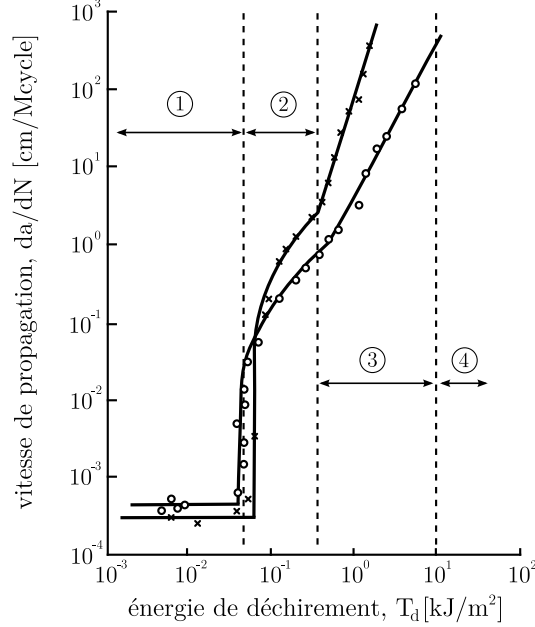


Figure 3.1 – Vitesse de fissuration en fonction de l'énergie de déchirement pour un NR non chargé (o) et un SBR non chargé (x). D'après Lake et Lindley (1965) et tiré de Mars (2001).

régime 1 sur la figure 3.1), associé à une énergie de déchirement inférieure à une valeur seuil T_d^0 , correspond à une vitesse de croissance très faible reliée à des attaques chimiques (action de l'ozone principalement) :

$$\text{Régime 1 : } \frac{da}{dN} = c^{ste} \quad (3.2)$$

Un second régime correspond à des valeurs $T_d^0 \leq T_d < T_t$, pour lesquelles on constate une dépendance linéaire de la vitesse de propagation à l'énergie de déchirement :

$$\text{Régime 2 : } \frac{da}{dN} = A(T_d - T_d^0) + c^{ste} \quad (3.3)$$

Le troisième régime est associé à $T_t \leq T_d < T_c$. On constate que la vitesse de propagation dépend de T_d sous la forme d'une loi puissance :

$$\text{Régime 3 : } \frac{da}{dN} = BT_d^\beta \quad (3.4)$$

Enfin, le quatrième régime correspond aux très fortes valeurs de T_d , c.-à-d. supérieure à l'énergie de déchirement critique T_c . Dans ce régime la propagation est brutale :

$$\text{Régime 4 : } \frac{da}{dN} = \infty \quad (3.5)$$

Gent *et al.* (1964) montrent que les coefficients B et β associés au régime 3 sont indépendants de la géométrie de l'éprouvette, ce qui conduit à les considérer comme des paramètres matériaux.

Le rapport de charge a bien évidemment une influence sur les cinétiques de propagation de fissure comme en témoignent les résultats présentés sur la figure 3.2. Pour prendre en compte cet effet, il suffit de modifier légèrement les lois de

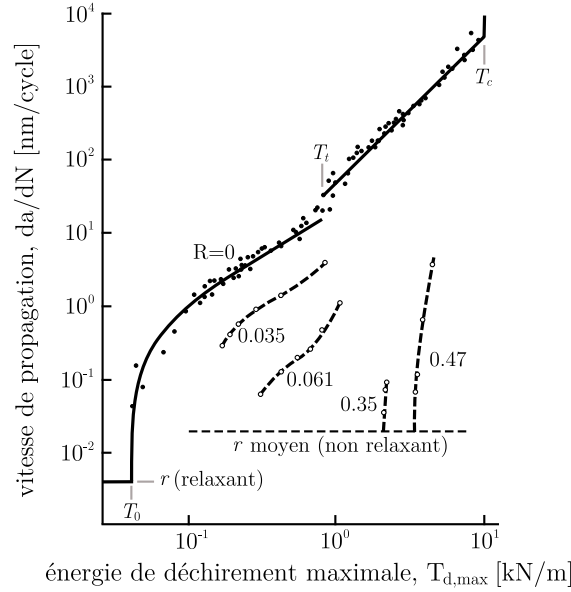


Figure 3.2 – Influence du rapport de charge sur les cinétiques de propagation. Les résultats ont été obtenus par Lindley (1973) sur un caoutchouc naturel non chargé.

propagation précédentes en définissant une énergie de déchirement effective ΔT_d qui remplace l'énergie de déchirement maximale. Par exemple, Charrier *et al.* (2003) proposent de considérer :

$$\Delta T_d = T_{d,\max} - \max(T_{d,\min}, 0) \quad (3.6)$$

et de modifier la loi de propagation associée au régime 3 comme suit :

$$\frac{da}{dN} = f\left(\frac{T_{d,\min}}{T_{d,\max}}\right) \cdot B \cdot \Delta T_d^\beta \quad (3.7)$$

où la fonction f est introduite dans le cas des matériaux cristallisables pour prendre en compte le renforcement lié à la cristallisation sous contraintes qui apparaît à rapport de charge positif et est défini par :

$$f\left(\frac{T_{d,\min}}{T_{d,\max}}\right) = \begin{cases} \exp\left(\alpha \cdot \frac{T_{d,\min}}{T_{d,\max}}\right) & \text{si } \frac{T_{d,\min}}{T_{d,\max}} \geq 0 \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.8)$$

b) Calcul de la durée de vie

La durée de vie d'une structure est définie comme le nombre de cycles N_f nécessaire pour qu'une fissure passe de sa taille initiale a_0 à sa taille critique a_f . Elle s'obtient simplement par intégration de la loi de propagation :

$$N_f = \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{dN} \quad (3.9)$$

où la vitesse de propagation dépend de l'énergie de déchirement effective, elle-même fonction du chargement mécanique appliqué. Hormis quelques cas d'école, il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, de relier ΔT_d au chargement. Le recours à des simulations numériques, avec les contraintes associées (problèmes de remaillage, de temps de calcul, de localisation et d'orientation de la fissure, etc.), se révèle indispensable. Enfin, mentionnons que la détermination expérimentale de la taille du défaut initial a_0 est un problème délicat qui conditionne fortement les résultats (Charrier *et al.*, 2003).

3.1.1.2 Approche en amorçage de fissures

L'approche par amorçage de fissures suppose une structure initiale sans défauts et s'attache à déterminer le nombre de cycles conduisant à l'apparition d'un défaut macroscopique d'une taille critique. L'analyse des résultats aboutit généralement à la construction d'une courbe d'endurance¹, reliant une grandeur prédictive vis-à-vis de la fatigue et issue de la Mécanique des Milieux Continus, à la durée de vie de la structure. La définition de cette durée de vie constitue à elle seule une difficulté majeure, puisque toute la pertinence de l'approche repose sur le choix d'un critère de fin de vie. C'est pourquoi nous commençons par détailler succinctement les critères les plus couramment rencontrés dans la littérature.

a) Critères expérimentaux d'amorçage

Déterminer un critère de fin de vie revient à identifier l'instant où la pièce étudiée perd sa fonctionnalité et est jugée défaillante. D'un point de vue dimensionnement, ce critère est fondamental puisqu'il permet de définir une durée de vie résiduelle. Ce choix doit être représentatif des mécanismes physiques d'endommagement en fatigue, être facilement utilisable et robuste, *i.e.* applicable à différentes géométries d'éprouvettes et conditions de chargement. On rencontre trois approches différentes dans la littérature :

¹Egalement appelée abusivement courbe de Wöhler dans la littérature par analogie avec les matériaux métalliques. Il convient pourtant de rappeler qu'originellement cette courbe relie une contrainte au nombre de cycles. Comme nous le verrons par la suite, la courbe d'endurance des élastomères dépend de la grandeur prédictive retenue qui n'est pas nécessairement une grandeur basée sur une contrainte. On ne peut donc pas, en toute rigueur, systématiquement parler de courbe de Wöhler pour les élastomères.

Rupture de la pièce Ce critère, le premier à avoir été utilisé notamment par Cadwell *et al.* (1940) et Roberts et Benzies (1977), semble finalement le plus naturel et le plus facile à mettre en oeuvre mais s'avère discutable vis-à-vis des applications industrielles et présente l'inconvénient de rallonger inutilement la durée des essais. C'est pourquoi, il n'est plus rencontré dans les publications récentes, à l'exception de Kim *et al.* (2004).

Détection optique d'une fissure Cette approche est fondée sur la détection d'une fissure de fatigue en surface de l'éprouvette. La fin de vie est atteinte lorsque cette fissure atteint une taille critique. Choisir une valeur critique pertinente est un problème complexe et difficile à justifier de manière objective. Les valeurs couramment rencontrées dans la littérature sont généralement comprises entre 1 mm et 3 mm (Robisson, 2000; Saintier, 2001; Ostoja-Kuczynski, 2005; Bennani, 2006; Luo *et al.*, 2009).

Evolution critique d'un paramètre macroscopique Ce critère se base sur l'évolution d'une grandeur macroscopique, généralement l'effort (si l'essai est piloté en déplacement) ou la raideur sécante. La fin de vie se définit comme l'instant où cette évolution atteint une valeur seuil critique. Il s'agit du nombre de cycles conduisant, par exemple, à :

- une décroissance significative (l'adoucissement mis à part sur les premiers cycles) de l'effort maximal (Lu, 1991) ;
- une chute de l'effort maximal de 15% par rapport à la valeur du 128^e cycle (Mars, 2001) ;
- une chute de l'effort maximal de 20% par rapport à la valeur du 1^{er} cycle (Li *et al.*, 2009) ;
- une vitesse d'évolution significative de la raideur de l'éprouvette (Ostoja Kuczynski *et al.*, 2003)

D'autres critères existent, et pour la plupart, peu de justifications objectives sont fournies par les auteurs.

Finalement, quelle que soit l'approche retenue, il faut garder à l'esprit que la méthode de détermination de l'amorçage est intrinsèquement subjective. Enfin, remarquons que le choix du critère de fin de vie est fortement conditionné par la géométrie de l'éprouvette utilisée pour la caractérisation.

b) Géométries d'éprouvettes

Il n'existe aucune norme internationale faisant référence à une géométrie standardisée d'éprouvettes pour l'étude de l'amorçage de fissures de fatigue dans les matériaux élastomères. On rencontre beaucoup de géométries différentes dans la littérature que l'on peut toutefois classer en trois catégories distinctes :

1. les éprouvettes lanières qui sont utilisées exclusivement pour des chargements de type traction répétée ou traction/traction (figure 3.3-a tirée de la thèse de Mars (2001)) ;

2. les éprouvettes axisymétriques à fort rayon d'entaille majoritairement utilisées pour des sollicitations de traction/compression (figure 3.3-b tirée de la thèse de Robisson (2000)) ;
3. les éprouvettes axisymétriques à faible rayon d'entaille particulièrement adaptées pour les sollicitations multiaxiales combinées de traction, compression et torsion (figure 3.3-c tirée de la thèse de Saintier (2001)).

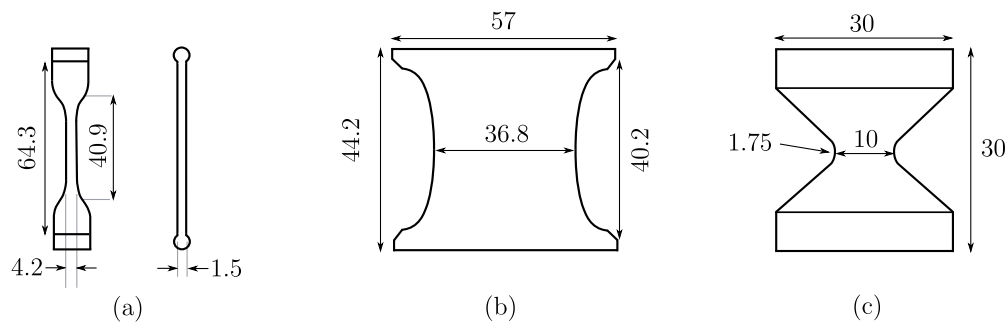


Figure 3.3 – Familles d'éprouvettes de caractérisation de l'amorçage de fissures de fatigue. Les dimensions sont données en mm.

A ces géométries classiques s'ajoutent quelques éprouvettes moins conventionnelles utilisées pour étudier certains aspects spécifiques comme l'effet des fortes pressions hydrostatiques par exemple (Legorju-jago et Bathias, 2002).

c) Grandeurs prédictives

L'approche en amorçage de fissures conduit à l'établissement d'une courbe reliant une grandeur prédictive vis-à-vis de la fatigue au nombre de cycles à initiation identifié expérimentalement à partir d'un des critères de fin de vie évoqué précédemment. Si le choix de cette grandeur ne pose pas réellement de problèmes pour les matériaux métalliques, il en est autrement pour les matériaux élastomères. Comme le rappelle Verron et Andriyana (2008), un « bon » prédicteur doit remplir les conditions suivantes :

- il doit être basé sur des grandeurs de la mécanique des milieux continus plutôt que sur des grandeurs de la mécanique de la rupture de manière à pouvoir disposer d'une distribution spatiale de durée de vie dans une structure sans défauts ;
- sa formulation doit être basée sur les phénomènes physiques mis en jeu ;
- il doit être théoriquement bien formulé ;
- il doit être implantable facilement dans un code de calcul par éléments finis et ne doit pas induire de coûts de calcul supplémentaires importants.

De nombreuses grandeurs ont été utilisées dans la littérature. Le tableau 3.1 recense les grandeurs les plus couramment rencontrées ainsi que quelques références associées. D'autres grandeurs existent, comme les déformations de Green-Lagrange ou encore

les contraintes de Piola-Kirchoff, mais sont utilisées de manière plus rare et ne sont pas mentionnées dans ce manuscrit.

grandeurs	références
ε_{max}	Cadwell <i>et al.</i> (1940), Roberts et Benzies (1977), Li <i>et al.</i> (2009)
σ_{max}	Saintier (2001), Abraham <i>et al.</i> (2005), Bennani (2006)
W	Beatty (1964), Abraham <i>et al.</i> (2005)
ΔW	Lu (1991)
W_c	Mars (2001), Zine (2006)
G	Andriyana (2006)

Tableau 3.1 – Différentes grandeurs prédictives rencontrées dans la littérature (ε_{max} : déformation principale maximale – σ_{max} : contrainte principale maximale – W : densité d'énergie de déformation – ΔW : énergie dissipée par cycle – W_c : densité d'énergie de fissuration – G : contrainte configurationnelle).

d) Influence du rapport de charge

L'influence du rapport de charge sur la tenue en fatigue peut se représenter à partir du diagramme de Haigh (figure 3.4) qui trace les iso-durées de vie dans l'espace $g_{amp} - g_{moy}$, où g représente la grandeur prédictive retenue. On distingue 5 zones

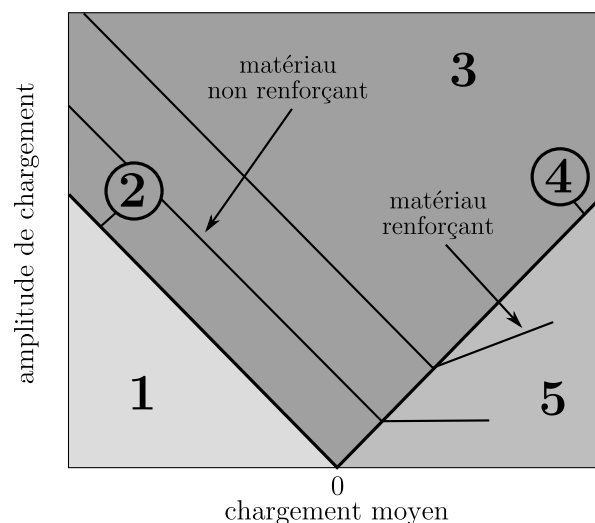


Figure 3.4 – Diagramme de Haigh. D'après Ostojka-Kuczynski (2005).

dans ce diagramme :

- Zone 1. sollicitation de type compression/compression ($R > 0$)
- Zone 2. sollicitation de type compression relaxante ($R = \infty$)
- Zone 3. sollicitation de type traction/compression ($R < 0$)
- Zone 4. sollicitation de type traction relaxante ($R = 0$)
- Zone 5. sollicitation de type traction/traction ($R > 0$)

où R représente le rapport de charge et est défini comme étant le rapport entre la valeur minimale de la grandeur prédictive et sa valeur maximale. Deux types de comportement peuvent être observés sur le diagramme de Haigh, les différences entre les matériaux n'étant visibles que dans la zone 5 de la figure 3.4. On distingue d'une part les matériaux non-renforçants dont les lignes d'iso-durée de vie ont une pente nulle quelle que soit le rapport de charge appliqué et, d'autre part, les matériaux renforçants dont la pente dans la zone 5 est comprise entre 0 (exclu) et 1. Ce phénomène de renforcement est attribué le plus souvent à la cristallisation sous contrainte (Saintier, 2001), bien qu'il ait déjà été observé sur des matériaux qui ne cristallisent pas (Abraham *et al.*, 2005).

e) Calcul de la durée de vie

Le calcul de la durée de vie est le plus souvent effectué sur la base de la grandeur prédictive utilisée. La dépendance entre les deux grandeurs est généralement exprimée sous la forme d'une loi puissance :

$$N_i = Ag^\alpha \quad (3.10)$$

où g représente la grandeur prédictive, N_i le nombre de cycles à initiation, A et α des paramètres matériaux identifiés à partir des courbes d'endurance.

3.1.2 Endommagement en fatigue

L'endommagement en fatigue est un processus complexe résultant de la combinaison d'une dégradation mécanique, chimique et thermique (Legorju-jago et Bathias, 2002). Dans cette partie, nous ne nous focaliserons que sur la dégradation d'origine mécanique². A l'instar des approches utilisées pour le calcul de la durée de vie en fatigue, nous distinguons deux grandes familles de mécanismes : les mécanismes d'initiation et de propagation.

3.1.2.1 Mécanismes d'initiation

Il est communément admis dans la littérature que l'amorçage d'une fissure de fatigue est localisé autour d'une inclusion jouant le rôle de concentrateur de

²Bien qu'il soit très difficile dans la pratique de faire la part des choses puisque les essais de fatigue engendrent un auto-échauffement qui favorise les dégradations thermiques et chimiques. . .

contraintes. La nature de cette inclusion peut être très diverse. Parmi les particules les plus souvent rencontrées, on trouve les charges, le plus souvent sous la forme d'agglomérats, mais également les oxydes de zinc (dans le cas d'une vulcanisation au soufre), voire des particules plus « exotiques » comme de l'or, de l'argent ou du calcium pouvant provenir de la matrice élastomère (dans le cas du caoutchouc naturel uniquement) ou bien du process de mise en œuvre. On distingue trois modes d'endommagement (Saintier, 2001) :

1. la rupture brutale de l'inclusion dont la normale au plan de fissuration est orientée dans la direction de sollicitation ;
2. une décohésion entre l'inclusion et la matrice élastomère conduisant à l'apparition de cavités polaires ;
3. la rupture de la matrice au voisinage d'une inclusion.

Quelques exemples d'inclusion conduisant à l'apparition d'une fissure de fatigue sont proposés sur la figure 3.5. La taille du défaut critique au delà duquel on initie une fissure de fatigue est généralement comprise entre $10\ \mu\text{m}$ et $100\ \mu\text{m}$ (Gent et Pulford, 1984; Choi et Roland, 1996). Par ailleurs, il est intéressant de noter que cette initiation peut se produire dès le premier cycle de chargement (Le Cam, 2005).

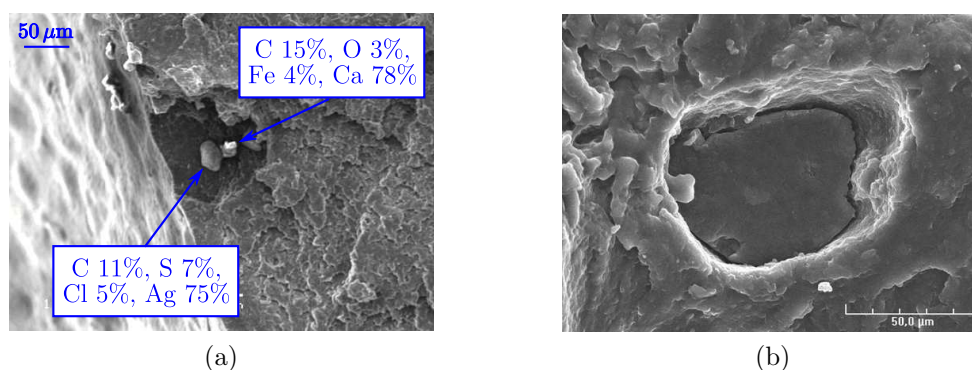


Figure 3.5 – Inclusions à l'origine d'une fissure de fatigue : (a) particules « exotiques », (b) rupture d'un agglomérat de noir de carbone.

3.1.2.2 Mécanismes de propagation

L'analyse des mécanismes de propagation de fissures de fatigue dans les élastomères est un problème relativement récent (Gent et Pulford, 1984; Le Cam, 2005). L'identification de ces mécanismes reste encore une question ouverte. La plupart des auteurs expliquent la propagation de fissure par la présence de cavités derrière le front de fissure qui apparaissent en raison de la singularité géométrique générée par la fissure (Roland et Smith, 1985; Saintier, 2001; Le Cam, 2005). Sous l'action du chargement mécanique cyclique, la membrane séparant le fond de fissure de la cavité rompt, révélant ainsi la cavité (figure 3.6). La micro-fissure se propage ainsi

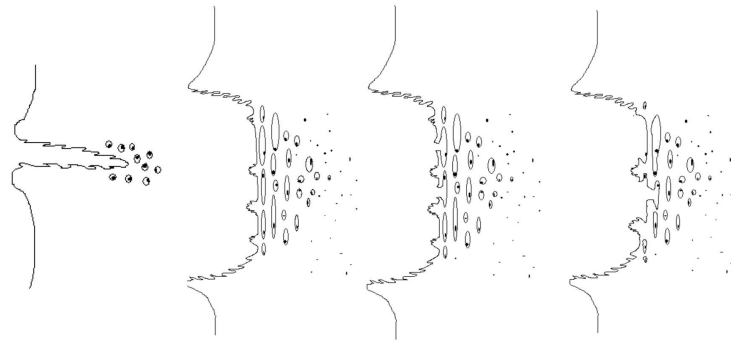


Figure 3.6 – Mécanisme de propagation de fissure proposé par Le Cam (2005).

perpendiculairement à la direction de traction. Dans le cas du caoutchouc naturel, on observe parfois une déviation de la fissure par rapport à la normale à la direction de traction en raison d'une cristallisation sous contrainte qui provoque un renforcement très local du matériau (Bennani, 2006). Enfin, remarquons que ce mécanisme de propagation permet d'expliquer la présence des arrachements de matière sur les faciès de rupture (Gent et Pulford, 1984).

3.1.3 Caractérisation rapide des propriétés en fatigue pour les matériaux métalliques

Depuis plusieurs années, différentes équipes de recherche (Luong, 1992; La Rosa et Risitano, 2000; Liaw *et al.*, 2000; Boulanger *et al.*, 2004; Doudard, 2004; Curà *et al.*, 2005; Munier *et al.*, 2010; Ezanno *et al.*, 2010) ont mis au point des méthodes permettant une estimation rapide de la limite d'endurance des matériaux métalliques basée sur l'observation expérimentale des effets thermiques au cours de chargements cycliques. Ces essais consistent à appliquer à une éprouvette de fatigue une succession de blocs de chargement d'amplitude de contrainte croissante (figure 3.7a). Pour chaque bloc de chargement, on enregistre l'évolution des variations de température (figure 3.7b) :

$$\theta = T - \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (3.11)$$

où T est la température actuelle de l'éprouvette et T_1 (resp. T_2) est la température du mors inférieur (resp. supérieur). On constate que l'élévation de la température moyenne tend à se stabiliser vers une valeur $\bar{\theta}$ fonction de la fréquence de sollicitation et du chargement mécanique appliqué. Il est généralement observé qu'au delà d'un certain niveau de chargement, la température moyenne stabilisée évolue brutalement (figure 3.7c). Ce changement est associé à un dépassement de la limite d'endurance et interprété comme la signature de l'apparition de la microplasticité, *i.e.* de plasticité à une échelle microscopique, qui pilote la fatigue. Une corrélation empirique entre la limite d'endurance moyenne et l'auto-échauffement a été proposée par Moore

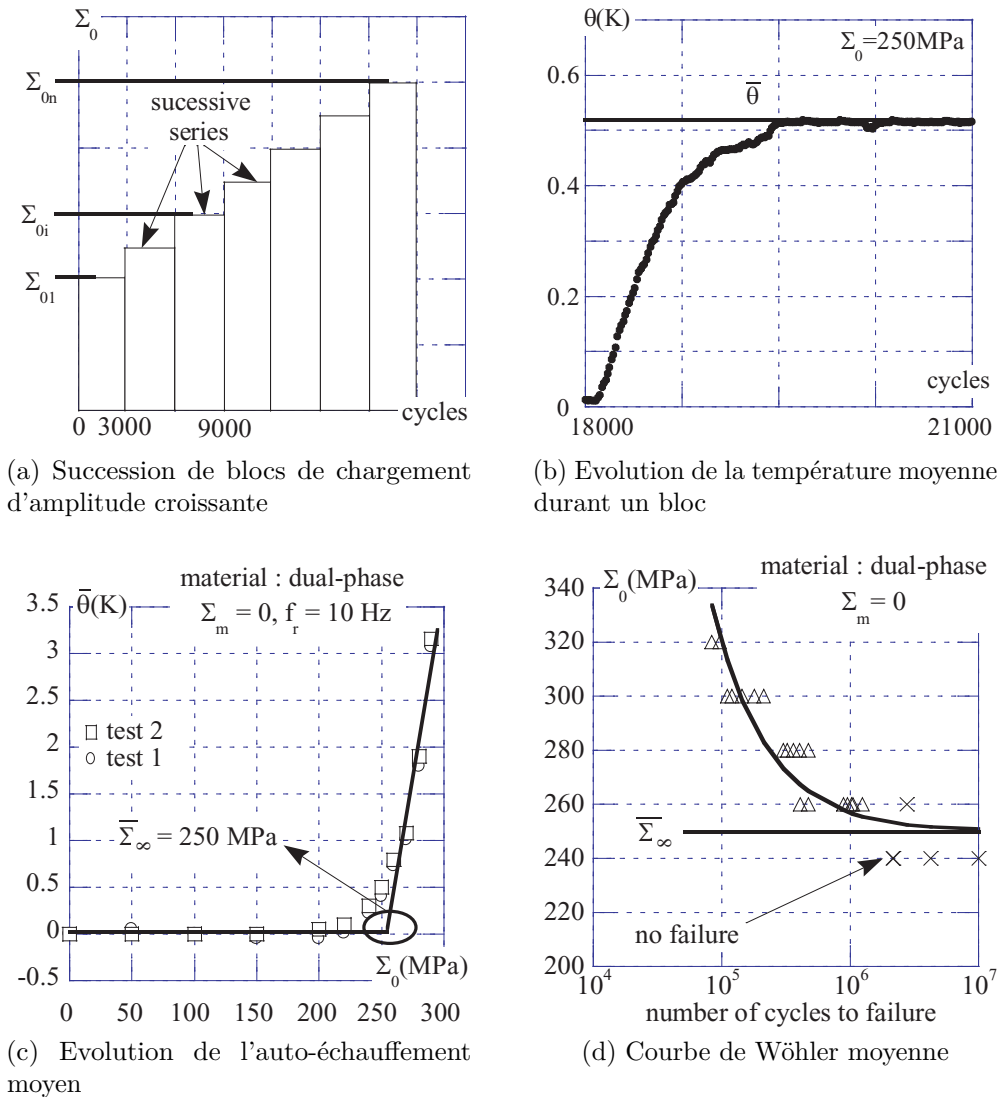


Figure 3.7 – Méthode empirique permettant d'estimer la limite d'endurance moyenne à partir d'essais d'auto-échauffement. Les résultats sont obtenus par Doudard *et al.* (2005) sur un acier dual phase DP60.

et Kommers (1921), Cazaud (1959) ou encore Luong (1992) et est illustrée sur la figure 3.7c. Récemment, Doudard *et al.* (2005) ont développé un modèle probabiliste à deux échelles qui a permis de montrer que l'essai d'auto-échauffement permet non seulement d'obtenir une estimation de la limite d'endurance du matériau, mais également de caractériser la dispersion des résultats de fatigue. En s'appuyant sur un critère de ruine énergétique et en supposant l'existence d'une énergie dissipée critique constante, les auteurs peuvent reconstruire une courbe de Wöhler d'isoprobabilité, *i.e.* associée à une probabilité de rupture donnée, à partir d'une seule éprouvette et en seulement une demi-journée.

3.1.4 Cadre d'interprétation de l'essai d'auto-échauffement

La compréhension d'un essai d'auto-échauffement requiert la résolution de l'équation de la chaleur. Nous présentons dans la suite le cadre thermodynamique classiquement utilisé pour la mise en place de cette équation.

3.1.4.1 Méthode de l'état local

La méthode de l'état local postule que l'état thermodynamique d'un milieu matériel en un point et à un instant donnés est complètement défini par la connaissance des valeurs à cet instant d'un certain nombre de variables, appelées variables d'état, ne dépendant que du point considéré (Lemaitre et Chaboche, 2004). Toute évolution est alors considérée comme une succession d'états d'équilibre. Les variables d'état généralement considérées en mécanique des matériaux sont la température T et une mesure de déformation, par exemple le tenseur de Cauchy Green gauche \mathbf{B} si on adopte une approche eulérienne du problème. A ces variables dites observables (car mesurables par des observations directes) s'ajoutent un certain nombre de variables complémentaires et appelées variables internes, et notées \mathbf{a}_i , qui viennent compléter la description du milieu continu considéré. Le choix de la nature et du nombre de variables internes dépend de la nature du milieu étudié, des phénomènes que l'on souhaite modéliser (plasticité, viscosité, endommagement, etc.) et de l'auteur du modèle.

3.1.4.2 Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique traduit la conservation de l'énergie totale d'un système :

$$\frac{d}{dt}(E + K) = P_{ext} + Q \quad (3.12)$$

où E est l'énergie interne, K l'énergie cinétique, P_{ext} la puissance des efforts extérieurs et Q le taux de chaleur reçue. Le théorème de l'énergie cinétique donne :

$$\frac{dK}{dt} = P_{int} + P_{ext} \quad (3.13)$$

où P_{int} représente la puissance des efforts intérieurs. On peut donc écrire :

$$\frac{dE}{dt} = -P_{int} + Q \quad (3.14)$$

ou encore :

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho e \, d\Omega = \int_{\Omega} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \, d\Omega + \int_{\Omega} (r - \text{div}(\vec{\mathbf{q}})) \, d\Omega \quad (3.15)$$

avec e l'énergie interne massique, r la densité volumique du taux de chaleur reçu par le domaine Ω de la part des sources extérieures et $\vec{\mathbf{q}}$ le vecteur densité surfacique du

taux de chaleur reçu par Ω par conduction (également appelé vecteur courant de chaleur). Cette expression étant vraie quel que soit le domaine Ω , elle implique :

$$\rho \dot{e} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + r - \text{div}(\vec{\mathbf{q}}) \quad (3.16)$$

où \dot{e} représente la dérivée particulaire de e . Dans la suite, nous utiliserons cette forme locale de conservation de l'énergie pour établir l'équation de la chaleur.

3.1.4.3 Second principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique postule que le taux de production d'entropie massique est toujours supérieur ou égal au taux de chaleur reçu divisé par la température. En configuration eulérienne, cela se traduit par l'inégalité :

$$\rho \dot{s} + \text{div}\left(\frac{\vec{\mathbf{q}}}{T}\right) - \frac{r}{T} \geq 0 \quad (3.17)$$

En développant le terme en divergence et en exploitant l'expression locale du premier principe, on a :

$$\rho(T\dot{s} - \dot{e}) + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \vec{\mathbf{q}} \cdot \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} \geq 0 \quad (3.18)$$

En introduisant l'énergie libre massique d'Helmholtz définie par $\Psi = e - Ts$, on obtient l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$-\rho(\dot{\Psi} + s\dot{T}) + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \vec{\mathbf{q}} \cdot \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} \geq 0 \quad (3.19)$$

L'énergie libre dépendant des variables d'états, $\dot{\Psi}$ est donc reliée à T , \mathbf{B} et \mathbf{a}_i :

$$\dot{\Psi} = 2\mathbf{B} \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : \mathbf{D} + \frac{\partial \Psi}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{a}_i} \circ \dot{\mathbf{a}}_i \quad (3.20)$$

où \circ représente la contraction sur le nombre adéquat d'indices en vue de l'obtention d'un scalaire. L'inégalité de Clausius Duhem devient alors :

$$\left(\boldsymbol{\sigma} - 2\rho\mathbf{B} \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}}\right) : \mathbf{D} - \rho \left(s + \frac{\partial \Psi}{\partial T}\right) \dot{T} - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{a}_i} \circ \dot{\mathbf{a}}_i - \vec{\mathbf{q}} \cdot \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} \geq 0 \quad (3.21)$$

Cette inégalité étant vraie pour tout trajet réel, on en déduit les lois d'état suivantes :

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\rho\mathbf{B} \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} \quad (3.22)$$

et

$$s = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (3.23)$$

De plus, on suppose un découplage entre la dissipation intrinsèque Δ_{int} provenant des irréversibilités mécaniques et la dissipation thermique Δ_{th} liée aux échanges de chaleur par conduction :

$$\Delta_{int} = -\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{a}_i} \circ \dot{\mathbf{a}}_i = \mathbf{A}_i \circ \dot{\mathbf{a}}_i \geq 0 \quad (3.24)$$

où \mathbf{A}_i représente la force thermodynamique associée à la variable d'état α_i et

$$\Delta_{th} = -\vec{\mathbf{q}} \cdot \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} \geq 0 \quad (3.25)$$

3.1.4.4 Equation de la chaleur

L'équation de la chaleur se déduit de l'expression locale de la conservation de l'énergie en l'écrivant en fonction du potentiel $\Psi = e - Ts$:

$$\rho \dot{\Psi} + \rho T \dot{s} + \rho \dot{T} s = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} + r - \text{div}(\vec{\mathbf{q}}) \quad (3.26)$$

L'expression de \dot{s} se déduit de l'équation 3.23. Il vient :

$$\rho c \dot{T} + \text{div}(\vec{\mathbf{q}}) = r + \Delta_{int} + 2\rho T \mathbf{B} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{B} \partial T} : \mathbf{D} + \rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{a}_i \partial T} \circ \dot{\mathbf{a}}_i \quad (3.27)$$

où $c = -T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T^2}$ est la chaleur spécifique, le terme $\rho c \dot{T}$ représente le taux d'absorption ou désorption de chaleur et le terme $\text{div}(\vec{\mathbf{q}})$ représente les pertes de chaleur par conduction. Le membre de droite de l'équation 3.27 est le terme source que l'on peut décomposer en plusieurs contributions :

- r qui est lié au rayonnement ;
- Δ_{int} qui représente la dissipation intrinsèque associée aux irréversibilités mécaniques (viscosité, plasticité, endommagement, etc.) qui est homogène à une source de chaleur volumique ;
- $2\rho T \mathbf{B} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{B} \partial T} : \mathbf{D}$ qui représente le terme de couplage thermoélastique ;
- $\rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{a}_i \partial T} \circ \dot{\mathbf{a}}_i$ qui est le terme de couplage thermomécanique associé aux variables internes (couplage viscosité-température ou encore cristallisation-température par exemple).

3.1.5 Synthèse

Comme nous venons de le voir dans cette tentative d'état de l'art, il existe de nombreuses façons de caractériser le comportement en fatigue des élastomères. Pour notre étude, nous avons choisi de retenir les points clés suivants :

- l'approche en initiation semble plus adaptée dans notre cas et la plus pertinente compte tenu des applications visées³ qui sont dimensionnées à l'amorçage et non à la propagation. De plus, on peut facilement mettre en œuvre cette démarche (d'un point de vue industriel) sans induire un surcoût numérique important ;

³Soulignons que dans tous les cas, une approche en propagation nécessite la résolution du problème de l'amorçage afin de connaître la localisation et l'orientation initiale de la fissure.

- les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes diablo à faible section utile, nommée AE2 par la suite, représentées sur la figure 3.8. Ces éprouvettes sont utilisées pour plusieurs raisons :
 - a) la zone d'amorçage est parfaitement maîtrisée et localisée dans la zone de plus faible section ;
 - b) on limite les mécanismes d'endommagement par cavitation en raison des faibles pressions hydrostatiques ;
 - c) le volume étudié est faible (mais représentatif des pièces industrielles) :
 - on pourra analyser toute la zone utile par micro-tomographie ;
 - on limite les gradients de températures coeur/peau ;
 - les niveaux de température atteints restent faibles (le couplage à la température est faible) ;
 - d) le procédé d'obtention est représentatif des pièces industrielles ;
 - e) cette géométrie est parfaitement adaptée à des sollicitations mixtes de type traction/torsion ;
 - f) les champs mécaniques et thermiques sont d'une grande richesse en raison de la géométrie.

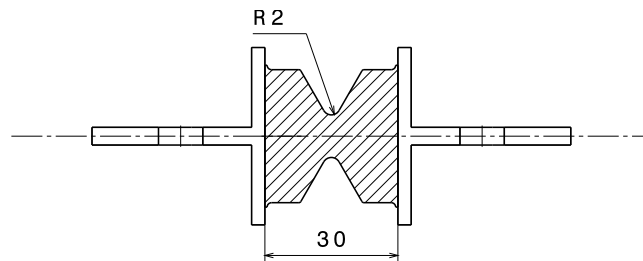


Figure 3.8 – Eprouvette de type AE2. Les grandeurs indiquées sont en mm.

- le critère de fin de vie utilisé est un critère basé sur la vitesse d'évolution de la raideur apparente de l'éprouvette durant l'essai de fatigue (figure 3.9). Ce critère présente l'avantage d'être indépendant du type de sollicitation et du niveau de chargement. Ostoja-Kuczynski (2005) montre par ailleurs que ce critère est équivalent à l'apparition d'une fissure de 2 mm en surface ;
- la grandeur prédictive utilisée est la déformation maximale principale. Elle a été retenue parce qu'il a été montré par Ostoja-Kuczynski (2005) que cette grandeur est adaptée à la géométrie de nos éprouvettes. De plus, les essais étant pilotés en déplacement, il semble naturel d'exploiter une grandeur cinématique.

Compte tenu de la complexité de la géométrie de l'éprouvette AE2, le passage du déplacement macroscopique appliqué d à la déformation principale maximale ε_{\max} ne peut s'effectuer qu'à partir d'un calcul par éléments finis. Dans ce calcul, la loi de comportement est identifiée sur le comportement stabilisé d'un matériau « modèle »

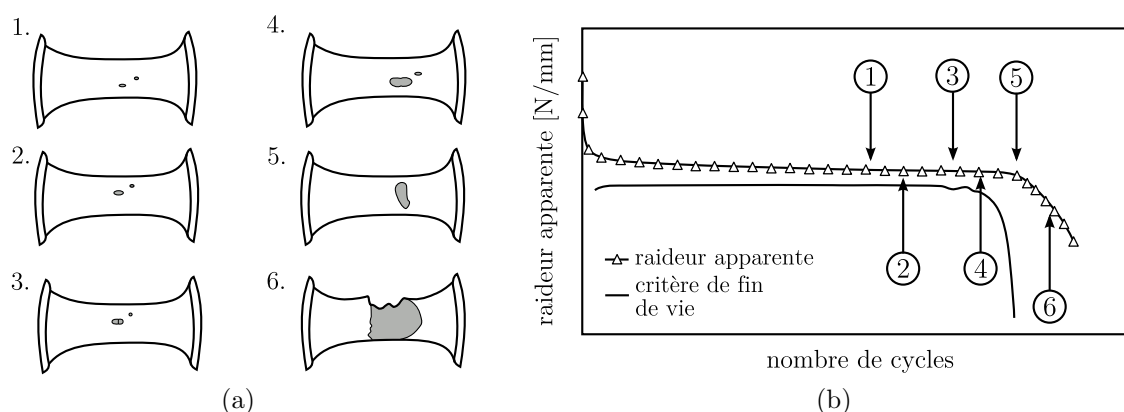


Figure 3.9 – Différentes étapes de la croissance de fissure dans le cas d'un chargement de traction (a) et suivi de la raideur et du critère de fin de vie en fonction du nombre de cycles (b). D'après Ostoja Kuczynski *et al.* (2003).

(sur le 5^e cycle après relaxation des contraintes). Une étude de sensibilité de la loi de comportement sur la relation $\varepsilon_{\max} = f(d)$ a été réalisée par Trelleborg Modyn et a montré que l'on pouvait, en première approche, considérer la même relation quel que soit le matériau utilisé lorsque la non linéarité initiale est faible. Dans la suite, la même relation $\varepsilon_{\max} = f(d)$ (non fournie pour des raisons de confidentialité) est utilisée pour tous les matériaux.

Nous développons dans le prochain paragraphe un essai d'auto-échauffement et proposons un post-traitement empirique reliant la signature thermique du matériau à une information sur les propriétés en fatigue. Nous disposons des courbes d'endurance de l'ensemble des matériaux testés pour la confrontation et la validation de l'approche. Pour des raisons de confidentialité, celles-ci ne sont pas communiquées.

3.2 Les essais d'auto-échauffement

Nous présentons dans cette section la démarche expérimentale mise en place pour tenter d'identifier rapidement les propriétés à la fatigue des élastomères en se basant sur des mesures d'auto-échauffement. Une première étape consiste à proposer une méthode de suivi de la température dédiée à ces matériaux. Aussi, nous débutons cette section par une présentation rapide de la technique d'acquisition de mesure que nous détaillons par la suite par quelques résultats expérimentaux représentatifs permettant d'illustrer la précision des mesures réalisées.

3.2.1 Mise en place d'un protocole expérimental

L'exploitation fine des essais d'auto-échauffement ne peut se faire que par l'intermédiaire d'un protocole de suivi de la température prenant en compte les spécificités

de nos éprouvettes (section variable) et de nos matériaux (grande déformabilité). L'utilisation d'une caméra infrarouge se révèle indispensable afin d'obtenir une cartographie d'auto-échauffement et ainsi évaluer l'hétérogénéité surfacique de température de nos éprouvettes, liée à leur géométrie complexe. De plus, ces moyens de mesure disposent d'une fréquence d'acquisition suffisante (50 Hz dans notre cas, avec possibilité de passer à 150 Hz en réduisant la fenêtre d'acquisition) pour s'assurer que l'on peut associer une température à un niveau de déformation donné et ainsi suivre l'évolution des couplages thermomécaniques. Afin de réduire la quantité de données à traiter (en espace disque), nous avons recours à des films périodiques (10 films par bloc de chargement). Le développement d'un outil de post-traitement dédié programmé sous Matlab a permis de faciliter et d'automatiser en partie l'analyse des données. Comme nous le verrons par la suite, ce moyen de mesure permet d'atteindre une précision appréciable (de l'ordre de 20 mK en relatif) mais nécessite, en contrepartie, quelques précautions expérimentales, aussi bien en terme de mise en œuvre qu'en termes de calibration (limiter au maximum les perturbations extérieures, maximiser l'émissivité du matériau, étalonner la caméra à l'aide d'un corps noir, etc.). Le lecteur est invité à se référer à l'annexe A pour davantage de détails à ce sujet.

Tous les essais de suivi thermique présentés dans ce manuscrit ont été menés sur une machine de fatigue hydraulique Instron (Modèle 1342) équipée d'une cellule d'effort de 100 kN et dotée de mors hydrauliques. Compte tenu de la très faible raideur de nos éprouvettes par rapport aux capacités de la machine, il ne sera pas possible d'avoir une mesure précise de l'effort résultant. La figure 3.10 propose une photo du dispositif expérimental.



Figure 3.10 – Dispositif expérimental utilisé pour les mesures thermiques.

3.2.2 Observations expérimentales

3.2.2.1 Dissipation et couplages

La figure 3.11 est un exemple typique de résultats obtenus avec le protocole proposé précédemment. Sur la figure 3.11a, nous avons représenté l'évolution au cours du temps de quatre températures caractéristiques : la température des mors haut (fixe) et bas (mobile) ainsi que l'évolution de la température de la zone centrale de l'éprouvette (la zone à plus faible section) pour deux positions caractéristiques (notées position minimale et maximale sur la figure) correspondant aux extrema du cycle mécanique, *i.e.* mesurées pour d_{\min} et d_{\max} . Le suivi de la température des mors donne une indication de l'élévation de la température de la machine durant l'essai et

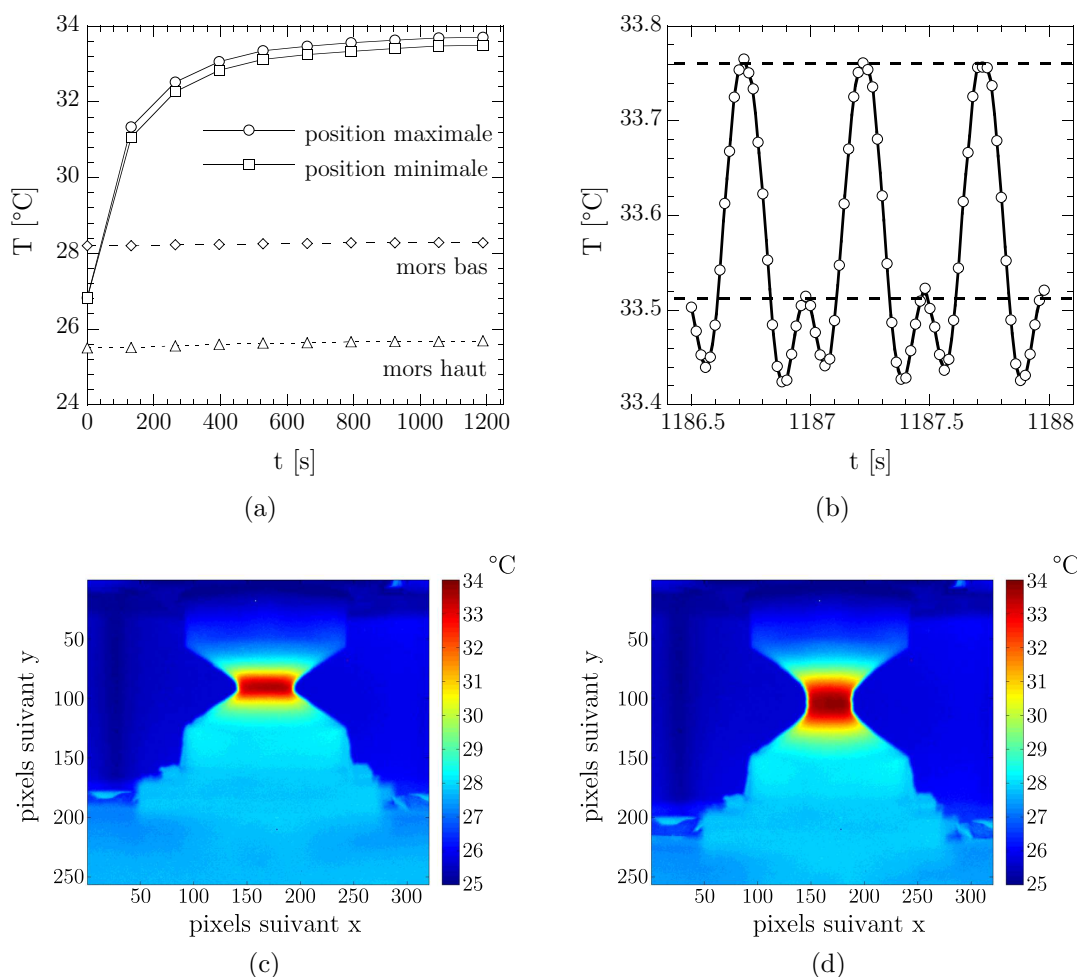


Figure 3.11 – Evolution de la température durant un bloc de chargement (a), évolution de la température de la zone centrale de l'éprouvette au cours d'un film (b) et cartographies associées (c et d). Les résultats sont obtenus sur un caoutchouc naturel chargé au noir de carbone ($d_{\max} = 8$ mm, $R_{\epsilon} = 0$, $f_r = 2$ Hz).

montre la nécessité de « corriger » cet effet lors du passage de la température vers la variation de température. Il ne faut toutefois pas oublier que les mesures infrarouges sont bien plus riches, comme en témoignent les résultats présentés sur la figure 3.11b qui montrent l'évolution de la température de la zone centrale de l'éprouvette au cours du chargement mécanique pour le 10^e film (les lignes pointillées correspondent aux températures relevées pour la construction de la figure 3.11a et les figures 3.11c et 3.11d les cartographies de température associées). La courbe proposée illustre en particulier la détection des couplages thermomécaniques évoqués dans le paragraphe 3.1.4.4. Les très faibles variations de températures détectées, de l'ordre de 0.3°C, illustrent la qualité des mesures effectuées. Enfin, nous pouvons également constater que la température associée à la position minimale de l'éprouvette, *i.e.* la position de référence dans le cas d'un rapport de charge $R_\epsilon = 0$, n'est pas la température minimale atteinte durant le cycle en raison de l'inversion thermoélastique.

3.2.2.2 Cristallisation sous contrainte

Comme le protocole proposé permet également le suivi du terme de couplage, nous avons cherché à identifier une éventuelle cristallisation du matériau. Nous avons en effet montré dans le chapitre 1, et plus particulièrement sur la figure 1.24, qu'il existait une signature thermique propre à la cristallisation sous contrainte se traduisant par un point d'inflexion sur la courbe de température associée à la décharge mécanique. Nous allons donc chercher à observer cette inflexion qui est un résultat rare de la littérature. Différents matériaux seront étudiés : quatre NR cristallisables (non chargé et chargé à 22, 43 et 56 phr de noir de carbone) et deux SBR non cristallisables (non chargé et chargé à 43 phr de noir de carbone). L'analyse est effectuée sur des éprouvettes AE2 et seule la région centrale à plus faible section est analysée. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

1. $R_\epsilon = 0$: pas de cumul de cristallisation. A chaque début de nouveau cycle, on garantit ainsi que l'état initial est complètement amorphe ;
2. $f_r = 0.5$ Hz : on minimise l'auto-échauffement ($T \approx T_0$) afin de favoriser la cristallisation. Marchal (2006) montre dans sa thèse que plus la température est importante, plus la déformation seuil⁴ est élevée et plus le taux maximal de cristaux est faible ;
3. nous travaillons sur les cycles mécanique et thermique stabilisés (l'équilibre thermique est atteint vers 650 cycles, le cycle mécanique est stabilisé bien avant). Chenal *et al.* (2007) montrent en effet qu'il existe un effet « Mullins » sur la courbe de cristallisation.

Quelques résultats sont présentés sur la figure 3.12 qui montrent l'évolution de la variation de température $\Delta\Theta$ (définie comme étant la température actuelle retranchée

⁴On définit la déformation seuil comme la déformation minimale pour laquelle la cristallisation débute.

de la température en début de cycle) en fonction de la déformation principale maximale.

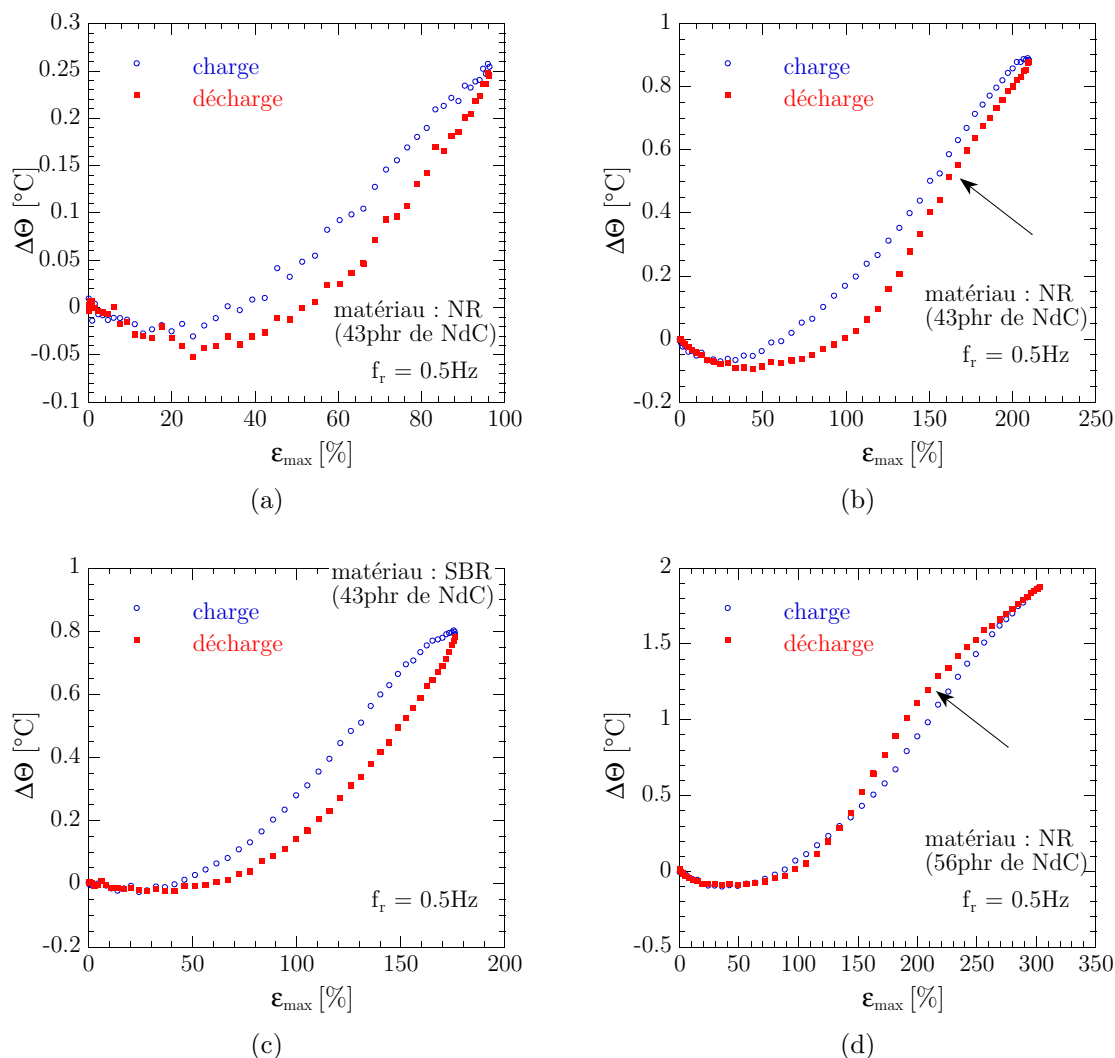


Figure 3.12 – Evolution des différents paramètres en fonction de la déformation principale maximale locale pour différents nombres de cycles.

On remarque deux familles de signatures thermiques. On distingue d'une part les signatures pour lesquelles nous n'observons pas de point d'inflexion (figures 3.12a et 3.12c) et celles pour lesquelles un point d'inflexion, représenté par une flèche, est visible (figures 3.12b et 3.12d). Une analyse des résultats montre que la présence de ces points d'inflexion est d'autant plus marquée que le chargement mécanique est important et/ou que le matériau est chargé (comparaison des courbes 3.12b et 3.12d). Ce résultat est cohérent avec le fait que le taux de cristallinité augmente avec le chargement mécanique et la déformation seuil $\varepsilon_{\text{seuil}}$ diminue à mesure que l'on augmente le taux de charges (les charges jouent à l'échelle de la microstructure

le rôle d'amplificateur de déformations). Une analyse similaire réalisée sur les deux SBR a montré que ces points d'inflexion n'apparaissent pas quel que soit le niveau de chargement (figure 3.12c), ce qui montre une fois de plus que l'inflexion de la courbe est la signature thermique de la cristallisation partielle du matériau.

A partir de ces résultats, il est possible d'identifier la déformation seuil de cristallisation, $\varepsilon_{\text{seuil}}$, en évaluant le chargement maximal à partir duquel on observe le point d'inflexion. A titre d'illustration (et pour un matériau), les résultats présentés sur les figures 3.12a et 3.12b proposent une comparaison des signatures thermiques pour des conditions de chargement pour lesquelles le matériau ne cristallise pas (figure 3.12a) ou cristallise (3.12b). Ainsi $\varepsilon_{\text{seuil}}$ est comprise entre 96% et 210%, *i.e.* les chargements maximaux associés aux résultats présentés sur la figure 3.12. Pour davantage d'informations sur la méthode utilisée pour l'identification de cette déformation seuil, le lecteur est invité à se référer à l'annexe B. La figure 3.13 présente l'évolution de cette déformation seuil identifiée en fonction du taux de charges. On observe très nettement la diminution de cette déformation à mesure

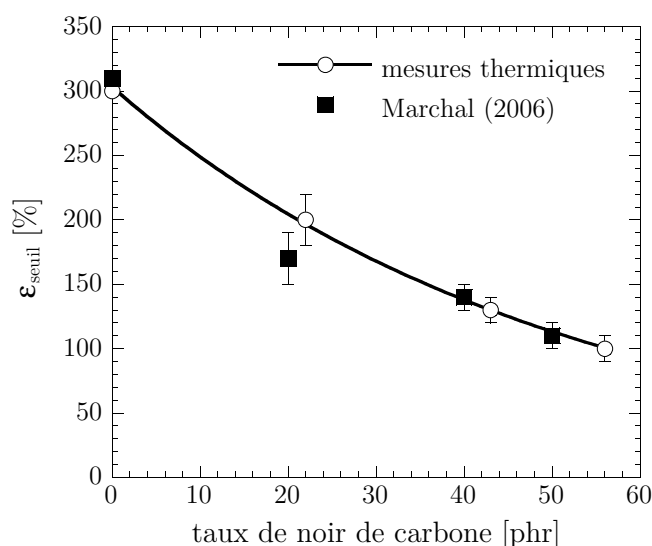


Figure 3.13 – Evolution de la déformation seuil de cristallisation en fonction du taux de charges présent dans le matériau.

que l'on augmente le taux de charges. Nous avons également indiqué, à titre de comparaison, quelques résultats provenant de la thèse de Marchal (2006) obtenus sur des caoutchoucs naturels chargés à différents taux de noir de carbone et obtenus par diffraction aux rayons X. Bien que les formulations soient différentes, on constate un très bon accord avec nos mesures, ce qui permet de montrer qu'une simple analyse thermique du couplage permet de caractériser la cristallisation du matériau.

Remarque : les déformations indiquées sur la figure 3.13 associées aux travaux de Marchal (2006) sont identifiées à partir des courbes déformation/taux de cristallinité

proposées par l'auteur. La déformation $\varepsilon_{\text{seuil}}$ correspond à la déformation pour laquelle on observe une augmentation significative du taux de cristallinité. L'annexe B détaille la méthodologie mise en place pour identifier graphiquement cette déformation.

3.2.2.3 Influence de la fréquence

Les matériaux élastomères sont des matériaux visqueux, ce qui signifie que leur comportement mécanique dépend de la vitesse de sollicitation. Les signatures thermiques (conséquences d'une dissipation d'énergie) sont donc différentes suivant la fréquence de sollicitation. La figure 3.14a montre par exemple l'influence de la fréquence de sollicitation sur la courbe d'auto-échauffement, obtenue en traçant l'évolution de la température minimale stabilisée en fonction du chargement mécanique associé. On constate que l'auto-échauffement est d'autant plus important que la

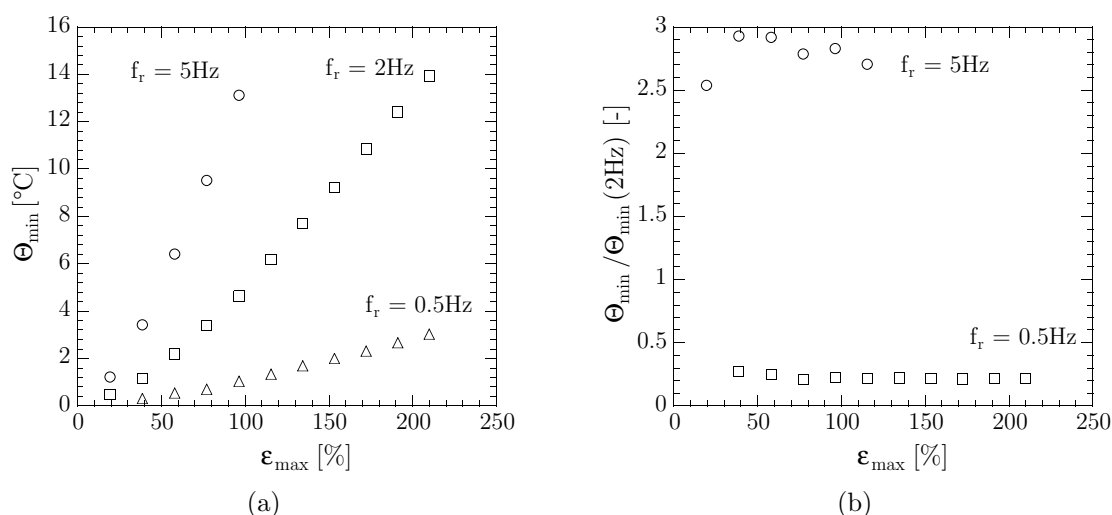


Figure 3.14 – Influence de la fréquence sur l'auto-échauffement (a) et mise en évidence de sa dépendance linéaire à la fréquence (b) pour le NR de l'étude.

fréquence est élevée. Sur la figure 3.14b, nous avons tracé l'auto-échauffement normé par rapport aux mesures effectuées à 2 Hz. Comme nous pouvons le constater, les valeurs obtenues sont très proches du rapport des fréquences, ce qui signifie que l'auto-échauffement dépend linéairement de la fréquence de sollicitation. Ce résultat peut sembler surprenant de prime abord puisqu'en supposant un comportement viscoélastique linéaire, la dissipation visqueuse s'écrit $\Phi = \eta \dot{\varepsilon}^2$, qui indique plutôt une dépendance au carré de la fréquence. En réalité, la viscosité des élastomères est non linéaire (cf. figure 1.18) et dépend de la température (cf. figure 1.8). Les résultats présentés sur la figure 1.8 montrent d'ailleurs que la viscosité diminue à mesure que la température augmente. Cet effet compense l'augmentation de fréquence et permet de justifier sommairement la non dépendance de l'auto-échauffement au

carré de la fréquence. Cette explication ne tient évidemment pas compte des sources élasto-plastiques (indépendantes de la fréquence) qui peuvent rentrer en jeu.

3.2.2.4 Influence de la température initiale

Comme nous venons de le rappeler dans le paragraphe précédent, le comportement mécanique des élastomères dépend de la température. On constate notamment une diminution de la dissipation d'énergie à mesure que la température augmente. On doit donc s'attendre à des niveaux d'auto-échauffement différents suivant la valeur de la température initiale à chargement mécanique identique. Les résultats présentés sur la figure 3.15 vont dans ce sens : l'auto-échauffement est d'autant plus faible que la température initiale en début de palier est importante. Cette dépendance

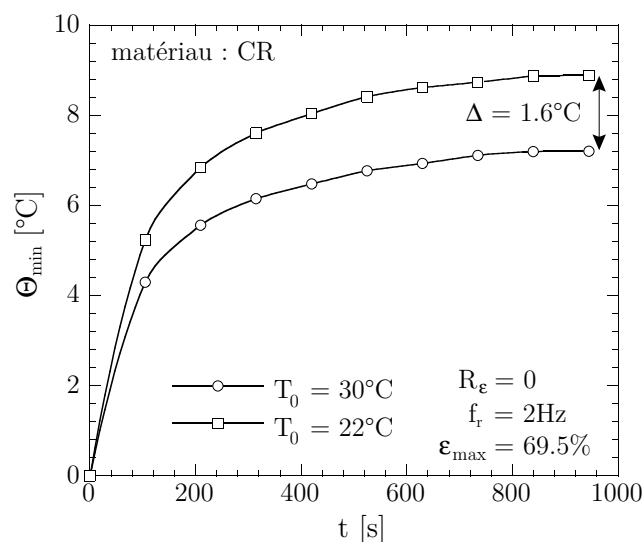


Figure 3.15 – Influence de la température initiale sur l'auto-échauffement observé.

du comportement à la température montre qu'il est nécessaire d'avoir les mêmes conditions expérimentales, *i.e.* la même température initiale, pour pouvoir comparer les différents essais (à chargement mécanique identique), mais également que l'on ne doit pas négliger la dépendance du comportement mécanique à la température dès lors que les niveaux d'auto-échauffement sont importants (typiquement de l'ordre de 5°C).

3.2.2.5 Influence de l'histoire du chargement

Le comportement des élastomères dépend fortement de l'histoire du chargement mécanique vu par le matériau (dû à l'effet Mullins notamment). On peut dès lors se demander s'il ne faut pas appliquer la même histoire de chargement mécanique aux différents matériaux pour pouvoir comparer leurs signatures thermiques sous sollicitations cycliques. La figure 3.16 montre la réponse en auto-échauffement de

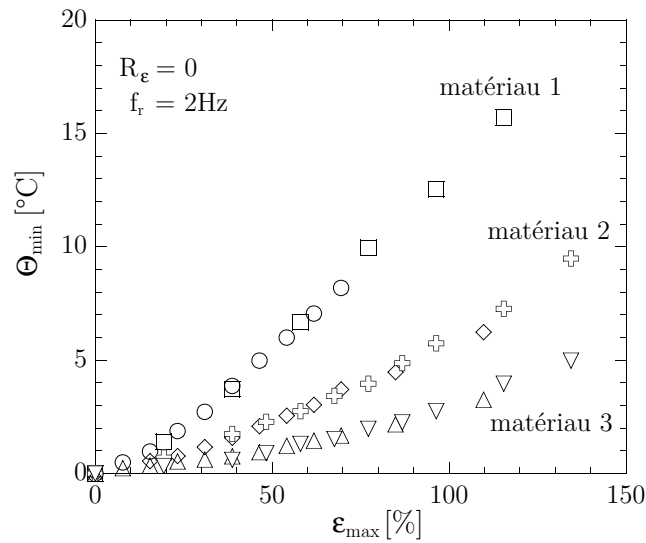


Figure 3.16 – Influence de l'histoire de chargement sur la réponse en auto-échauffement.

trois matériaux différents. Pour chacun de ces matériaux, différentes conditions de chargement ont été appliquées (seules deux conditions différentes sont présentées afin de ne pas surcharger la figure). Comme nous pouvons le constater, nous obtenons pour chaque matériau une courbe unique, ce qui montre que l'histoire du chargement, pour des chargements d'amplitude *croissante*, n'influence pas la signature thermique sous sollicitations cycliques. Ce résultat est très important puisqu'il signifie que nous pourrions comparer les signatures thermiques des différents matériaux, même s'ils n'ont pas subi exactement les mêmes blocs de chargement. Les différences observables seront imputables aux matériaux, et non pas au fait qu'ils n'ont pas vu la même histoire de chargement. Enfin, soulignons que les résultats présentés sur la figure 3.16 permettent également de mettre en avant la très bonne reproductibilité de l'essai d'auto-échauffement.

3.2.2.6 Effet du rapport volume/surface

Les variations de températures ne sont bien évidemment pas une grandeur intrinsèque au matériau et dépendent des conditions de chargement, des propriétés thermiques du matériau, du volume de l'éprouvette considérée et des surfaces d'échange. Cet effet de rapport volume/surface est par ailleurs illustré sur la figure 3.17 qui présente la réponse en auto-échauffement de deux éprouvettes axisymétriques, l'une à faible rayon d'entaille et faible volume (AE2, $\Phi = 9.6$ mm) et l'autre à fort rayon d'entaille et fort volume (noté AE42 dans la suite, cf. figure 3.18, $\Phi = 20$ mm). Comme escompté, on constate des niveaux d'auto-échauffement très différents d'une éprouvette à l'autre, d'autant plus élevés que le volume affecté est important. Par ailleurs, on peut noter que malgré la très faible fréquence, les niveaux

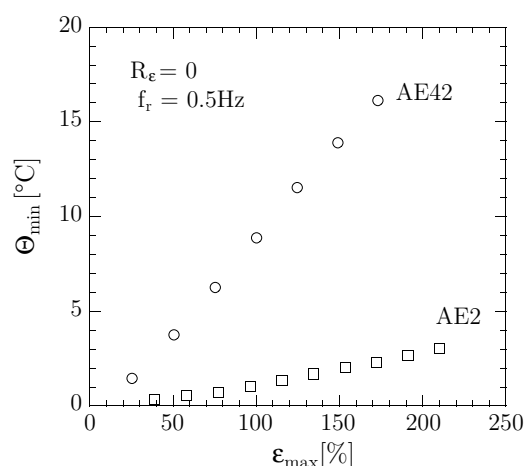


Figure 3.17 – Influence du volume sur l'auto-échauffement mesuré dans la zone à plus faible section. Les résultats sont obtenus sur le caoutchouc naturel.

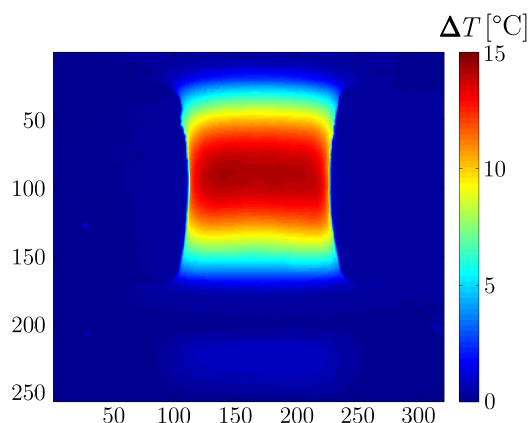


Figure 3.18 – Cartographie d'auto-échauffement stabilisé obtenue pour l'AE42 à $f_r = 0.5$ Hz, $R_\epsilon = 0$ et $\epsilon_{\max} = 149\%$ ($\Delta T = T - T_0$).

d'auto-échauffement atteints sur l'éprouvette AE42 sont conséquents, ce qui nous conforte dans le choix de l'éprouvette AE2 pour l'analyse des effets thermiques (le couplage à la thermique est plus faible). La comparaison des figures 3.11c et 3.18 permettra au lecteur d'apprécier les différences de géométrie (et de volume) entre les éprouvettes AE2 étudiées jusqu'à maintenant et les éprouvettes AE42⁵.

3.2.2.7 Bilan et analyse critique du protocole proposé

Nous avons présenté dans cette section un protocole de mesure original permettant le suivi rigoureux de la température d'une éprouvette sous sollicitations cycliques. Le protocole s'appuie sur l'exploitation d'une caméra infrarouge et de ses spécificités techniques (fréquence d'acquisition, précision de mesures, mesures 2D, etc.) pour permettre une dissociation entre la dissipation intrinsèque et les couplages thermomécaniques. Nous avons illustré ce protocole par quelques résultats expérimentaux qui nous ont permis d'apprécier et de mettre à profit la précision des mesures. Nous avons notamment mis en avant l'influence de la température initiale sur les niveaux d'auto-échauffement. Ce résultat est très important et particulièrement problématique dans notre cas. En effet, dans la mesure où aucune régulation thermique des mors de la machine n'est effectuée, il peut sembler difficile de comparer les résultats entre eux. Pour limiter au maximum l'impact de ce paramètre non maîtrisé, la solution consiste à laisser chauffer le machine suffisamment longtemps de manière à disposer de conditions initiales en température équivalentes d'un essai à l'autre.

⁵Les deux cartographies proposées sont tracées sur la configuration de référence, *i.e.* en position non déformée.

3.2.3 Vers une caractérisation rapide ?

Nous présentons maintenant la démarche mise en place pour tenter d'instaurer un dialogue entre les essais d'auto-échauffement et le comportement en fatigue.

3.2.3.1 Proposition d'un dépouillement empirique

La figure 3.19 présente la courbe d'auto-échauffement obtenue pour le caoutchouc naturel. On remarque une évolution de l'auto-échauffement plus douce que ce que

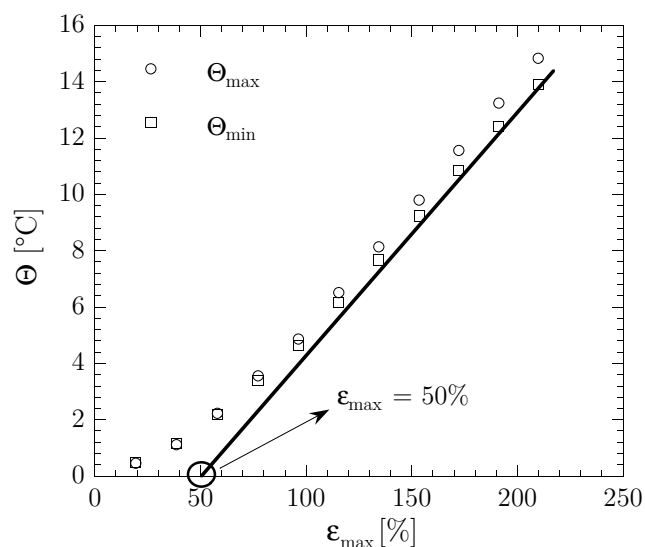


Figure 3.19 – Proposition d'un post-traitement empirique.

l'on peut généralement observer sur les matériaux métalliques. Ce résultat était attendu dans la mesure où il n'a pas été prouvé expérimentalement l'existence d'une limite d'endurance sur ces matériaux et qu'ils sont connus pour être hystérétiques à tous les niveaux de chargement. L'analyse de la courbe d'auto-échauffement est donc plus complexe en raison de la multitude de phénomènes qui y interviennent : le lien entre cette courbe et les propriétés en fatigue (s'il existe) n'est donc pas simple à déterminer. Nous sommes toutefois à un stade exploratoire et cherchons à relier de manière empirique l'auto-échauffement à une information sur les propriétés en fatigue. La première idée consiste à mettre en place un dépouillement similaire à celui proposé pour les matériaux métalliques (figure 3.7c). La démarche adoptée se fait en deux temps :

1. on identifie un post-traitement nous permettant de corréler l'auto-échauffement à un indicateur des propriétés en fatigue pour un matériau donné ;
2. on vérifie la pertinence de ce post-traitement en l'appliquant à d'autres matériaux.

La figure 3.19 présente le post-traitement proposé consistant à utiliser les derniers points de la courbe d'auto-échauffement associée à la position minimale de l'éprou-

vette pour tracer une asymptote qui croise l'axe des abscisses à une déformation correspondant à la déformation associée à une durée de vie de 10^6 cycles. La validité de ce post-traitement est ensuite testée sur d'autres matériaux présentant des courbes d'auto-échauffement sensiblement différentes comme le montre la figure 3.20. Pour des raisons de lisibilité, seules les valeurs associées à la position minimale de l'éprouvette durant le cycle mécanique sont représentées, *i.e.* sans le couplage thermoélastique. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 3.2. On constate

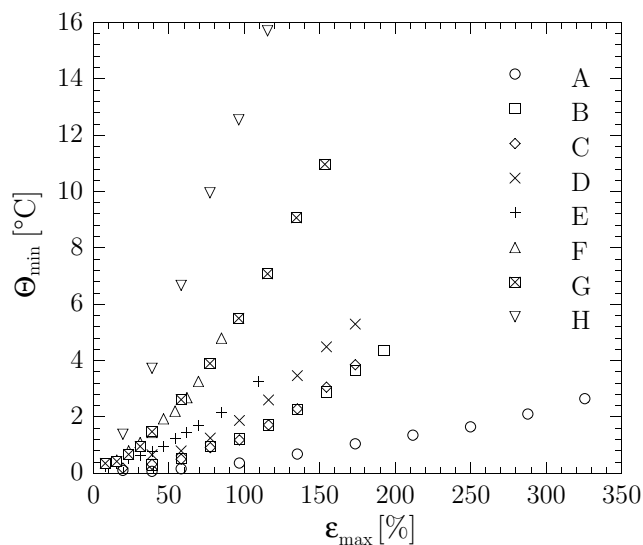


Figure 3.20 – Courbes d'auto-échauffement des différents matériaux testés.

référence	$\tan \delta$	$N_i(100\%)$	$\epsilon_{10^6 \text{ cycles}}$	$\epsilon(AE)$	erreur
A	< 1	10^6	100%	100%	0%
B	2.3	237000	60%	69%	15%
C	3	170000	55%	62.5%	13.6%
D	4	123000	44%	55%	25%
E	6.6	83600	32%	30%	6.2%
F	12.9	52000	30%	30%	6.6%
G	12.9	16000	55%	50%	9%
H	23.3	8000	20%	30%	33.3%

Tableau 3.2 – Comparaison entre les déformations à 10^6 cycles identifiées sur une courbe de Wöhler et les déformations prédites à partir des essais d'auto-échauffement.

d'une manière générale un très bon accord entre les valeurs de déformations à 10^6

cycles identifiées sur des courbes de Wöhler et l'estimation que l'on peut faire à partir du post-traitement proposé. Ce résultat est une très bonne surprise compte tenu de la large gamme de matériaux utilisés. Notons que le post-traitement dépend des échelles utilisées pour représenter les résultats. Aussi, dans la suite, nous utiliserons la même échelle que celle représentée sur la figure 3.20 pour tracer les résultats. On remarque également que le classement des courbes est également en accord avec le potentiel de dissipation visqueuse, évalué en première approche par la valeur du $\tan \delta^6$, et les propriétés en fatigue, sommairement représentées par la durée de vie associée à 100% de déformation : plus l'auto-échauffement mesuré est important, plus la valeur de $\tan \delta$ est importante et moins la durée de vie est conséquente. Nous avons montré dans le chapitre 1 que les différentes contributions participant à l'hystérésis (donc à l'auto-échauffement) étaient très nombreuses. Nous proposons donc d'évaluer la sensibilité du protocole à divers paramètres.

3.2.3.2 Analyse critique du dépouillement empirique

a) Investigation du rôle de la viscosité

De nombreux phénomènes interviennent dans l'hystérésis. Bergström et Boyce (1998) supposent toutefois que la majeure partie de cette boucle provient de la viscosité du matériau. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé quelques essais complémentaires sur des matériaux que nous pouvons qualifier de « bien choisis ». Ces matériaux peuvent être classés en deux catégories : on distingue d'une part les matériaux ayant les mêmes propriétés en fatigue et des viscosités (évaluées par la valeur de $\tan \delta$) différentes et d'autre part les matériaux ayant des viscosités identiques et des durées de vie différentes. La figure 3.21a présente les réponses en auto-échauffement pour la première classe de matériaux. Comme attendu, le classement des courbes est en accord avec le pouvoir de dissipation des matériaux, *i.e.* plus la viscosité est importante, plus l'auto-échauffement mesuré est conséquent. Par ailleurs, l'application du post-traitement proposé donne une déformation à 10^6 cycles d'environ 30% pour tous les matériaux, ce qui est en accord avec les données issues des courbes d'endurance. Si l'on considère maintenant la seconde famille de matériaux, on obtient trois courbes similaires et le post-traitement empirique est mis en défaut puisque l'on prédit une déformation identique. La viscosité semble donc être un paramètre du premier ordre sur la courbe d'auto-échauffement qui masque très clairement les autres contributions, celle de l'endommagement en particulier. Cette conclusion reste toutefois à nuancer sachant que le post-traitement empirique

⁶La valeur de $\tan \delta$ caractérise la viscosité en petites perturbations sous chargement cyclique. Sa valeur n'est pas une grandeur intrinsèque car elle dépend des conditions de chargement utilisées pour la caractériser. Dans notre cas, elle est caractérisée sur des plots de compression ($h = 12$ mm, $\Phi = 29$ mm). Une précharge statique de 10% est imposée, puis une déformation cyclique d'amplitude 0.5% est appliquée à une fréquence de 2 Hz. La valeur de $\tan \delta$ est ensuite calculée à partir du déphasage entre la contrainte et la déformation.

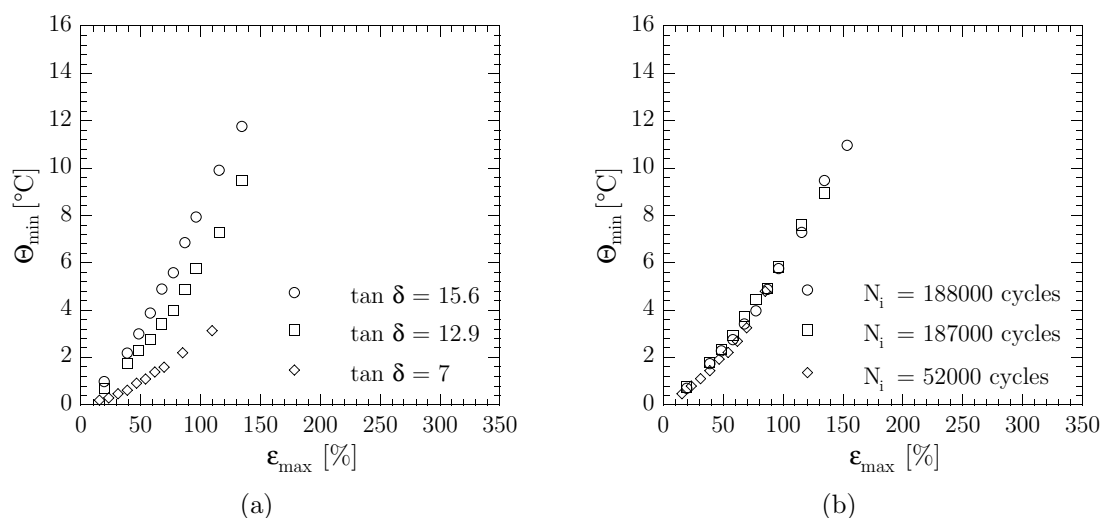


Figure 3.21 – Courbes d’auto-échauffement obtenus sur des matériaux « bien choisis ».

ne donne qu’un point sur la courbe d’endurance et qu’il ne nous donne aucune information sur la pente de celle-ci.

b) Effet du rapport de charge

Comme nous l’avons montré dans la section 3.1.1.2, le comportement en fatigue des élastomères dépend fortement du rapport de charge. Nous avons en effet montré que pour un matériau cristallisable, un renforcement était observé dès que le rapport de charge devenait positif. Nous avons cherché à voir si ce renforcement était détectable sur la signature thermique du matériau. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.22a, l’augmentation du rapport de charge s’accompagne d’une diminution de la température d’auto-échauffement. Ce résultat était tout à fait prévisible compte tenu du plan dans lequel nous traçons les résultats, *i.e.* Θ_{\min} vs ϵ_{\max} . A chaque valeur d’auto-échauffement, il est possible d’associer un couple $(\epsilon_{\min}, \epsilon_{\max})$ correspondant aux conditions de chargement mécanique appliquées pour obtenir le point de mesure. A mesure que l’on augmente le rapport de charge, on augmente la valeur minimale de déformation (à niveau maximal de déformation identique). On diminue par conséquent la taille de la boucle d’hystérésis, donc l’énergie dissipée. Si l’on applique le post-traitement empirique, nous observons une faible augmentation de la déformation $\epsilon_{10^6 \text{ cycles}}$, mais cette augmentation n’est pas visible si l’on trace les variations de températures mesurées en fonction de l’amplitude de déformation (figure 3.22b) puisque l’on obtient une courbe maîtresse. Le renforcement observé en fatigue à rapport de charge positif sur des matériaux cristallisables ne semble donc pas avoir de signature thermique claire, nous empêchant ainsi de le détecter aisément⁷.

⁷Cela ne signifie pas que l’on n’est pas capable de voir le renforcement mais qu’il nous faut trouver un autre dépouillement permettant de déceler le phénomène.

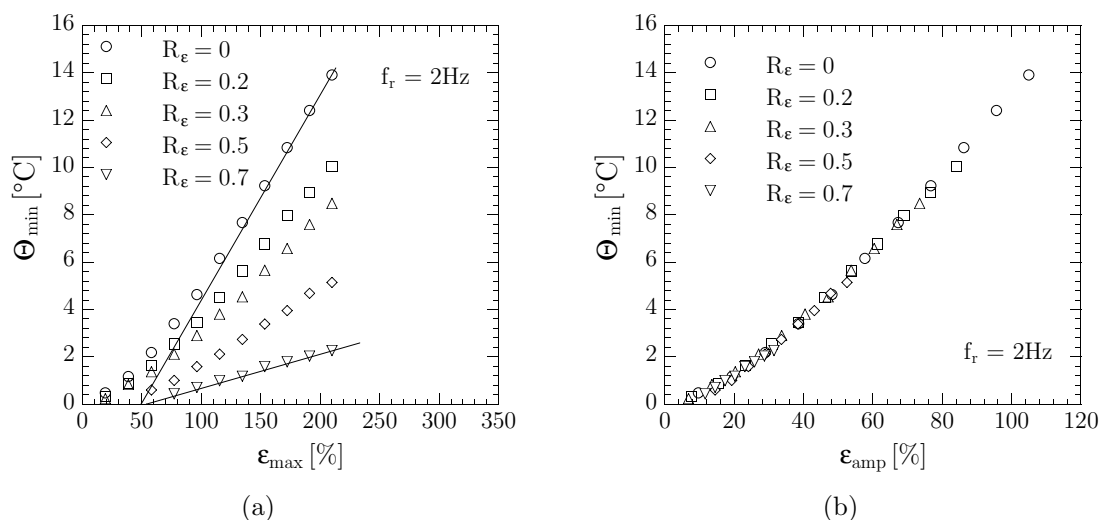


Figure 3.22 – Influence du rapport de charge sur l'auto-échauffement. Les résultats sont obtenus sur le caoutchouc naturel.

Cette conclusion reste cependant à nuancer sachant que la plage d'amplitude de déformation balayée diminue à mesure que l'on augmente le rapport de charge, les essais étant pilotés de telle sorte que les déformations principales maximales soient communes (figure 3.22a).

c) Effet du mode de sollicitation

Le mode de sollicitation affecte bien évidemment la réponse thermique sous chargements cycliques, nous avons par conséquent également réalisé quelques essais de torsion sur les deux matériaux de l'étude. Ces essais sont réalisés sur la machine de traction/torsion du LBMS. Comme pour l'Instron, cette machine, développée par Tema Concept, est surdimensionnée par rapport à la raideur de nos éprouvettes. Nous n'aurons pas conséquent aucun retour vers le couple, les essais étant pilotés en angle. Un calcul par éléments finis permet le calcul de la déformation principale maximale en fonction de l'angle imposé. Les essais de torsion répétée sont effectués à 2 Hz. Ainsi, seul le mode de chargement change par rapport aux essais de traction répétée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.23. On remarque qu'à déformation principale identique, l'auto-échauffement mesuré est plus faible en torsion, ce qui est cohérent avec le fait que les termes sources sont plus localisés et présents sous la forme d'un anneau sur la périphérie extérieure de l'éprouvette dans la zone à plus faible section. L'application du dépouillement empirique donne une déformation à 10^6 cycles légèrement supérieure pour la sollicitation de torsion, ce qui est cohérent avec les résultats provenant de courbes de Wöhler ($\epsilon_{10^6 \text{ cycles}} = 50\%$ en traction contre $\epsilon_{10^6 \text{ cycles}} = 70\%$ en torsion, données TRELLEBORG), mais que l'augmentation de la déformation est clairement sous estimée, illustrant les limites du dépouillement

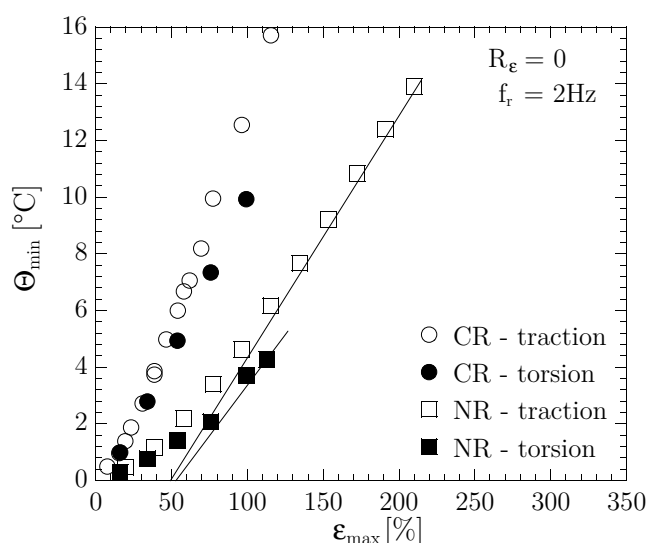


Figure 3.23 – Influence du mode de chargement sur la courbe d'auto-échauffement.

empirique au mode de chargement utilisé pour son identification.

3.2.3.3 Bilan

L'analyse proposée de la courbe d'auto-échauffement, bien que purement empirique, a été validée sur une large gamme de matériaux industriels. Cependant, ses limites ont été montrées et illustrées. Il ressort les points clés suivants :

- la viscosité (qui ne pilote pas la fatigue, cf. figure 3.21a) contribue à l'ordre un à la dissipation, masquant les autres contributions, en particulier celle liée à l'endommagement en fatigue ;
- la température n'est évidemment pas une grandeur intrinsèque au matériau ;
- nous n'avons accès qu'à un seul point sur la courbe d'endurance.

Il se révèle donc indispensable, d'une part, d'avoir accès à une grandeur représentative de l'endommagement en fatigue afin d'être en mesure d'évaluer la contribution de ces mécanismes et, d'autre part, de pouvoir remonter au terme source afin de s'affranchir de l'effet de volume et du mode de chargement et ainsi pouvoir travailler sur des structures industrielles soumises à des chargements multiaxiaux. Ces différents aspects seront évoqués respectivement dans les parties 3.3 et 3.4.

3.3 Caractérisation de l'endommagement microscopique

Les essais d'auto-échauffement ont montré la nécessité d'avoir accès à une grandeur microscopique représentative de l'endommagement. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, les matériaux élastomères sont par nature hétérogènes car obtenus

à partir du mélangeage de différents constituants. Ces matériaux présentent ainsi de nombreuses inclusions autour desquelles s'amorcent préférentiellement les fissures de fatigue (cf. paragraphe 3.1.2). L'amorçage de fissure autour de ces défauts est le plus souvent caractérisé dans la littérature par microscopie électronique à balayage à partir d'une analyse des faciès de rupture, donc de manière *post-mortem* (Le Cam *et al.*, 2004). Cette analyse est cependant difficilement représentative de l'endommagement global (Le Gorju Jago, 2007). En revanche, la micro-tomographie, et d'une manière plus générale la tomographie suivant la finesse de description recherchée, est une technique intéressante largement utilisée dans la littérature. Elle est utilisée par exemple pour la description de la microstructure des matériaux (Salvo *et al.*, 2003), l'analyse de la distribution spatiale d'une population de cavités (Buffière *et al.*, 2001), la compréhension des mécanismes de propagation de fissures (Ferrié *et al.*, 2006) ou encore le suivi de l'endommagement (Horstemeyer *et al.*, 2003). De nombreux travaux spécifiques aux élastomères existent dans la littérature pour lesquels la tomographie est utilisée pour étudier la cavitation pour des chargements à forte pression hydrostatique (Legorju-jago et Bathias, 2002) ou encore pour détecter des variations de propriétés physico-chimiques à partir de l'atténuation des rayons X (Bayraktar *et al.*, 2006). Cependant, la résolution des systèmes utilisés (scanners médicaux), de l'ordre de 200 μm , ne permet pas la détection des défauts à l'origine de l'amorçage de fissures de fatigue, dont la taille est généralement comprise entre 10 et 100 μm (Gent et Pulford, 1984). Le Gorju Jago (2007) a publié récemment une étude pertinente sur les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures de fatigue dans un caoutchouc naturel à partir d'un dispositif expérimental proposant une résolution de 15 μm . Cependant, l'auteur ne fournit pas de données quantitatives sur la population de défauts et ne définit pas d'indicateur représentatif de l'endommagement microscopique permettant, par exemple, d'alimenter des critères de fin de vie « physiquement » motivés. L'objectif de cette partie est précisément de pallier ce manque en utilisant la micro-tomographie pour identifier les mécanismes d'initiation et de propagation de fissure de fatigue, et pour caractériser la population de défauts observée grâce à des indicateurs qu'il nous faudra définir. La méthodologie mise en place pour y parvenir est présentée dans le paragraphe suivant. Enfin, mentionnons que les différents résultats présentés par la suite portent exclusivement sur le polychloroprène. Un paragraphe spécifique au caoutchouc naturel sera proposé en fin de section.

3.3.1 Méthodologie et campagne expérimentale

La démarche expérimentale adoptée consiste à exploiter la même géométrie d'éprouvette que celle utilisée pour la caractérisation des propriétés en fatigue et pour l'auto-échauffement, *i.e.* l'éprouvette AE2. Nous tirerons profit de la géométrie complexe de l'éprouvette afin d'enrichir la description de l'endommagement. Avec une seule éprouvette, nous serons ainsi capables d'obtenir de nombreuses informations. De manière à quantifier la dépendance de la population de défauts au nombre de cycles et au chargement mécanique, nous proposons une approche basée sur des

essais de fatigue interrompus à différents stades de la durée de vie (5 cycles, 10%, 25%, 50% et 100% de la durée de vie) et réalisés à différents niveaux de chargement macroscopique (2, 4 et 6 mm de déplacement maximal), donc différents niveaux de chargements locaux. Cette démarche est représentée schématiquement sur la figure 3.24. La détermination du nombre de cycles à appliquer pour chaque condition

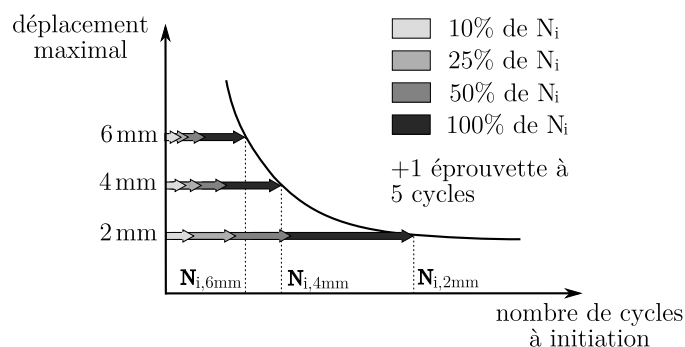


Figure 3.24 – Mise en place d’essais de fatigue interrompus pour la caractérisation de la population de défauts.

d’essai s’appuie sur la courbe d’endurance du matériau, identifiée pour les conditions d’essais utilisées pour l’analyse de la population de défauts ($f_r = 2 \text{ Hz}$, $R_\varepsilon = 0$). Nous faisons le choix d’associer une éprouvette à chaque condition d’essai (un niveau de chargement et un pourcentage de la durée de vie). Il ne sera ainsi pas possible de suivre une même éprouvette au cours des essais de fatigue et donc de proposer un « vrai » suivi de l’endommagement. Ce choix nous offre, en contrepartie, la possibilité d’estimer la dispersion des populations de défauts d’une éprouvette à l’autre (les résultats présentés auront ainsi une portée plus générale que s’ils provenaient de l’analyse de quelques éprouvettes) et nous assure d’éviter le rôle néfaste des rayons X sur nos matériaux (Dawes *et al.*, 2007). Par ailleurs, il est très important de souligner que toutes les éprouvettes analysées dans cette étude (CR et NR) proviennent du même lot de matière et ont été injectées sur la même machine. Par conséquent, elles devraient toutes présenter la même population initiale d’inclusions et d’agglomérats. Pour plus d’informations sur la technique ou sur les paramètres de mesure utilisés, le lecteur est invité à se référer au paragraphe A.2 de l’annexe A qui détaille succinctement le principe de la micro-tomographie et donne quelques informations sur l’acquisition et le traitement des données.

3.3.2 Mécanismes d’endommagement

La figure 3.25 est un résultat caractéristique obtenu par micro-tomographie aux rayons X représentant une éprouvette ne présentant pas de fissure de surface mais contenant de nombreuses cavités. Les défauts semblent être répartis de manière aléatoire dans la matière et il ne semble pas y avoir d’effet du process clair (comme un amas de défauts à proximité du point d’injection par exemple). Une analyse plus

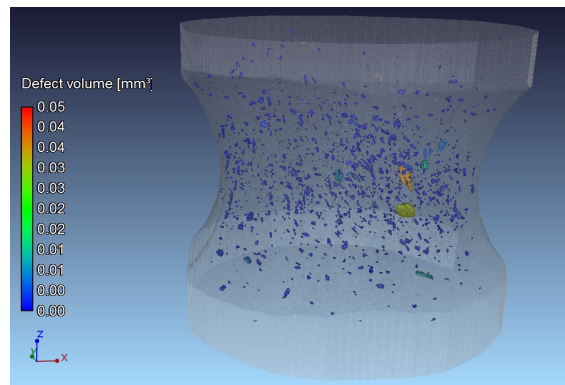


Figure 3.25 – Exemple de cartographie de cavités obtenues par micro-tomographie aux rayons X pour une condition de chargement donnée : $d_{\max} = 6$ mm, $N = 650$ cycles (soit 10% de N_i). Seule la zone utile de l'éprouvette AE2 est analysée. Les parties supérieure et inférieure sont légèrement tronquées.

approfondie de la répartition spatiale des défauts dans le plan (r, z) est présentée sur la figure 3.26 qui montre que l'apparition des défauts est dans l'ensemble bien corrélée avec le champ de déformation nominale maximale. L'apparition de défauts

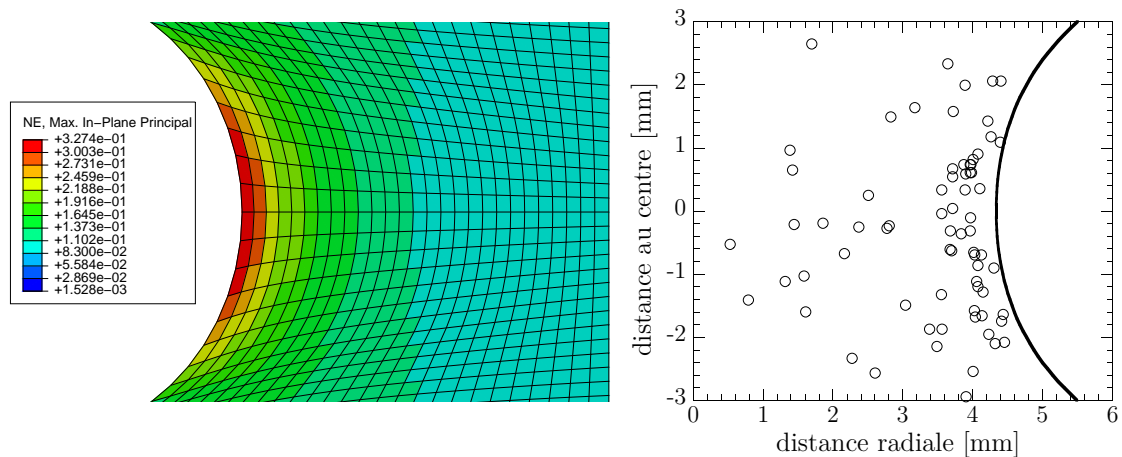


Figure 3.26 – Corrélation entre la répartition des défauts et les champs mécaniques. Conditions de chargement mécanique : $d_{\max} = 2$ mm, 5 cycles.

dans les zones où les champs mécaniques sont de faible intensité (région centrale de l'éprouvette par exemple) vient du fait que le matériau étudié n'est pas optimisé pour la fatigue et présente de « grosses » inclusions. A titre d'illustration, le lecteur est invité à se référer au cas du NR (figure 3.37 page 134) qui est, quant à lui, un matériau formulé spécifiquement pour la fatigue. Enfin, soulignons que la plus grande partie des défauts sont subsurfaciques et se situent à une profondeur d'environ 200-

300 μm , alors que les grandeurs mécaniques sont maximales en peau, ce qui pourrait être lié à un effet peau imputable au process de mise en œuvre. Faute de temps, nous n'avons pas pu creuser cet aspect qui reste une perspective à moyen terme. Nous proposons dans la suite de cette section d'analyser les différents mécanismes conduisant à l'apparition de ces défauts, puis à leur propagation.

3.3.2.1 Amorçage de fissures

Dans cette partie, les défauts créés après 5 cycles et le nombre de cycles correspondant à 10% de la durée de vie (pour le chargement mécanique considéré) sont analysés afin d'évaluer les mécanismes d'initiation. L'analyse montre que les cavités s'initient autour d'inclusions pré-existantes dans le matériau (ajoutées durant la formulation, initialement présentes dans la matrice ou provenant du process de mise en oeuvre), ce qui est un résultat classique en fatigue des matériaux (Choi et Roland, 1996). Les inclusions les plus souvent rencontrées sont des oxydes de zinc ZnO, des charges de silices SiO₂ ou de noir de carbone. Afin de permettre au lecteur de distinguer les différentes particules incriminées, le tableau 3.3 recense les densités de ces différents éléments ainsi que leurs couleurs associées sur les clichés présentés par la suite.

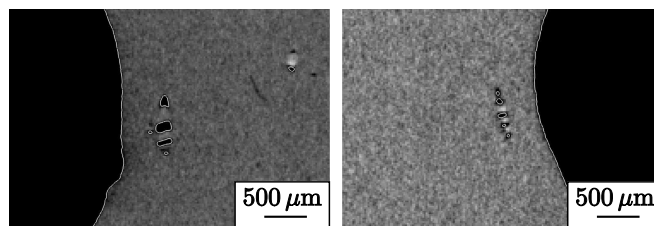
référence	densité [g/cm ³]	couleur
ZnO	5.6	blanc
SiO ₂	2.2	gris clair
C	1.9	gris foncé

Tableau 3.3 – Densités des différentes particules incriminées dans l'amorçage de fissures et couleurs associées sur les clichés tomographiques.

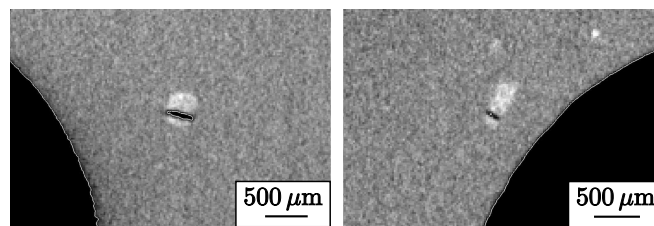
On distingue trois mécanismes d'amorçage distincts (figure 3.27) :

1. *l'apparition de cavités entre deux, voire plusieurs particules très proches*, orientées suivant la direction de chargement associée à la déformation principale maximale. Ces vides apparaissent quelle que soit la nature des particules présentes comme l'illustre la figure 3.27a.
2. *la rupture des inclusions*. Hormis quelques rares cas, le plan de fissuration est toujours orienté de telle sorte que sa normale coïncide avec la direction principale associée à ε_{\max} (figure 3.27b).
3. *l'apparition de cavités aux pôles des inclusions* (figure 3.27c). Ce mécanisme est généralement observé sur des particules isolées. Dans quelques cas, des cavités apparaissent alors qu'aucune particule n'est observable dans son environnement proche. Ceci peut s'expliquer par :

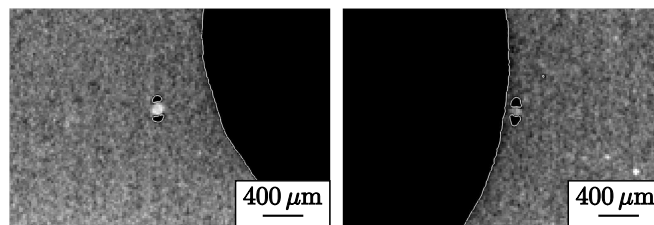
- la présence de particules dont le rayon équivalent est inférieur à $13 \mu\text{m}$ ⁸, qui est la résolution de notre moyen de mesure ;
- la présence d'agglomérats de noir de carbone, particules très difficiles à distinguer de la matrice en raison de leurs densités très proches ;
- la présence de zones survulcanisées dans le matériau qui induiraient une augmentation très locale de raideur par rapport au reste de la matrice : la zone se comporte ainsi comme une inclusion et représenterait par conséquent un site préférentiel d'amorçage de fissure (Le Cam, 2005).



(a) cavitation entre des particules proches



(b) rupture des inclusions



(c) cavités polaires

Figure 3.27 – Mécanismes d'endommagement identifiés par micro-tomographie.

Ces observations rejoignent les différents mécanismes d'amorçage identifiés dans la littérature par une analyse post-mortem au MEB des éprouvettes que nous avons évoqués brièvement lors de l'état de l'art sur la fatigue des élastomères (paragraphe 3.1.2). Suivant la résistance de l'interface entre la matrice et les inclusions, les cavités apparaissent soit à cette interface (décohésion) soit dans la matrice (cavitation). Comme évoqué précédemment, la probabilité de trouver des cavités autour de défauts proches, orientés selon la direction principale associée à ε_{\max} , est au moins égale

⁸La taille caractéristique du voxel est de $20 \mu\text{m}$, soit un volume de $8\,000 \mu\text{m}^3$. Ce volume est équivalent à celui d'une sphère dont le rayon est de $13 \mu\text{m}$.

sinon plus importante que celle de trouver des cavités polaires autour de particules isolées, confirmant une étude récente effectuée par Le Gorju (2007) sur du caoutchouc naturel chargé au noir de carbone. Ce résultat est important puisqu'il montre que les simulations numériques permettant de calculer un endommagement par fatigue à partir d'une description de la microstructure doivent considérer plusieurs inclusions pour être représentatives. Enfin, soulignons que la taille des défauts mesurée est très proche de celle estimée à partir d'une analyse inverse s'appuyant sur les concepts de la mécanique de la rupture (Gent *et al.*, 1964; Choi et Roland, 1996).

3.3.2.2 Propagation de fissures

Parmi les éprouvettes analysées par tomographie, quelques fissures macroscopiques pouvaient être observées pour certaines conditions de chargement. Nous proposons de les analyser en vue de caractériser les mécanismes de propagation de fissures. Il est important de souligner que les différents clichés proposés ne traduisent pas l'évolution de ces fissures au cours de la durée de vie, mais représentent une évolution de celles-ci suivant le plan de coupe considéré pour un même nombre de cycles. Les clichés proposés permettent cependant d'apporter des éléments de réponse quant aux mécanismes de propagation.

D'une manière générale, les fissures partent toujours d'un défaut subsurfacique (au sens des trois mécanismes d'amorçage évoqués précédemment) avant de déboucher en surface (figure 3.28). La fissure se propage ensuite dans une direction perpendiculaire

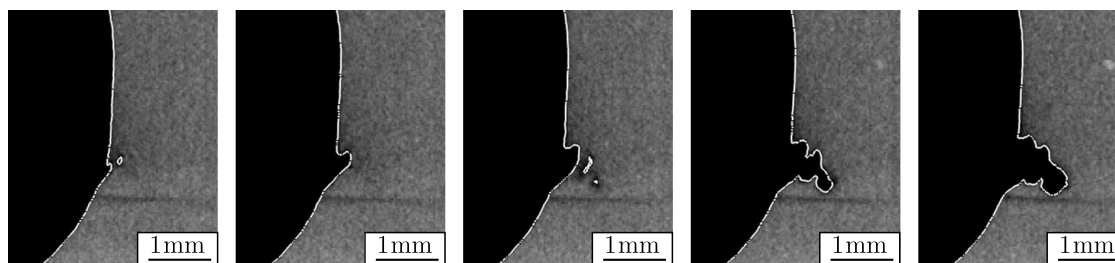


Figure 3.28 – Initiation de la fissure en peau et propagation dans l'épaisseur.

à la direction de chargement, *i.e.* en mode I. Elle rencontre ensuite des cavités formées à un stade antérieur qui viennent perturber l'orientation de la fissure, même si la direction de propagation reste globalement identique (figures 3.28 et 3.29). Une exception notable est présentée sur la figure 3.30 qui montre que les cavités existantes peuvent guider la fissure suivant une autre direction de propagation. Ce fait n'a cependant été observé que pour des essais à faible amplitude de chargement. L'aspect rugueux caractéristique des faciès de rupture par fatigue s'explique très simplement à partir de ces clichés par la rupture progressive des ligaments séparant la pointe de fissure des cavités situées dans son environnement proche selon un mécanisme

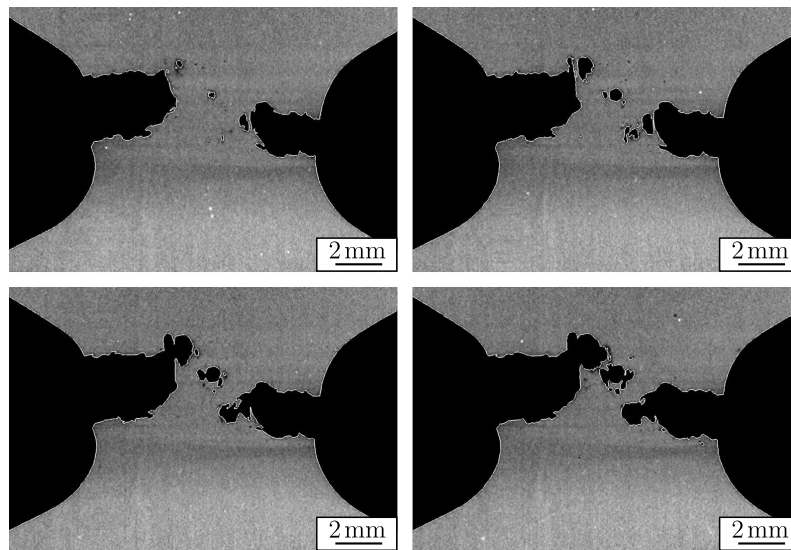


Figure 3.29 – Propagation des fissures suivant la normale à la direction de chargement.

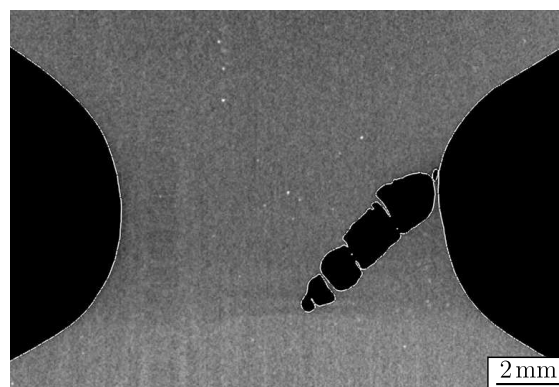


Figure 3.30 – Influence des cavités sur le chemin de propagation de la fissure.

déjà proposé par Gent et Pulford (1984). Par ailleurs, nous n'avons pas observé de porosité particulièrement plus importante en pointe de fissure. Il semblerait que la fissure aide les cavités à se révéler, mais qu'elle n'en crée pas davantage dans son environnement proche contredisant ainsi les travaux de Roland et Smith (1985), Saintier (2001) et Le Cam (2005). Ce propos reste bien entendu à nuancer sachant que le nombre d'éprouvettes présentant des fissures macroscopiques est faible (et n'est donc pas nécessairement représentatif) et que nous sommes limités, par le moyen de mesure utilisé, à une résolution de $20\ \mu\text{m}$ qui pourrait nous empêcher de détecter des défauts plus petits en pointe de fissure. Nous n'avons pas non plus observé de fissures « coniques » pour lesquelles on constate une déviation du chemin de propagation par rapport au chemin usuel comme observé par Le Gorju Jago (2007) sur des caoutchoucs naturels sollicités à rapport de charge positif et imputable à la cristallisation sous contraintes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les matériaux

étudiés sont sollicités en traction répétée ($R_\varepsilon = 0$) : il n'y a donc pas de cumul de cristallisation.

3.3.3 Description de l'endommagement

3.3.3.1 Stratégie d'analyse des éprouvettes

Nous cherchons dans cette section à proposer une description plus fine de l'endommagement. En raison de la géométrie des éprouvettes utilisées, les champs mécaniques sont complexes. La meilleure façon de traiter les éprouvettes serait donc d'analyser les populations de défauts dans des zones où les champs mécaniques (contrainte, déformation, énergie, etc.) sont similaires. Ce dépouillement ne sera pas réalisé ici faute de temps et reste une perspective à moyen terme. Nous proposons une approche plus sommaire basée sur un découpage de l'éprouvette en disque d'environ 1 mm d'épaisseur (figure 3.31). Chaque volume analysé est ainsi caractérisé par sa

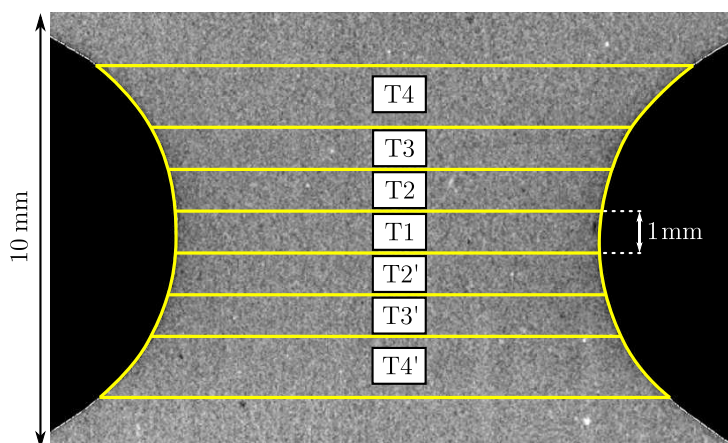


Figure 3.31 – Définition des différentes tranches étudiées.

population de défauts et la déformation principale maximale du volume considéré (mesurées en peau). Le choix d'une grandeur cinématique est motivé par le fait que les essais sont pilotés en déplacement, et la déformation principale maximale est retenue parce qu'elle est déjà utilisée comme grandeur prédictive pour la fatigue et est représentative de l'initiation de fissure, mais également parce qu'elle est maximale en peau, lieu systématique d'amorçage. La détermination de la déformation dans chaque disque est effectuée grâce à un calcul par éléments finis et un fichier de post-traitement programmé en Python. Afin de donner un ordre d'idée des volumes étudiés, le tableau 3.4 indique les volumes des différents disques évalués pour une extension globale de l'éprouvette de 2 mm⁹. Enfin, pour l'analyse de ces volumes, toutes les quantités relatives aux tranches symétriques (par exemple T2 et T2') seront moyennées.

⁹On rappelle que les éprouvettes sont légèrement étirées avant de réaliser les mesures par tomographie afin d'ouvrir les cavités et de faciliter leur détection (cf. paragraphe A.2.2 page 194).

T1	T2	T3	T4
52 mm ³	56 mm ³	68 mm ³	90 mm ³

Tableau 3.4 – Volume des différents disques analysés mesurés sous une extension globale de 2 mm.

3.3.3.2 Définition des indicateurs

La quantité d'informations obtenue à partir des clichés de tomographie est très importante et l'analyse proposée reste bien évidemment à approfondir pour évaluer par exemple l'influence du process d'obtention, le facteur de forme des cavités, etc. Pour chaque tranche analysée, nous avons réalisé une analyse statistique de la population de défauts. La figure 3.32 présente un exemple de résultats obtenus pour une condition de chargement donnée ($d_{\max} = 6$ mm et 50% de N_i). Cette

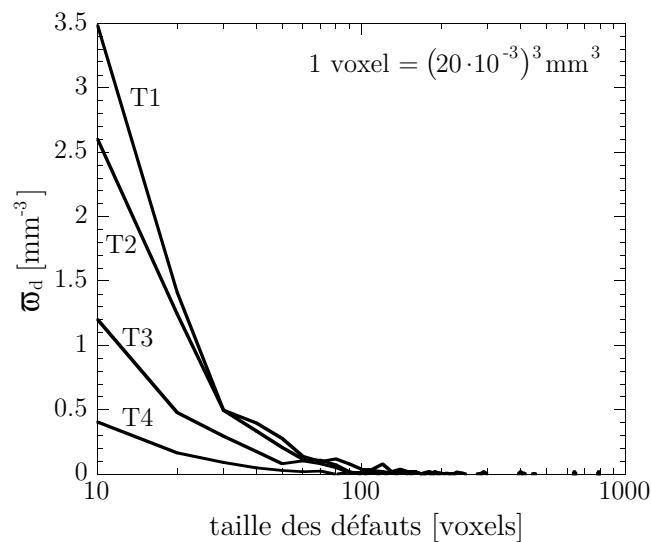


Figure 3.32 – Allure des distributions de défauts en fonction de la tranche analysée pour une condition de chargement donnée ($d_{\max} = 6$ mm et 50% de N_i). Les données sont tracées en fonction de la densité volumique de défauts, ϖ_d , et non pas le nombre de défauts, afin de s'affranchir du fait que les tranches analysées n'ont pas le même volume (tableau 3.4).

figure permet de remarquer que la forme de la population de défauts ne change pas d'une tranche à l'autre, mais montre également que leur comparaison quantitative est délicate. Il se révèle donc indispensable de définir des indicateurs plus simples, représentatifs de l'endommagement microscopique. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur 4 indicateurs classiquement utilisés :

1. le rayon moyen du défaut r_{moy} s'il est supposé parfaitement sphérique. Son volume est calculé à partir du ratio entre le volume cumulé des défauts et le nombre de défauts ;
2. la densité volumique de défauts ϖ_d , *i.e.* le nombre de défauts présents dans la tranche considérée divisé par le volume de celle-ci ;
3. la porosité p , *i.e.* le ratio entre la somme des volumes de tous les défauts dans la tranche et le volume de la tranche ;
4. le volume du plus gros défaut rencontré, noté V_{max} .

Certaines éprouvettes analysées présentant des fissures macroscopiques, les différents indicateurs seront calculés sur la portion de la tranche ne présentant pas de fissure. La zone critique, *i.e.* fissurée, est ainsi évitée et l'on dispose de valeurs pour la condition de chargement analysée¹⁰. Le choix d'une grandeur cinématique prend ainsi un avantage par rapport à une grandeur statique puisque les grandeurs calculées dépendent moins de la section restante (dans le cas où les essais sont pilotés en déplacement).

3.3.3.3 Evolution des indicateurs

L'analyse que nous proposons s'appuie sur les figures 3.33, 3.34 et 3.35. Les données qui ont permis de tracer ces différentes courbes sont fournies en annexe C. Les symboles pleins figurant sur certains graphes correspondent aux éprouvettes présentant une ou plusieurs fissures macroscopiques. Les indicateurs sont alors calculés sur les volumes non affectés. La figure 3.33 propose un suivi des quatre indicateurs en fonction de la déformation principale maximale de la tranche considérée pour des éprouvettes ayant subi uniquement 5 cycles à différents niveaux de chargement macroscopique (0-1, 0-2, 0-4 et 0-6 mm de déplacement de traction). La figure 3.34 propose les mêmes résultats mais pour toutes les autres éprouvettes, *i.e.* celles ayant été sollicitées à différentes fractions de la durée de vie associée au chargement mécanique, soit 10%, 25%, 50% et 100% (figure 3.24). Enfin, la figure 3.35 présente le suivi des indicateurs en fonction du nombre de cycles. Pour des raisons de lisibilité et pour cette dernière figure, seules les données obtenues pour la tranche centrale sont présentées.

Si l'on s'intéresse dans un premier temps au rayon moyen des défauts, on constate qu'il ne dépend pas de la déformation locale que ce soit pour un nombre limité de cycles (figure 3.33a) ou un nombre de cycles plus conséquent (figure 3.34a) et que sa valeur semble augmenter légèrement (de l'ordre de 15%) avec le nombre de cycles (figure 3.35a). Le rayon moyen obtenu après 5 cycles de chargement est ainsi très proche de celui atteint quelques dizaines de milliers de cycles après. Par ailleurs, les valeurs obtenues sont très proches de celles proposées par Le Cam (2005). Il semble également que la dispersion des valeurs diminue avec la déformation locale.

¹⁰Et comme nous le verrons par la suite, les données s'intègrent parfaitement à celles provenant des éprouvettes non fissurées.

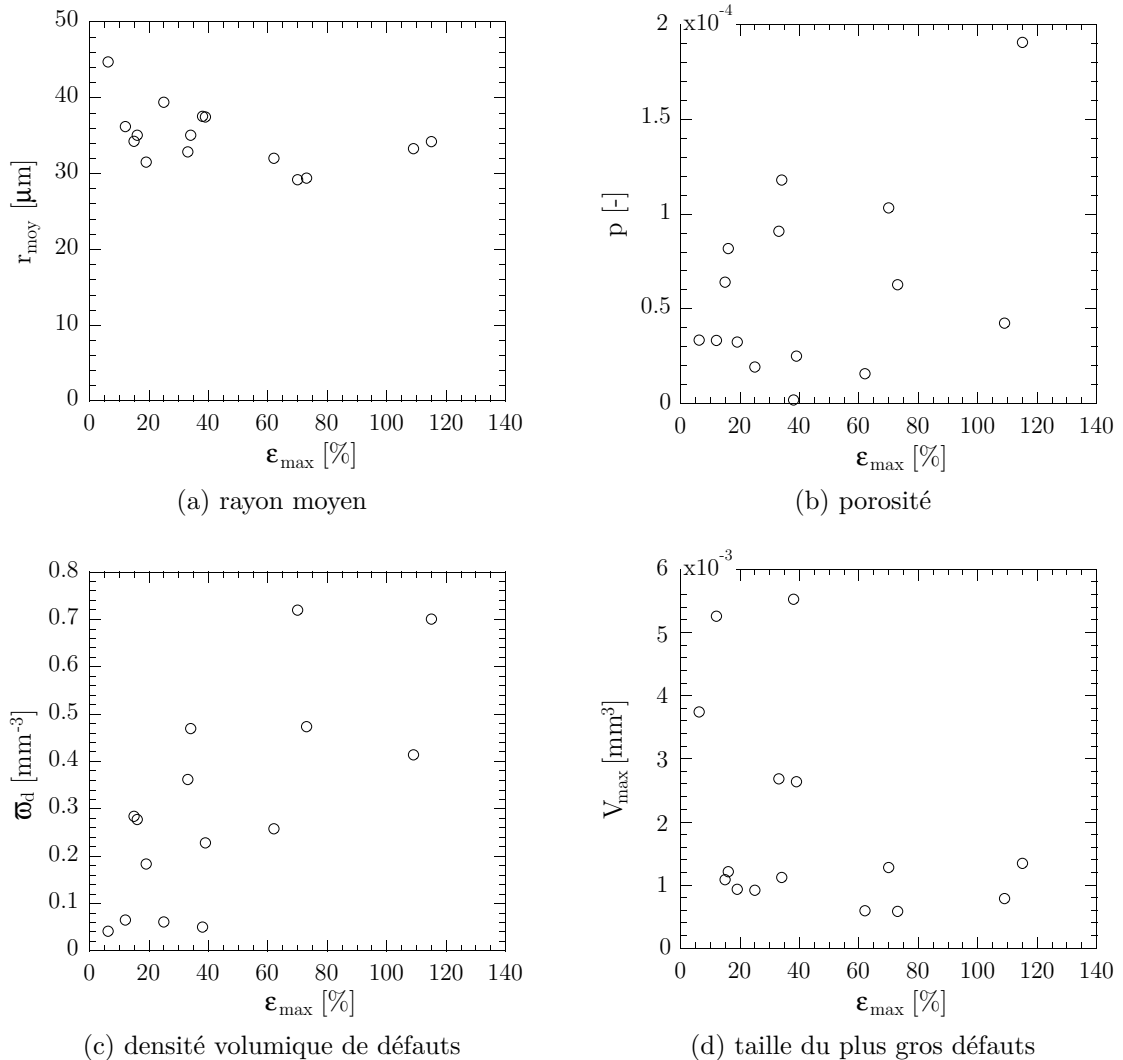


Figure 3.33 – Evolution des différents paramètres en fonction de la déformation principale maximale locale après 5 cycles.

Cette observation vient simplement de la nature « moyennée » de ce paramètre : les défauts étant moins nombreux pour de faibles sollicitations, les grosses cavités ont plus d'influence sur le rayon moyen. Le fait que le rayon moyen varie très peu avec le nombre de cycles implique que la distribution des défauts ne change pas, ce qui est en accord avec les résultats présentés sur la figure 3.32. Cela signifie également que l'on ne peut pas conclure de manière définitive quant à l'augmentation du rayon équivalent avec le nombre de cycles. Le rayon moyen équivalent des défauts étant une grandeur moyenne, il n'y a pas de suivi de la taille de quelques défauts qui nous aurait permis d'apporter des éléments de réponse plus précis. Le fait que l'on n'observe pas de croissance globale de l'ensemble de la population de défauts laisse toutefois penser que l'augmentation du rayon équivalent avec le nombre de cycles est

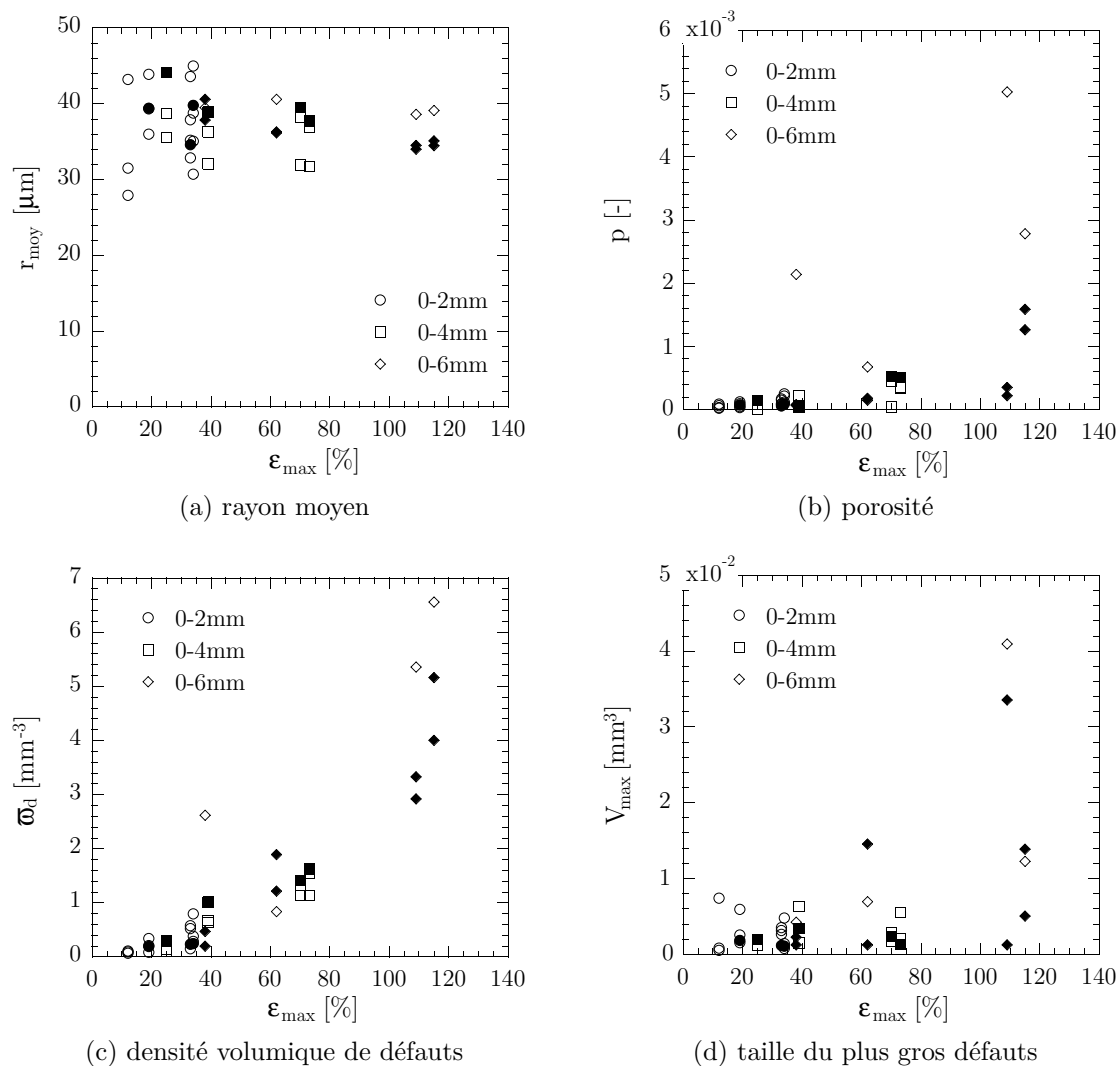


Figure 3.34 – Evolution des différents paramètres en fonction de la déformation principale maximale locale pour différents nombres de cycles.

faible.

Si l'on considère la densité volumique de défauts, on remarque qu'elle dépend fortement du chargement mécanique local pour de faibles nombres de cycles (3.33c), comme pour de grands nombres de cycles (figure 3.34c). Il est important de souligner que sur la figure 3.34c, toutes les données sont tracées (y compris les éprouvettes fissurées), permettant de constater un très bon accord entre les résultats provenant d'éprouvettes différentes pour un chargement mécanique local identique en déformation. La densité volumique de défauts évolue au cours des cycles (figure 3.35c). Après une évolution rapide pour de faibles nombres de cycles, il semblerait que l'on atteigne un plateau. Ce plateau n'est pas clairement visible sur la figure 3.35c à cause de l'échelle logarithmique utilisée, mais est beaucoup plus net si l'on trace les

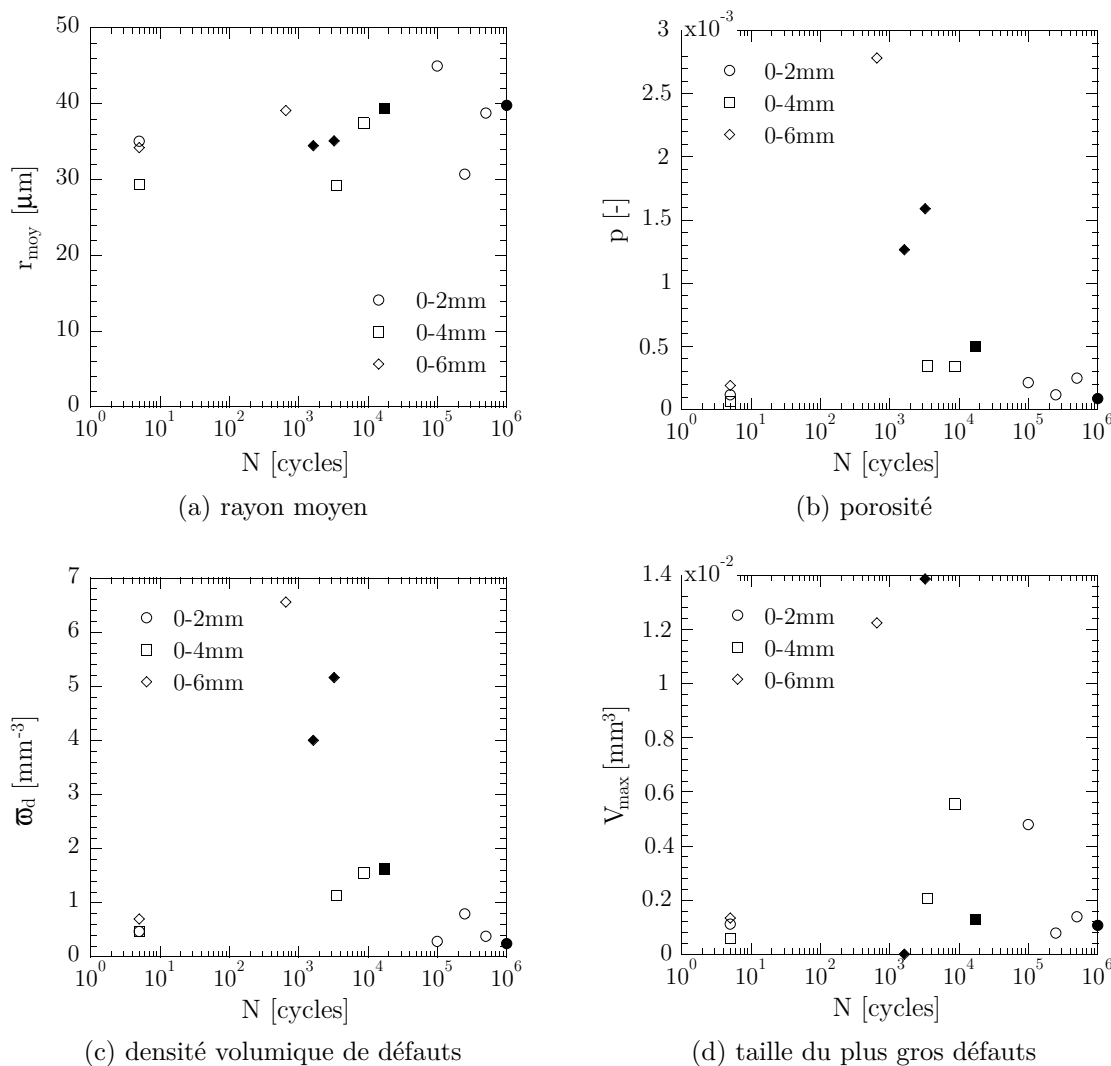


Figure 3.35 – Evolution des différents paramètres calculés dans la tranche centrale en fonction du nombre de cycles.

résultats en échelle linéaire (figure 3.36).

Une comparaison des figures 3.33d et 3.35d indique très clairement une augmentation de la taille du plus gros défaut. La cinétique de croissance de ces défauts dépend fortement du niveau de déformation local imposé.

La porosité est logiquement liée à la fois au nombre et à la taille des défauts. L'évolution de ce paramètre est représentée sur les figures 3.33b, 3.34b et 3.35b. A la vue des résultats, il semblerait que la porosité soit moins sensible au défaut maximal qu'au nombre de défauts, comme en témoigne les résultats obtenus à faibles nombre de cycles (comparaison des figures 3.33b, 3.33c et 3.33d) et à grand nombre de cycles (comparaison des figures 3.34b, 3.34c et 3.34d) où l'on constate que l'évolution de p est plus proche de celle de ϖ_d que de celle de V_{max} .

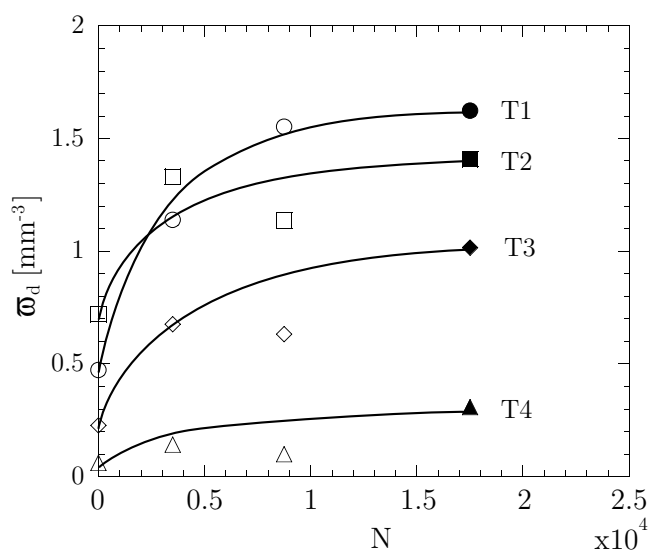


Figure 3.36 – Evolution de la densité volumique de défauts des différentes tranches en fonction du nombre de cycles pour un déplacement macroscopique de 4 mm.

3.3.4 Analyse des résultats

Les résultats présentés confirment et enrichissent les mécanismes d'amorçage de fissure classiquement étudiés par microscopie électronique à balayage. Nous attirons l'attention du lecteur sur le grand nombre de défauts initiés autour de particules proches alignées selon la direction de chargement et sur le fait que la densité volumique de défauts ne semble pas plus importante en pointe de fissure (bien que cette conclusion soit limitée par la résolution du moyen de mesure qui ne permet pas la détection de petits défauts), contredisant ainsi certaines études récentes (Saintier, 2001; Le Cam, 2005). Quelques défauts sont créés très rapidement : cinq cycles suffisent pour les initier, mais ils ne se propagent pas encore. On observe une dépendance très nette du nombre de défauts initiés au chargement macroscopique appliqué (donc à la déformation locale). Jusqu'à 10% de la durée de vie, deux observations peuvent être faites :

1. le nombre de défauts augmente rapidement ;
2. le rayon moyen évolue très peu.

Cette première étape peut ainsi être vue comme une période d'initiation pour la population de défauts qui se caractérise par une croissance très faible de la grande majorité des défauts et comme une période de croissance rapide éventuelle de quelques défauts. Ces constats sont en accord avec des résultats provenant de mesures MEB proposés par Le Cam (2005) et des mesures par micro-tomographie effectuées durant des essais de fatigue interrompus par Le Gorju Jago (2007). Il semble donc que le nombre de défauts activés dans un volume dépende très fortement du chargement mécanique local et atteigne une valeur stabilisée pour un nombre de cycles inférieur

à 10% de la durée de vie à l'amorçage. La dépendance de la densité volumique de défauts à ce chargement est par ailleurs clairement établie pour les différentes tranches analysées provenant d'éprouvettes différentes. Les cinétiques de croissance des gros défauts dépendent fortement du chargement mécanique local, ce qui est en total accord avec les approches en propagation de fissure. Après cette première étape, le rayon moyen des défauts augmente légèrement tandis que la densité volumique de défauts se stabilise. On peut en conclure qu'entre 10% et 50% de la durée de vie (voire même 100% pour les éprouvettes présentant déjà des fissures macroscopiques), les défauts croissent lentement jusqu'à ce qu'une fissure macroscopique apparaisse. Une coalescence globale n'est ainsi pas susceptible d'apparaître avant 50% de la durée de vie dans la mesure où nous n'observons pas de chute de la densité volumique de défauts et parce que l'augmentation du rayon moyen se fait de manière très lente. La coalescence aurait en effet réduit la densité volumique de défauts et augmenté leur taille. L'évolution du rayon moyen aurait par conséquent été plus marquée. Ces observations confirment le fait que la coalescence apparaît tardivement (Le Gorju Jago, 2007).

3.3.5 Discussion sur quelques critères d'amorçage

Nous proposons dans ce paragraphe une application des critères locaux d'amorçage classiquement utilisés aux mesures effectuées. Les résultats proposés étant obtenus après une moyenne sur un volume donné, ils ne peuvent pas être parfaitement représentatifs de grandeurs locales conduisant à l'apparition de défauts, mais cette confrontation peut cependant donner quelques pistes d'interprétation.

Les critères d'initiation basés sur une fraction de vide critique peuvent être exclus puisque la densité volumique de défauts et la porosité mesurées pour conditions de chargement distinctes conduisant à l'apparition d'une fissure macroscopique sont différentes (cf. figures 3.34b et 3.34c). Les critères basés sur une taille de défauts critique semblent pertinents car les cinétiques de croissance dépendent fortement du chargement mécanique appliqué. Ces critères restent toutefois difficilement identifiables dans notre cas étant donné le manque de données expérimentales à disposition (cf. figure 3.35d). De plus, ils nécessitent d'appliquer des concepts de la mécanique de la rupture à la propagation de micro-défauts. Les approches en propagation classiques (cf. paragraphe 3.1.1.1) doivent donc être modifiées pour prendre en compte le fait que la taille du défaut est du même ordre de grandeur que celle de la microstructure. Pour davantage d'informations sur ce sujet, le lecteur est invité à se référer à l'ouvrage de Murakami (2002) qui, bien que dédié aux matériaux métalliques, permet d'alimenter ces propos. Enfin, la dernière famille de critères que l'on évoquera sont les critères énergétiques, plus particulièrement les critères basés sur l'énergie dissipée cumulée par la population de défauts au cours des cycles. Ces critères semblent particulièrement adaptés dans notre cas d'étude puisqu'il est aisé de modéliser l'initiation et qu'il est possible d'utiliser les données issues de l'analyse par micro-tomographie pour intégrer du « sens physique » à partir des mesures microscopiques. Nous proposons

dans la partie 3.4 de développer un critère de ce type.

3.3.6 Quelques mots sur le caoutchouc naturel

La même démarche a été mise en oeuvre sur le caoutchouc naturel. Il ressort de cette étude les points suivants :

- les mécanismes d’amorçage et de propagation sont les mêmes que ceux identifiés pour le polychloroprène (cf. section 3.3.2) ;
- la corrélation avec les indicateurs mécaniques obtenus par un calcul par éléments finis et la population de défauts détectés est excellente comme en témoigne les résultats présentés sur la figure 3.37 : l’analyse par tranche où chaque tranche est caractérisée par la déformation principale maximale en peau est ainsi justifiée ;
- la localisation des défauts en sub-surface (distance comprise entre 200 et 300 μm) et non en surface illustre un effet de localisation des sites d’initiation, vraisemblablement explicable par un effet du procédé de fabrication ;
- la résolution du système d’acquisition n’est pas suffisante pour permettre une description statistique des populations de défauts ;
- contrairement au polychloroprène, la densité volumique de défauts continue à croître au cours de l’essai de fatigue et ne commence à se stabiliser qu’à 50% de la durée de vie : le scénario d’endommagement est donc différent entre ces deux matériaux ;
- la densité volumique de défauts dépend donc à la fois du chargement mécanique local et du nombre de cycles.

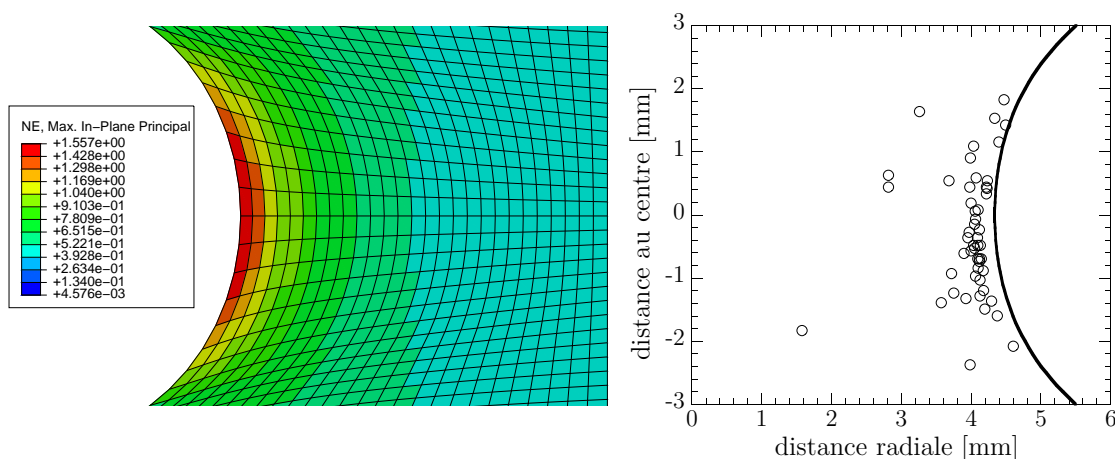


Figure 3.37 – Corrélation entre la répartition des défauts et le champ de déformation principale nominale. Conditions de chargement mécanique : $d_{\text{max}} = 8.1 \text{ mm}$, 50% de N_i .

3.4 Proposition d'un critère d'endurance énergétique

3.4.1 Principe du critère

Le critère énergétique que nous proposons part du postulat suivant : quelles que soient les conditions de chargement mécanique, il existe une énergie dissipée critique associée aux mécanismes d'endommagement par fatigue, notée E_D , constante pour les conditions étudiées pouvant par conséquent être considérée comme une propriété intrinsèque au matériau. Cette approche est finalement proche de celle proposée par Mars (2001) qui s'appuie sur une densité d'énergie de fissuration (cracking energy density) cumulée au cours des cycles et supposée être représentative de l'ouverture des fissures. Cette énergie critique se définit comme l'énergie dissipée pour un cycle par les mécanismes de fatigue, notée $E_{diss,f}$, cumulée depuis le premier cycle de chargement jusqu'au nombre de cycles correspondant à l'initiation :

$$E_D = \sum_{N=1}^{N_i} E_{diss,f}(N) \quad (3.28)$$

L'énergie dissipée par cycle, représentative de l'endommagement par fatigue, évolue, *a priori*, avec le nombre de cycles puisque l'endommagement est lui aussi évolutif. De plus, cette quantité est très difficilement quantifiable car elle représente la fraction de l'hystérésis associée aux mécanismes de fatigue (cf. paragraphe 1.3.3.2 page 26). Or, il n'est pas possible, compte tenu de nos connaissances actuelles, d'évaluer les différentes contributions de cette hystérésis, et donc d'estimer leur proportion. Afin de relier cette énergie à des grandeurs plus facilement mesurables ou quantifiables, nous allons supposer qu'elle est reliée à l'énergie dissipée totale (associée à la boucle d'hystérésis) – sans chercher à identifier les différents phénomènes incriminés – via un facteur de pondération fonction de la densité volumique de défauts ϖ_d et du volume V considéré, ce qui nous permet de tirer profit des mesures micro réalisées. En d'autres termes, le ratio entre l'énergie dissipée par les mécanismes de fatigue et l'énergie dissipée totale dépend directement de la population de défauts détectée dans le volume considéré :

$$E_{diss,f} = A \cdot \varpi_d(\varepsilon_{\max}, N) \cdot V(N) \cdot E_{diss}(\varepsilon_{\max}, N) \quad (3.29)$$

Dans cette expression, le volume étudié dépend du nombre de cycles. Cette dépendance peut venir par exemple de la compressibilité induite par l'endommagement (Andrieux, 1996). Dans la suite, nous négligerons les variations de volume au cours des essais et pourrons ainsi considérer V comme une constante. Ce choix est motivé par les très faibles variations de volume mises en jeu et qui sont, dans la pratique, extrêmement difficiles à évaluer. L'énergie dissipée totale, E_{diss} , dépend elle aussi du nombre de cycles. L'existence d'une température d'auto-échauffement stabilisée (figure 3.38) nous indique cependant qu'il existe une énergie dissipée totale proche

d'une constante¹¹ : un équilibre se crée entre ce qui est perdu aux conditions aux limites et ce qui est apporté par la sollicitation mécanique. En intégrant ces hypothèses

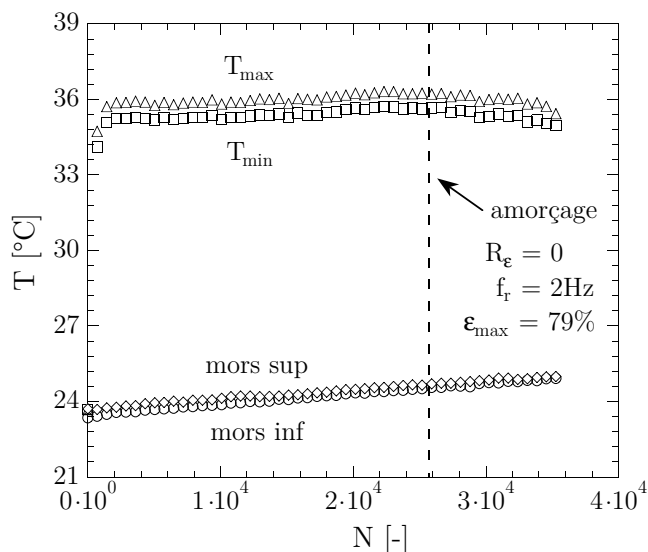


Figure 3.38 – Evolution de la température durant un essai de fatigue.

simplificatrices dans l'expression 3.28, on a :

$$E_D = A \cdot V \cdot E_{diss}(\varepsilon_{\max}) \sum_{N=1}^{N_i} \varpi_d(\varepsilon_{\max}, N) \quad (3.30)$$

Pour tirer parti des données issues de l'analyse de l'endommagement par microtomographie, l'idée est d'utiliser un découpage identique à celui déjà réalisé. Le volume étudié sera le volume central (tranche T1, cf. figure 3.31), endroit systématique d'amorçage. Compte tenu du dépouillement présenté précédemment, la variable ϖ_d peut être identifiée facilement. En revanche, la quantité $E_{diss}(\varepsilon_{\max})$, qui représente l'énergie dissipée moyenne dans le volume étudié, reste encore une inconnue du problème. Expérimentalement, les essais d'auto-échauffement nous donnent accès à une cartographie de température surfacique, conséquence du champ de source volumique que l'on souhaite identifier (cf. paragraphe 3.1.4 concernant l'équation de la chaleur). Pour remonter au terme source, il nous faut par conséquent un modèle définissant les membres de droite de l'équation de chaleur (eq. 3.27 page 101) :

$$\rho c \dot{T} + \text{div}(\vec{\mathbf{q}}) = E_{diss} \quad (3.31)$$

De plus, les éprouvettes utilisées étant à géométrie complexe, nous ne pouvons pas nous baser sur la réponse globale de la structure pour évaluer ce terme source¹². Nous allons ainsi devoir mettre en place une modélisation numérique du problème

¹¹Hormis durant les premiers cycles de chargement nécessaires à l'accomodation du matériau.

¹²On rappelle que le terme source peut être relié à l'aire de la boucle d'hystérésis.

qui, s'appuyant sur un modèle local de terme source (qu'il faudra définir), utilisera la richesse des cartographies de température pour identifier de manière inverse les paramètres du modèle nous permettant ainsi d'accéder à la cartographie du champ de source volumique, *i.e.* d'énergie dissipée, et donc d'alimenter le critère de fin de vie proposé. Nous présentons dans la partie suivante la méthodologie mise en place pour calculer le terme source.

3.4.2 Calcul de l'énergie dissipée

Comme évoqué dans le chapitre 1, il existe deux façons de modéliser l'auto-échauffement dans la littérature : soit la mise en place d'une modélisation explicite de l'énergie dissipée grâce à un modèle à hystérésis (de type visco-hyperélastique par exemple), soit une modélisation dite « simplifiée » consistant à calculer une énergie dissipée sur la base d'un simple comportement hyperélastique. Il paraît évident que la première approche, bien que séduisante sur le papier, est très complexe à mettre en œuvre, aussi bien en termes d'écriture que d'implantation et d'identification, et nécessite une très bonne description du comportement sous chargement cyclique. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre et d'utilisation, notre attention s'est plutôt portée vers un modèle de la seconde catégorie et nous avons fait le choix d'utiliser le modèle développé par Le Chenadec (2008) durant sa thèse. On s'attachera, bien évidemment, à vérifier la robustesse de ce modèle en s'appuyant sur la base de données conséquente que nous avons générée pour l'analyse de l'auto-échauffement.

3.4.2.1 Présentation du modèle et stratégie d'analyse

Pour tirer parti de la différence de temps caractéristiques entre les problèmes mécanique et thermique, une stratégie basée sur un couplage faible pour la résolution du problème thermomécanique est adoptée : le problème mécanique est dans un premier temps résolu sur un cycle, l'énergie dissipée est ensuite calculée à partir des grandeurs mécaniques et introduite comme source de chaleur dans le problème thermique, qui est résolu sur un grand nombre de cycles. Cependant, pour appliquer cette stratégie de résolution, le calcul thermique doit se faire sur une géométrie fixe. L'auteur propose de réaliser le calcul sur la géométrie de référence et de prendre en compte les changements de géométrie durant un cycle mécanique en introduisant une équation de la chaleur moyennée sur une période. Les sources de chaleur lagrangiennes sont calculées à partir d'une loi puissance :

$$E_{diss} = \kappa E_{cyc}^\gamma \quad (3.32)$$

où E_{cyc} représente une énergie cyclique définie par :

$$E_{cyc} = \int_{\mathbf{E}_{\min}^{(0)}}^{\mathbf{E}_{\max}^{(0)}} (\mathbf{T}^{(0)} - \mathbf{T}_{\min}^{(0)}) : d\mathbf{E}^{(0)} \quad (3.33)$$

où $\mathbf{E}^{(0)}$ et $\mathbf{T}^{(0)}$ sont les tenseurs conjugués de Hill d'ordre 0 définis comme suit :

$$\mathbf{E}^{(0)} = \ln \mathbf{U} \quad (3.34)$$

et

$$\mathbf{T}^{(0)} = J\mathbf{R}^t\boldsymbol{\sigma}\mathbf{R} \quad (3.35)$$

Cette énergie cyclique, E_{cyc} , représente l'énergie nécessaire au système pour se déformer au delà de sa déformation minimale imposée au cours du cycle (cf. figure 3.39).

Remarque : dans la version originelle du critère, le paramètre γ dépendait de la température et permettait de rendre compte du fait que la dissipation diminue avec la température. Pour simplifier son identification, nous avons supprimé cette dépendance pour le considérer comme une constante. Ceci réduit bien entendu le champ d'application du critère à des niveaux d'auto-échauffement modérés (inférieurs à 15°C), mais, comme nous le verrons par la suite, cela ne dégrade pas les prédictions du modèle dans notre cas.

La mise en œuvre du critère (réalisée par Denis Taveau, TRELLEBORG Automotive), appliquée au cas des éprouvettes AE2, est représentée sur le schéma 3.39. Notons tout d'abord que les différents calculs sont réalisés en axisymétrie afin de réduire le temps de calcul. Un calcul mécanique réalisé sous Abaqus/Standard est

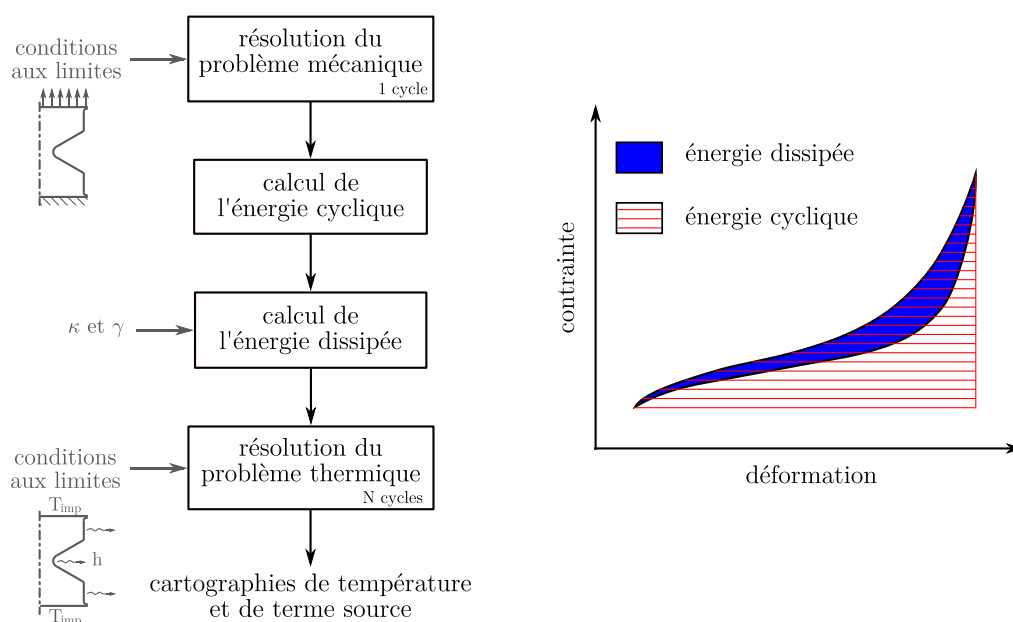


Figure 3.39 – Schéma de résolution du problème thermomécanique et représentation graphique de l'énergie cyclique.

dans un premier temps réalisé sur un cycle défini par les déplacements minimal et maximal d_{min} et d_{max} que l'on applique sur la partie supérieure de l'éprouvette, la partie inférieure étant encastree. Les différentes grandeurs nécessaires pour le calcul de l'énergie cyclique, *i.e.* \mathbf{F} et $\boldsymbol{\sigma}$, sont ensuite lues par un programme Matlab (à l'aide de sous-programmes fortran) qui effectue ensuite le calcul de l'énergie cyclique,

puis celui de l'énergie dissipée (connaissant les paramètres κ et γ). Cette énergie ainsi calculée est enfin utilisée comme terme source dans le calcul thermique, réalisé lui aussi sous Abaqus/Standard via l'utilisation des sous-routines utilisateurs HETVAL et USDFLD. Les conditions aux limites du problème thermique sont représentées schématiquement sur la figure 3.39 et consistent en une température imposée sur les parties inférieure et supérieure des éprouvettes permettant de prendre en compte l'échauffement de la machine d'essai durant le test simulé¹³ et d'un flux convectif défini par le coefficient de convection h sur le bord libre de l'éprouvette. Enfin, soulignons que les maillages utilisés pour le problème mécanique et thermique doivent être identiques.

3.4.2.2 Identification des paramètres

Le modèle et la démarche d'implantation ayant été discutés dans le paragraphe précédent, nous présentons la méthodologie mise en place pour identifier, pour les deux matériaux de l'étude, les différents paramètres intervenants. Les différentes grandeurs à définir sont :

- le potentiel hyperélastique servant à calculer la contrainte $\mathbf{T}^{(0)}$ et l'énergie cyclique E_{cyc} ;
- les paramètres matériaux intervenant dans l'équation de la chaleur (masse volumique ρ , capacité calorifique c et conductivité k) ;
- les conditions aux limites thermiques (coefficient de convection h) ;
- les paramètres de la loi reliant E_{diss} à E_{cyc} , κ et γ (équation 3.32).

Le potentiel hyperélastique et les paramètres matériaux (ρ , c et k) ont été identifiés par TRELLEBORG Automotive et TRELLEBORG Engineered Systems sur la base d'essais de caractérisation standards. Pour des raisons de confidentialité, les paramètres obtenus et la base expérimentale ne sont pas communiqués. Les conditions aux limites thermiques, *i.e.* le coefficient h , et les paramètres de la loi reliant E_{diss} à E_{cyc} sont identifiés de manière inverse à partir de la réponse éléments finis du modèle, en deux temps et de manière entièrement découplée : les conditions aux limites thermiques sont dans un premier temps identifiées par le biais d'un essai de refroidissement, puis les paramètres κ et γ sont identifiés à partir d'un profil de température obtenu pour une condition de chargement mécanique donné.

a. Identification du coefficient de convection

Le coefficient de convection, qui caractérise les conditions d'échange avec l'air, est identifié de manière inverse par le biais d'un essai de refroidissement¹⁴ consistant

¹³Nous aurions également pu prendre en compte cet échauffement par l'intermédiaire d'un flux convectif, mais ceci rajoute une inconnue au problème. De plus, nous disposons de ces variations de températures grâce aux mesures thermiques. . .

¹⁴L'utilisation d'un essai de refroidissement statique pour identifier le coefficient de convection h peut être discutable pour les élastomères en raison des déplacements importants du vérin durant les

à solliciter l'éprouvette de manière cyclique jusqu'à l'obtention d'un profil de température stabilisé et à mesurer le temps de retour à l'équilibre de la zone centrale de l'éprouvette. On identifie ensuite un temps caractéristique τ_{eq} à partir de la descente en température en s'appuyant sur une loi du type :

$$T = T_0 + \theta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{eq}}\right) \quad (3.36)$$

La constante τ_{eq} identifiée expérimentalement sur la base de plusieurs essais à différents niveaux de chargement est de 153 s. On cherche ensuite, à partir d'une identification inverse sur la base d'un calcul éléments finis, le coefficient h qui permet de retrouver un temps caractéristique similaire (figure 3.40a). Pour ce calcul, il est important de noter que les valeurs des paramètres de la loi reliant E_{diss} à E_{cyc} , κ et γ , influencent le niveau d'auto-échauffement atteint, mais pas la valeur de la constante de temps τ_{eq} , permettant ainsi de fixer ces paramètres à des valeurs arbitraires pour l'identification de h .

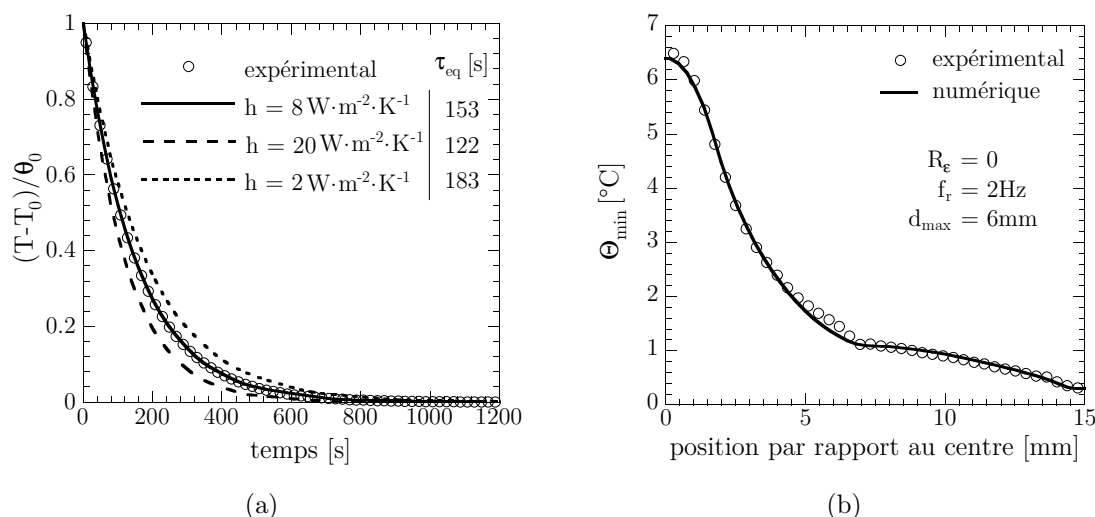


Figure 3.40 – Identification des paramètres du problème thermique pour le caoutchouc naturel.

b. Identification des paramètres de la loi reliant E_{diss} à E_{cyc}

Les paramètres de la loi reliant E_{diss} à E_{cyc} , κ et γ , sont enfin identifiés à partir d'un profil de température stabilisé mesuré pour une condition de chargement

essais qui engendrent des flux d'air d'autant plus importants que les déplacements du vérin le sont. On devrait donc en toute rigueur identifier un coefficient de convection pour chaque amplitude de déplacement vérin. Cependant, comme nous le verrons par la suite, les prédictions du modèle restent excellentes avec la démarche proposée.

donnée ($R_\varepsilon = 0$, $f_r = 2$ Hz et $d_{\max} = 6$ mm) et obtenu lorsque l'éprouvette est en position déformée minimale. L'optimisation est effectuée de manière graphique. La figure 3.40b, qui présente les résultats obtenus après optimisation, illustre une très bonne corrélation essai/calcul dans le cas du caoutchouc naturel. L'identification des paramètres pour le polychloroprène donne des résultats tout aussi satisfaisants. Les différents paramètres identifiés sont regroupés dans le tableau 3.5.

matériau	h [$\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$]	κ	γ
NR	8	0.098	0.69
CR	8	0.75	1.04

Tableau 3.5 – Paramètres identifiés et utilisés pour l'exploitation du modèle permettant de simuler l'auto-échauffement.

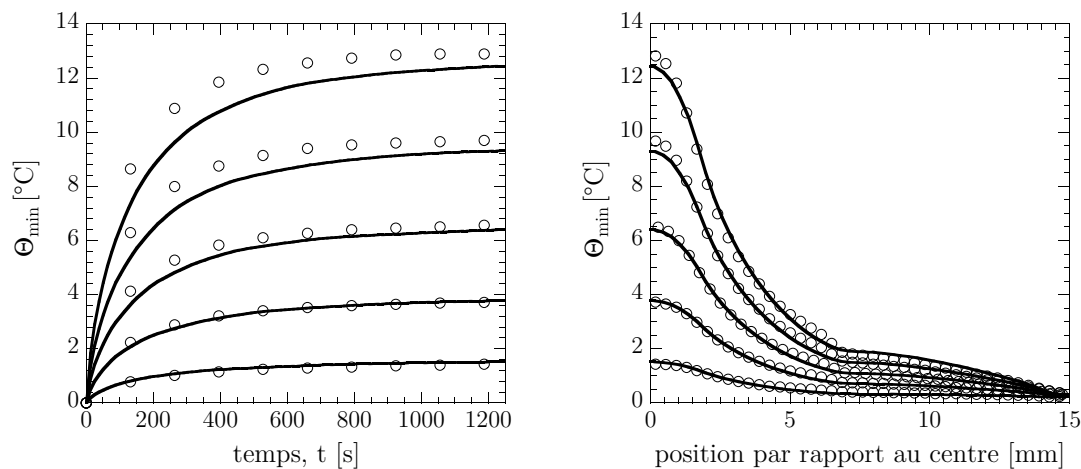
Remarque importante : Nous aurions dû en toute rigueur utiliser le profil moyen de température (au sens moyenne temporelle) compte tenu du fait que l'on résout une équation de la chaleur moyennée sur une période. Cependant, la température moyenne étant assez proche de la température mesurée en position déformée minimale en raison de l'inversion thermoélastique (cf. figure 3.11b), on choisit d'assimiler la température moyenne à la température mesurée en position non déformée.

3.4.2.3 Validation de l'identification des paramètres

La validation des paramètres identifiés est effectuée en simulant des données issues de la base de données expérimentale qui n'ont pas été exploitées durant la phase d'identification. La figure 3.41 présente une confrontation essai/calcul obtenue pour le NR pour différents niveaux de chargements à une fréquence de 2 Hz à $R_\varepsilon = 0$. On constate que les prédictions du modèle sont tout à fait satisfaisantes. D'autres simulations effectuées pour les autres essais de la base de données ont montré la robustesse de l'identification puisque les effets de fréquence, de rapport de charge et de volume sont correctement pris en compte, ce qui nous permet de valider de manière exhaustive le modèle et son identification.

3.4.2.4 Calcul du terme source moyen

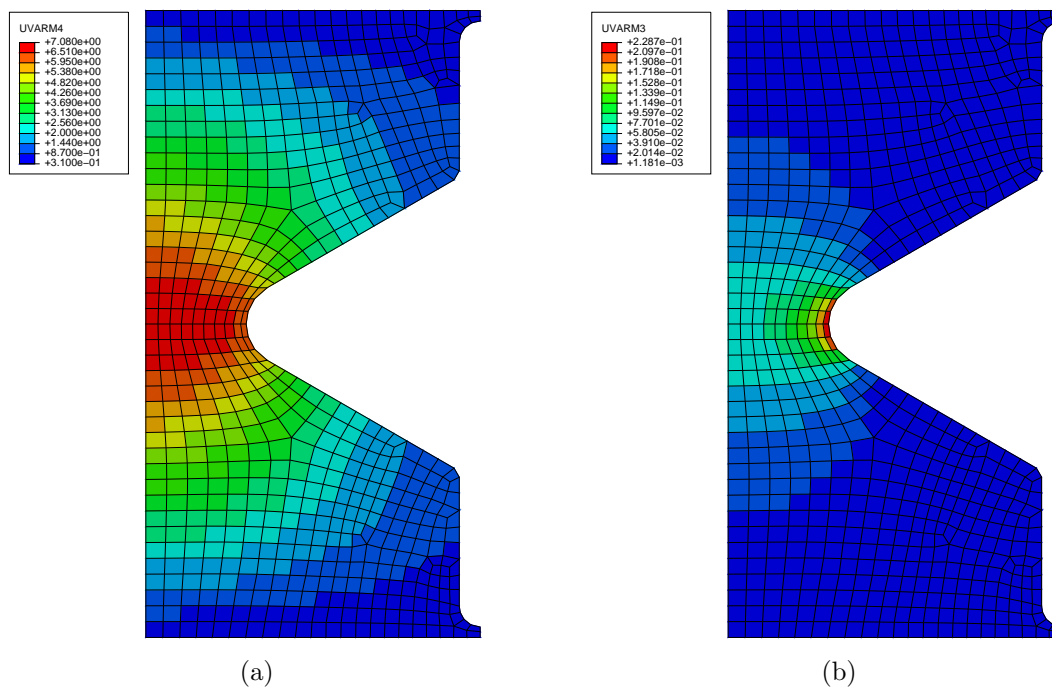
Grâce au modèle identifié, il est possible de simuler les essais d'auto-échauffement et d'avoir accès à la cartographie des variations de température (figure 3.42a) et d'énergie dissipée (figure 3.42b). A partir des résultats obtenus pour différentes conditions de chargement, on calcule l'énergie dissipée moyenne E_{diss} dans le volume étudié (disque central de 1 mm d'épaisseur) pour ces différentes conditions. La figure 3.43 propose une corrélation, pour le caoutchouc naturel, entre cette grandeur et l'auto-échauffement mesuré en surface. Comme nous pouvons le constater, on



(a) évolution temporelle de la zone centrale de l'éprouvette

(b) profil stabilisé

Figure 3.41 – Validation de l'identification des paramètres du problème d'auto-échauffement par simulation de l'éprouvette AE2 à $f_r = 2$ Hz et $R_\epsilon = 0$ (simulation : —, expérimental : \circ). Les résultats concernent le caoutchouc naturel.



(a)

(b)

Figure 3.42 – Cartographies (valeurs moyennes par élément) (a) d'auto-échauffement stabilisé [unité : $^{\circ}\text{C}$] et (b) d'énergie dissipée [unité : $10^{-6}\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$]. Les résultats sont obtenus pour le NR ($d_{\text{max}} = 6$ mm, $R_\epsilon = 0$, $f_r = 2$ Hz).

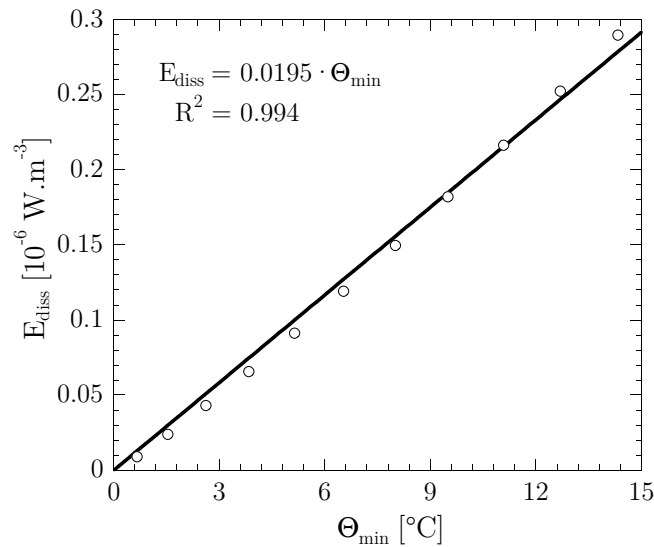


Figure 3.43 – Relation entre l'énergie dissipée moyenne et l'auto-échauffement mesuré en surface pour le caoutchouc naturel.

peut raisonnablement supposer, pour les niveaux d'auto-échauffement mesurés, une dépendance linéaire entre les deux variables. Pour des niveaux d'auto-échauffement supérieurs à 15°C, cette approximation devient fautive. Cette relation a également pu être vérifiée pour le polychloroprène de l'étude. Par ailleurs, différents calculs par éléments finis réalisés avec différents jeux de paramètres κ et γ , permettant de simuler la réponse thermique de divers matériaux sous sollicitations cycliques, ont montré que cette relation était valide jusqu'à des niveaux d'auto-échauffement de l'ordre de 15°C, et ce, quel que soit le matériau considéré. Pour cette géométrie d'éprouvette, les variations de température étant toujours inférieures, voire très proches, de cette valeur, on peut supposer :

$$E_{diss} = B \cdot \Theta_{\min} \quad (3.37)$$

Du point de vue de la mise en œuvre du critère (pour la géométrie d'éprouvette utilisée), ce résultat est important puisqu'il signifie que l'on peut approximer l'énergie dissipée moyenne (dans le volume étudié) par l'auto-échauffement mesuré en surface et permet une simplification intéressante de l'approche.

3.4.2.5 Conclusion

L'utilisation d'un modèle permettant de calculer un terme source local constitue un point clé quant à l'utilisation du critère énergétique proposé pour des structures industrielles à géométrie complexe. Le modèle utilisé est simple et ne demande que deux paramètres. L'identification inverse de ces paramètres, ainsi que des conditions aux limites thermiques, que nous avons effectuée à partir de la base de données générée pour l'étude de l'auto-échauffement sous chargement cyclique, a permis

de mettre en avant la robustesse du modèle et de son identification pour les deux matériaux de l'étude. Enfin, nous avons montré, dans le cas des éprouvettes AE2 et de la démarche présentée lors de la définition du critère énergétique, que l'on pouvait approximer le terme source moyen par l'auto-échauffement mesuré en surface, nous permettant ainsi de nous affranchir de l'utilisation de cet outil numérique pour l'utilisation du critère de fin de vie pour les éprouvettes utilisées.

3.4.3 Validation du critère pour le polychloroprène

3.4.3.1 Simplification du critère

En injectant l'équation 3.37 dans l'équation 3.30, il vient :

$$E_D = A \cdot B \cdot V \cdot \Theta_{\min}(\varepsilon_{\max}) \cdot \sum_{N=1}^{N_i} \varpi_d(\varepsilon_{\max}, N) \quad (3.38)$$

Or, nous avons montré dans le paragraphe 3.3.4 que la densité volumique de défauts du polychloroprène atteignait une valeur stabilisée fonction du chargement mécanique local pour un nombre de cycles correspondant à environ 10% de la durée de vie. On peut dès lors négliger, pour ce matériau, la dépendance de ϖ_d au nombre de cycles. L'équation 3.38 devient alors :

$$E_D = A \cdot B \cdot V \cdot \Theta_{\min}(\varepsilon_{\max}) \cdot N_i \cdot \varpi_d(\varepsilon_{\max}) \quad (3.39)$$

Ce qui revient à vérifier, pour un volume donné :

$$\Theta_{\min}(\varepsilon_{\max}) \cdot N_i \cdot \varpi_d(\varepsilon_{\max}) = \frac{E_D}{A \cdot B \cdot V} = C \quad (3.40)$$

où C est une constante. Cette expression donne de manière implicite $N_i = f(\varepsilon_{\max})$. Il est par conséquent possible de reconstruire la courbe d'endurance connaissant la constante C et les lois d'évolutions de Θ_{\min} et ϖ_d .

3.4.3.2 Validation expérimentale de l'approche

Le modèle proposé ne possède qu'un paramètre, C . Les données nécessaires à son identification sont :

- un point sur la courbe d'endurance (figure 3.44a) ;
- la courbe d'auto-échauffement (figure 3.44b) ;
- la courbe reliant ϖ_d et ε_{\max} (figure 3.44c).

Nous proposons dans un premier temps de vérifier la pertinence de l'approche en vérifiant que le paramètre C est bien une constante. A partir des lois puissance identifiées pour chacune des courbes présentées sur la figure 3.44, nous identifions les grandeurs nécessaires au calcul de C (équation 3.40). Le tableau 3.6 synthétise les résultats obtenus pour trois conditions de chargement distinctes. Comme nous pouvons le constater, suivant les conditions de chargement, les paramètres C identifiés sont très proches (de l'ordre de $4.4 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}$), ce qui montre qu'il peut

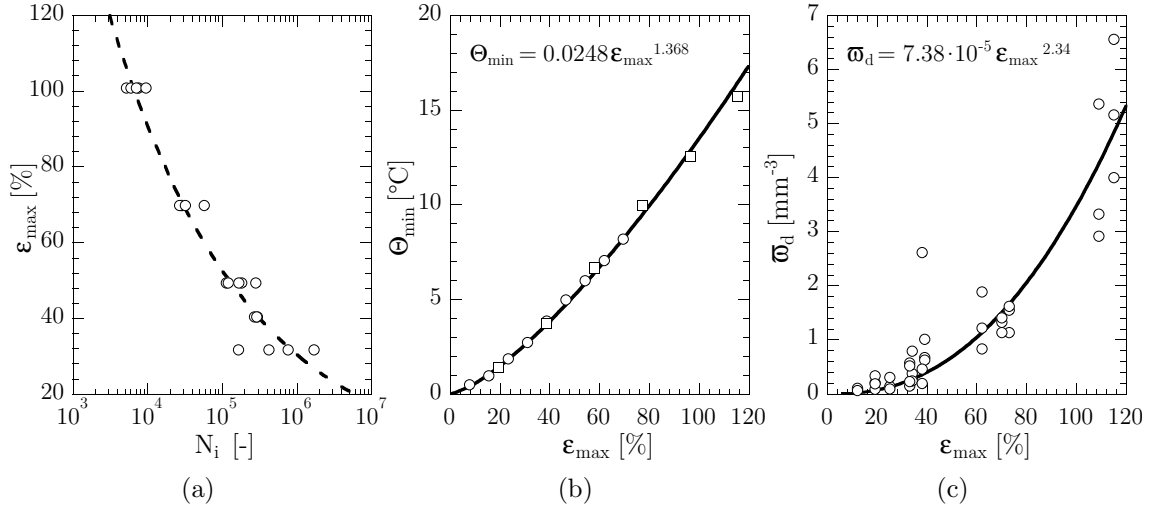


Figure 3.44 – Données d'entrée servant à l'identification du critère énergétique.

ε_{\max}	N_i [cycles]	ϖ_d [mm ⁻³]	Θ_{\min} [°C]	C [mm ⁻³ ·°C]
30%	10^6	0.2	2.2	$4.4 \cdot 10^5$
70%	$3.5 \cdot 10^4$	1.5	8.2	$4.305 \cdot 10^5$
110%	$6.5 \cdot 10^3$	4.5	15.2	$4.446 \cdot 10^5$

Tableau 3.6 – Calcul du paramètre du modèle énergétique pour différentes conditions de chargement.

être considéré comme une constante, validant de ce fait les différentes hypothèses simplificatrices effectuées au paragraphe précédent.

Pour valider cette identification, nous proposons maintenant de reconstruire la courbe d'endurance en nous basant sur l'équation 3.40 et sur les fonctions puissance associées à Θ_{\min} et ϖ_d préalablement identifiées et présentées sur les figures 3.44b et 3.44c. La courbe d'endurance reconstruite à partir d'une valeur de la constante $C = 4.4 \cdot 10^5 \text{ mm}^{-3}$ (soit la constante identifiée à partir du point de la courbe d'endurance associé à une déformation de 30%), est présentée sur la figure 3.45. L'accord entre les points expérimentaux et le modèle est excellent. Comme la valeur de la constante C identifiée varie légèrement d'une condition à l'autre (cf. tableau 3.6), nous avons également tracé les courbes de Wöhler obtenues si l'on fait varier la valeur de la constante de 15%. Comme nous pouvons le constater, les prédictions restent très bonnes, ce qui permet de valider, pour ce matériau, l'approche proposée.

Selon l'approche proposée et les résultats présentés (cf. figure 3.44b et 3.44c), la dispersion expérimentale observée en fatigue pourrait s'expliquer par la disper-

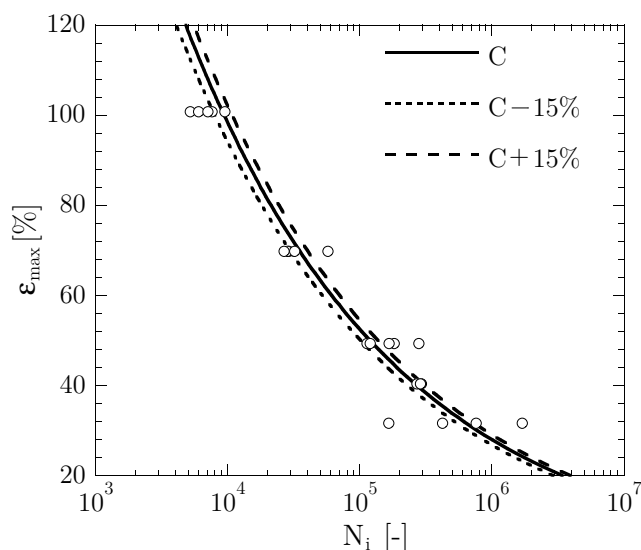


Figure 3.45 – Prédiction de la courbe d’endurance et influence de la constante C sur les prédictions.

sion des populations de défauts d’une éprouvette à l’autre¹⁵. Nous nous proposons d’identifier trois fonctions puissances différentes pour la densité volumique de défauts correspondants aux valeurs extrêmes et à la valeur moyenne (3.46a), puis connaissant ces fonctions, on reconstruit les courbes de Wöhler associées. Les résultats, présentés sur la figure 3.46b, montrent que la dispersion expérimentale observée en fatigue est correctement prise en compte, ce qui laisse supposer qu’en proposant une description plus fine de la courbe décrivant la densité volumique de défauts, il serait possible de tracer une courbe d’endurance et la dispersion qui lui est associée.

Remarque : l’application du critère d’endurance énergétique au caoutchouc naturel n’est pas possible en l’état puisque le manque de données expérimentales empêche une description suffisante du terme $\varpi_d(\varepsilon_{\max}, N)$.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une démarche d’identification « rapide » des propriétés à la fatigue des élastomères basée sur l’utilisation de données issues d’essais d’auto-échauffement et de mesures par micro-tomographie aux rayons X. Nous avons dans un premier temps proposé un protocole rigoureux de suivi de la température sous sollicitations cycliques pour les matériaux élastomères en grandes

¹⁵Il est important de souligner que nous avons accès à cette dispersion car nous utilisons de nombreuses éprouvettes pour la caractérisation de la population de défauts. Une description aussi fine n’aurait pas été possible si l’on avait choisi de suivre la même éprouvette au cours des essais de fatigue interrompus.

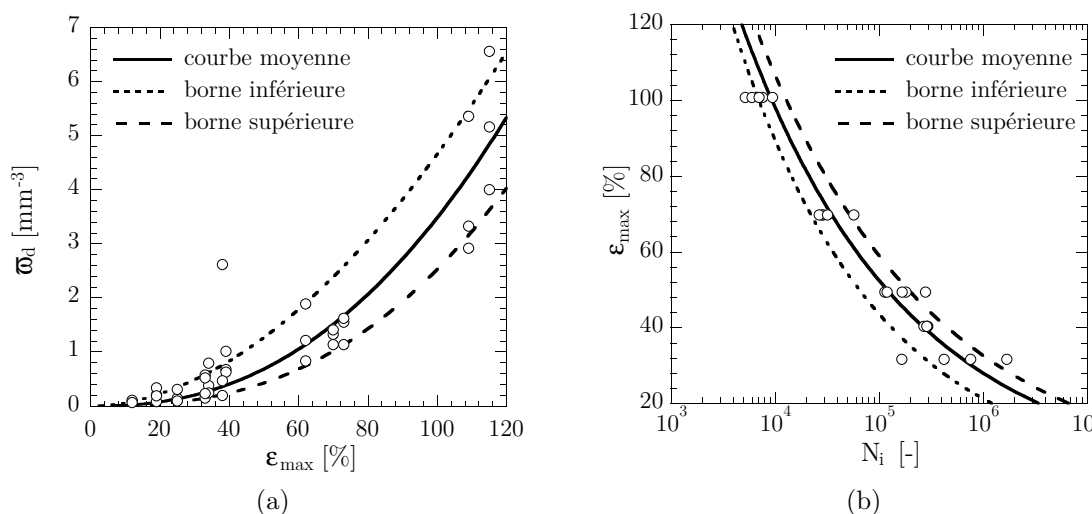


Figure 3.46 – Identification de la dispersion des populations de défauts (a) et estimation de la dispersion observée en fatigue (b).

déformations. Ce protocole permet une distinction entre la dissipation intrinsèque responsable de l'élévation moyenne de la température¹⁶ et les termes de couplages thermomécaniques responsables des oscillations de cette température autour de cette valeur moyenne. Une analyse de ces termes de couplages a ensuite été menée, tirant avantage de la précision des moyens de mesures. Ainsi, nous avons notamment pu détecter l'inversion thermoélastique ou encore caractériser la signature thermique atypique de la cristallisation sous contraintes du matériau. Nous avons ensuite cherché à identifier un indicateur des propriétés en fatigue par une simple analyse de la courbe d'auto-échauffement. Un dépouillement empirique, dont nous avons illustré l'intérêt pour une large gamme de matériaux industriels mais également les limites pour différentes classes de matériaux « bien choisis », a été proposé. Il ressort de cette étude que la signature thermique des phénomènes de fatigue est difficile à dissocier de celle des autres mécanismes dissipatifs et qu'il est nécessaire d'avoir une information plus « micro », représentative des propriétés en fatigue, afin de faciliter cette dissociation. De plus, en vue d'étendre la démarche à d'autres géométries d'éprouvette, il est indispensable d'avoir accès aux termes sources.

C'est pourquoi, dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons présenté des résultats issus d'une analyse des populations de défauts à partir de mesures par micro-tomographie aux rayons X. Les mécanismes d'initiation et de propagation de fissures ont dans un premier temps été mis en avant. Puis une analyse volumique par tranche a été menée afin de caractériser la population de défauts en fonction du nombre de cycles et du chargement mécanique local. Quatre paramètres jugés représentatifs de l'endommagement par fatigue ont été proposés. Concernant le

¹⁶Au sens moyenne temporelle sur un cycle.

polychloroprène, nous avons montré que la densité volumique de défauts était la grandeur la plus pertinente et avons constaté, qu'après un rapide transitoire correspondant à 10% de la durée de vie, elle était uniquement fonction du chargement mécanique appliqué. Concernant le caoutchouc naturel, il ressort de l'étude que la répartition de la population de défauts est très bien corrélée avec les champs mécaniques et que, même si des conclusions pertinentes peuvent être tirées (mécanismes d'endommagement, etc.), la résolution utilisée n'est pas suffisante pour décrire de manière fiable la population de défauts, appelant ainsi une analyse par nanotomographie.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons proposé un critère de fin de vie pour la fatigue s'appuyant sur l'existence d'une énergie dissipée critique que nous avons considéré comme une grandeur intrinsèque au matériau. Ce critère nécessitant le calcul d'une énergie dissipée, nous avons exploité, dans un premier temps, un modèle local développé par Le Chenadec (2008) permettant de calculer une cartographie d'énergie dissipée à partir d'un calcul par éléments finis. Ce modèle, dont la robustesse a été démontrée, a ensuite été simplifié dans le cas des éprouvettes AE2 utilisées et différentes hypothèses simplificatrices ont ensuite été formulées afin d'écrire le critère énergétique en fonction de grandeurs auxquelles nous avons directement accès grâce aux essais d'auto-échauffement et aux analyses par tomographie. Il est toutefois important de noter qu'avec ce modèle, l'application du critère énergétique proposé devient possible pour des structures industrielles à géométrie complexe. Connaissant la courbe d'auto-échauffement et l'évolution de la densité volumique de défauts stabilisée en fonction du chargement mécanique local, ce critère simplifié, qui n'a été validé que dans le cas du polychloroprène de l'étude, ne nécessite qu'un paramètre que nous avons identifié connaissant un point sur la courbe de Wöhler. La pertinence de l'approche proposée a pu être mise en avant par reconstruction de la courbe de Wöhler complète. Par ailleurs, il a été montré que la dispersion observée en fatigue peut s'expliquer très clairement, suivant notre approche, par la dispersion des populations de défauts.

L'approche proposée permet donc de construire rapidement et avec peu d'éprouvettes une courbe d'endurance. A titre d'exemple, dans le cas du polychloroprène qui présente un scénario d'endommagement relativement simple (stabilisation de la population de défauts dans le temps), nous estimons que seules 6 éprouvettes et 3 jours sont nécessaires pour reconstruire la courbe d'endurance : 1 éprouvette pour la courbe d'auto-échauffement (1/2 journée pour l'essai et le post-traitement compte tenu des outils déjà développés) et 5 éprouvettes suffisent pour l'analyse par tomographie (1/2 journée d'essai et 2 jours de post-traitement), soit un gain conséquent en temps et en éprouvettes par rapport à l'approche classique par courbes d'endurance (1 mois et 25 éprouvettes). En revanche, si les scénarios d'endommagement sont plus complexes (dans le cas du caoutchouc naturel par exemple), le nombre d'éprouvettes augmente, tout comme la durée de caractérisation. On estime que la durée de caractérisation reste toutefois inférieure à la durée classique de 1 mois et le nombre d'éprouvettes inférieur à 25, sachant que nous disposons en plus d'informations sur la population

locale (par rapport aux approches classiques par courbes d'endurance).

L'objectif de réduction du temps de caractérisation est donc rempli. Cependant, l'approche proposée est, pour l'instant, limitée au cas des éprouvettes où le comportement mécanique est homogène. Or, nous avons clairement montré dans le chapitre 2 que le vieillissement se traduisait par l'apparition de gradients de propriétés mécaniques. L'application et l'extension du critère énergétique à de telles structures est possible grâce à sa formulation locale mais elles nécessitent une connaissance fine des lois de comportement locales. C'est pourquoi, nous présentons dans le chapitre suivant les premiers résultats d'une démarche permettant de calculer une loi de comportement locale à partir des conditions de vieillissement.

Vers le calcul de structure avec gradients de propriétés

Le meilleur modèle, c'est le modèle « QVB » (Qui Va Bien).

Pierre Charrier lors d'une réunion FEMEM

Dans ce chapitre, nous présentons les premiers résultats d'un travail exploratoire qui vise à proposer des outils numériques permettant de prédire les gradients de propriétés induits par le vieillissement et de réaliser des calculs de structures intégrant des lois de comportement fonctions du point considéré. L'objectif n'est pas de proposer des outils « clé en main », mais plutôt d'évaluer la faisabilité de la démarche en s'appuyant sur des modèles simples existants. Notre but étant de relier les données issues de la physico-chimie au calcul de structures, nous utiliserons une approche en deux temps. Dans la première partie de ce chapitre, nous nous appuyons sur la corrélation physico-chimie/mécanique mise en avant dans le chapitre 2 pour identifier un modèle cinétique à partir des profils de micro-dureté. L'objectif n'étant pas de développer de nouveaux modèles cinétiques, mais plutôt de créer les interactions entre des outils existants, cette partie portera exclusivement sur le vieillissement thermique pour lequel de nombreux modèles cinétiques peuvent être trouvés dans la littérature. Cette partie permet donc, à terme, de prédire les gradients de propriétés mécaniques connaissant les conditions d'utilisation (temps, température), et se révèle donc être un bloc fondamental quant à la mise en œuvre de la démarche présentée dans la conclusion du chapitre 1 (figure 1.25). Ce premier bloc représente, certes, une avancée conséquente, mais le passage du champ de dureté vers une loi de comportement reste encore à définir. C'est pourquoi dans la seconde partie de ce chapitre, nous proposons un outil numérique permettant l'identification inverse d'une loi de comportement hyperélastique sur la base d'un essai de micro-dureté permettant de caractériser, et d'intégrer à terme dans un calcul de structures, les gradients de loi de comportement observés sur les éprouvettes vieilles.

4.1 Prédiction des champs de dureté à partir de modèles cinétiques

Dans le chapitre 2, nous avons montré, dans le cas du vieillissement marin, que la concentration en silanol pouvait être un indicateur physico-chimique représentatif du degré d'avancement des réactions de dégradation. Les différents résultats présentés dans le cas du vieillissement thermique ont montré que l'indicateur classiquement utilisé dans la littérature, *i.e.* le produit d'oxydation Q , était difficilement exploitable dans notre cas compte tenu de la complexité des réactions de dégradation dont la nature dépend de plus de la température. De plus, nous avons mis en avant la corrélation entre des grandeurs issues de la physico-chimie et la mécanique par l'intermédiaire d'un scalaire représentatif du vieillissement et la micro-dureté instrumentée. L'objectif de cette partie est de tirer parti de cette corrélation en cherchant à prédire le champ de dureté à partir d'un modèle cinétique. L'intérêt de cette démarche est simple : il devient possible de simuler le champ de dureté d'une structure industrielle possédant une géométrie complexe sur la simple connaissance du couple temps-température. Si l'on revient sur le schéma présentant la démarche générale (figure 1.25 de la conclusion du chapitre 1) qui présente le fil conducteur de notre étude, ce bloc correspond au premier étage, *i.e.* au bloc permettant l'estimation du champ de dureté à partir des conditions de service. Cette étape est bien évidemment un problème d'une grande complexité, aussi l'objectif n'est pas de fournir un outil opérationnel, mais plutôt d'exploiter notre base de données pour alimenter un modèle simple permettant d'évaluer la faisabilité de cette démarche. La littérature ne proposant pas de modèles cinétiques pour le vieillissement marin, cette partie porte exclusivement sur le vieillissement thermique du caoutchouc naturel et repose sur l'utilisation conjointe d'un modèle cinétique d'oxydation simple et des profils de micro-dureté présentés dans le chapitre 2. Compte tenu de la complexité des réactions de dégradation mises en avant, nous restreindrons le champ d'utilisation du modèle aux conditions de vieillissement pour lesquelles une oxydation a pu être observée, *i.e.* pour des températures comprises entre 50°C et 90°C.

4.1.1 Présentation du modèle cinétique

La mise en œuvre de la démarche repose essentiellement sur l'utilisation d'un modèle cinétique. Ce dernier ne doit pas être trop compliqué, *i.e.* qu'il ne doit pas contenir beaucoup de paramètres de manière à garder une démarche d'identification raisonnable, mais doit être suffisamment pertinent pour reproduire la physique des phénomènes. Nous faisons le choix de nous placer dans le cadre d'un vieillissement thermique piloté par l'oxydation du matériau. L'équation de diffusion/réaction que nous allons considérer est donc la suivante (dans le cas unidimensionnel) :

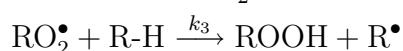
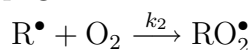
$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - r([O_2]) \quad (4.1)$$

avec $[O_2]$ la concentration en oxygène dans l'éprouvette à la profondeur x . Cette concentration varie entre la valeur à l'équilibre¹ en surface $[O_2]_s$ et une valeur minimale au centre de l'échantillon. D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau qui obéit généralement à la loi d'Arrhénius. Dans cette expression, seule la quantité r ($[O_2]$) dépend du modèle considéré. L'identification de cette grandeur est généralement un problème complexe. En effet, de nombreuses réactions chimiques de dégradation interviennent dans sa détermination et son identification repose essentiellement sur l'utilisation du schéma mécanistique associé à ces réactions et sur la résolution du système d'équations différentielles qui en découle. Notre attention s'est portée sur le schéma d'auto-oxydation standard qui est un des modèles cinétiques les plus simples. Ce dernier s'appuie sur les réactions suivantes² :

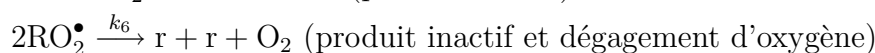
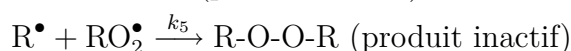
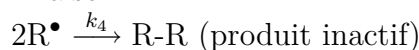
1. initiation



2. propagation



3. terminaison



L'analyse classique de ce schéma s'appuie sur les trois hypothèses simplificatrices suivantes (Verdu et Audouin, 1997) :

1. on suppose l'état stationnaire : $\frac{dR^\bullet}{dt} + \frac{dRO_2^\bullet}{dt} = 0$;

2. $k_5^2 = 4k_4k_6$

3. les chaînes cinétiques sont longues, ce qui permet d'écrire $k_2 [R^\bullet] [O_2] = k'_3 [RH] [RO_2^\bullet]$ et de négliger l'oxygène généré lors de l'étape de terminaison.

En prenant en compte ces hypothèses, la résolution du système d'équations différentielles nous amène à considérer le terme de consommation suivant :

$$r([O_2]) = \frac{C_1 [O_2]}{1 + C_2 [O_2]} \quad (4.2)$$

où les constantes C_1 et C_2 dépendent des cinétiques de chacune des réactions du schéma mécanistique et valent :

$$C_1 = \frac{k_2 k_1^{0.5}}{(2k_4)^{0.5}} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{k_6^{0.5} k_2}{k_4^{0.5} k_3} \quad (4.3)$$

¹La valeur à l'équilibre est donnée par la loi de Henry qui relie $[O_2]_s$ à la solubilité d'oxygène du matériau S et la pression partielle d'oxygène à l'atmosphère de vieillissement P_{O_2} : $[O_2]_s = S \cdot P_{O_2}$

²Déjà mentionnées dans le paragraphe 2.4.1 page 74.

avec $k_3 = k'_3 [RH]$. Ainsi, le terme de consommation est une fonction hyperbolique de la concentration en oxygène. Finalement, le modèle cinétique complet que nous allons considérer s'obtient en injectant ce terme de consommation dans l'équation 4.1 :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - \frac{C_1 [O_2]}{1 + C_2 [O_2]} \quad (4.4)$$

Par la suite, afin de faciliter son utilisation et pour pouvoir l'identifier sur la base des essais de micro-dureté, nous allons considérer une variante adimensionnalisée de ce modèle, obtenue en divisant chaque terme de cette expression par $C_1 \cdot [O_2]_s$:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = L^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{u}{1 + \beta u} \quad (4.5)$$

avec :

$u = \frac{[O_2]}{[O_2]_s}$ la concentration en oxygène normée

$\tau = C_1 t$ un pseudo-temps adimensionnel

$L = \sqrt{D/C_1}$ une longueur caractéristique d'oxydation

$\beta = C_2 [O_2]_s$

Enfin, la quantité qui nous intéressera plus particulièrement et qui servira de support pour la comparaison aux mesures de micro-dureté est le produit d'oxydation normé Q_n défini par :

$$Q_n = \frac{\int_0^\tau \frac{u}{1 + \beta u} d\tau}{\max \left(\int_0^\tau \frac{u}{1 + \beta u} d\tau \right)} \quad (4.6)$$

La résolution du problème est effectuée à l'aide d'un programme Matlab qui s'appuie sur la fonction `pdepe` proposé dans la toolbox *Partial Derivative Equations*.

Remarque : la quantité Q_n est introduite pour faciliter le dialogue entre cette grandeur physico-chimique et les valeurs de micro-dureté. Comme nous le verrons par la suite, nous définirons également une quantité normée pour la dureté.

4.1.2 Influence des paramètres

La première étape, avant d'identifier les paramètres sur la base de nos profils de micro-dureté, est d'évaluer l'influence des différents paramètres sur l'allure générale des profils de produit d'oxydation normé Q_n . Pour cela, nous nous plaçons une fois de plus dans le cas du problème unidimensionnel et adoptons une résolution dans un repère cylindrique où la géométrie considérée est un cylindre infini de rayon $R = 5$ mm, soit le rayon associé à la zone à plus faible section de l'éprouvette AE2.

La concentration initiale (comprise entre 0 et 1) à $\tau = 0$ dans le volume est notée u_0 et la concentration normée sur la surface extérieure est fixée à 1. Avant de réaliser cette étude de sensibilité, il convient de remarquer qu'il existe deux régimes différents d'oxydation pilotés par la valeur de β (figure 4.1). Lorsque β est très supérieur à 1, alors $r(u) = 1/\beta$ et on observe un profil à « plateau ». L'épaisseur de ce plateau horizontal est de l'ordre de L qui est globalement bien corrélé avec l'épaisseur de l'anneau fragile observé sur les faciès de rupture (figure 4.2). En revanche, lorsque β est très inférieur à 1, alors $r(u) = u$ et le plateau disparaît. Il est intéressant de noter que l'allure du profil de produit d'oxydation associé au régime d'ordre 0 ressemble à ceux qui ont été observés pour des températures plus modérées (figure 2.35), *i.e.* comprises entre 60°C et 90°C.

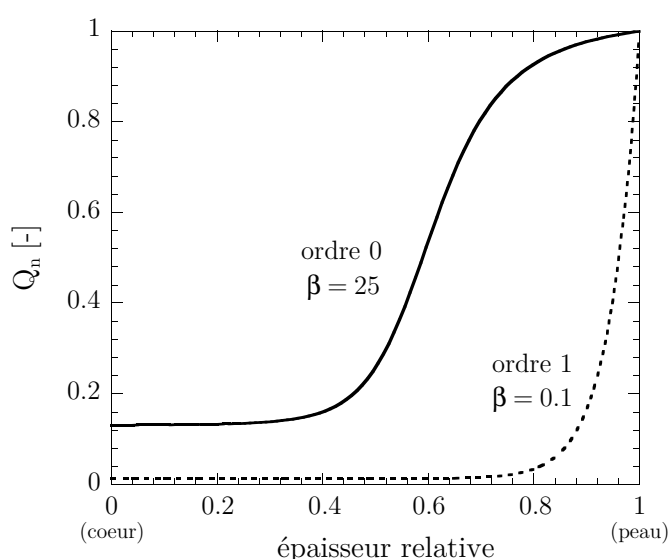


Figure 4.1 – Mise en évidence de deux régimes d'oxydation.

Ces deux régimes ayant été définis, nous proposons maintenant de réaliser une étude de sensibilité très sommaire permettant d'estimer la zone d'influence des différents paramètres. Pour alléger cette étude, elle sera réalisée uniquement dans le cas des régimes d'ordre 0, *i.e.* pour les valeurs de β très supérieures à 1. Ce choix est motivé par le domaine de validité du modèle correspondant à des niveaux de températures compris entre 50°C et 90°C pour lesquels nous avons constaté des profils de micro-dureté correspondant à un régime d'ordre 0. La figure 4.3 présente les effets des 4 paramètres principaux :

1. la concentration normée initiale en oxygène dans l'éprouvette, notée u_0 (figure 4.3a) ;
2. le temps adimensionnel τ (figure 4.3b) ;
3. la longueur caractéristique d'oxydation L (figure 4.3c) ;
4. le paramètre β (figure 4.3d)

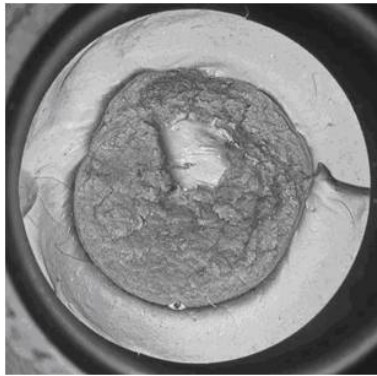


Figure 4.2 – Exemple de faciès de rupture associé à un régime d'ordre 0 obtenu sur une éprouvette AE2 vieillie thermiquement (conditions de vieillissement : 7 jours à 100°C).

La concentration initiale affecte principalement le niveau atteint à cœur de l'éprouvette, sans modifier la forme du profil proche de la surface ni la zone de transition peau-cœur. L'augmentation de la dureté à cœur observée sur les éprouvettes AE2 dans le chapitre 2 (figure 2.35) s'explique ainsi par la présence initiale d'oxygène dans le volume de l'éprouvette, ce qui nous donne une indication précieuse sur les conditions initiales à imposer lors de l'identification. Cet oxygène initial pourrait avoir été introduit durant les différentes étapes du processus de mise en œuvre, en particulier l'opération de mélangeage, ou par diffusion lors du stockage à basse température. Dans le cas où l'on observe la présence d'oxygène initial, le paramètre τ permet d'ajuster le degré d'avancement des réactions à cœur : plus sa valeur est importante, plus le niveau du produit d'oxydation à cœur est faible. Notons également que la zone de transition est très peu affectée par ce paramètre. Le paramètre L permet de modifier la longueur du plateau et de modifier la pente de la zone de transition sans affecter le niveau atteint à cœur. Enfin, le paramètre β décale également le plateau sans modifier sa pente et a également un effet important à cœur. De ces résultats, il ressort que les effets des différents paramètres sont relativement indépendants les uns des autres, ce qui est intéressant vis-à-vis de l'identification des paramètres. Ainsi :

- L gère la pente de la zone de transition (le paramètre τ affecte également la zone de transition, mais son influence est secondaire par rapport à L);
- β gère la position de la zone de transition;
- τ gère le niveau à cœur.

4.1.3 Identification du modèle

4.1.3.1 Modélisation du problème

Nous proposons maintenant d'exploiter les profils de micro-dureté pour identifier le modèle cinétique. Pour pouvoir corrélérer les grandeurs issues du modèle cinétique aux grandeurs mécaniques, nous allons simplifier la géométrie du problème. Ainsi,

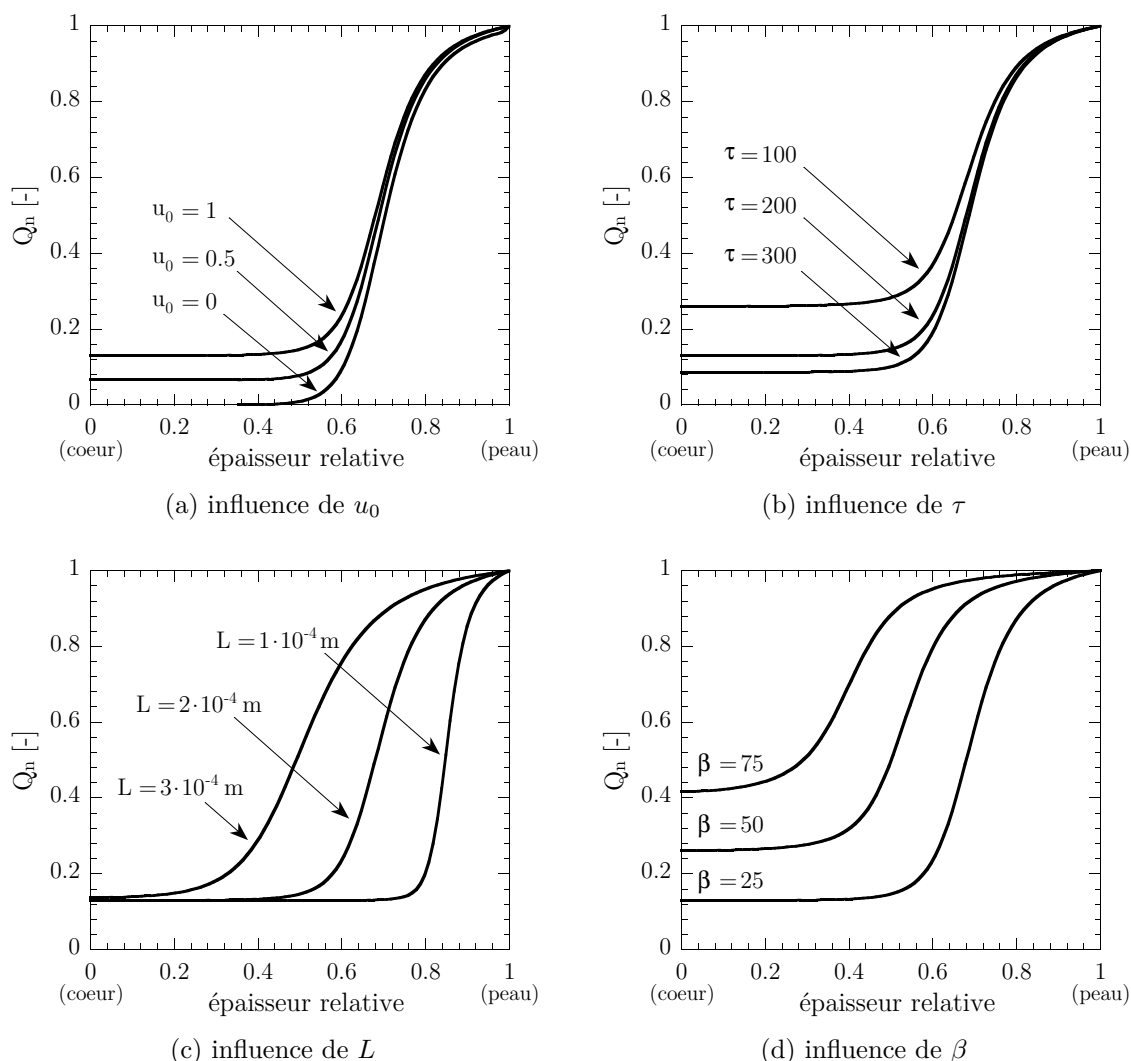


Figure 4.3 – Influence des différents paramètres sur le profil de produit d’oxydation des éprouvettes AE2. Les paramètres de base sont les suivants : $u_0 = 1$, $\tau = 200$, $L = 2 \cdot 10^{-4} m$, $\beta = 25$.

l’éprouvette AE2 est modélisée par un cylindre infini dont le rayon coïncide avec le rayon de l’éprouvette mesuré dans la zone à plus faible section (figure 4.4). Ce choix est justifié par le fait que les mesures de micro-dureté ont été réalisées dans la zone à plus faible section des éprouvettes AE2 et que nous ne connaissons pas l’allure des profils dans les autres régions de l’éprouvette. De plus, cette simplification rend possible l’utilisation des outils de Matlab proposés dans la toolbox *Partial Derivative Equations* limités aux problèmes unidimensionnels et nous évite ainsi une implantation numérique fastidieuse. Ces outils s’appuyant sur une résolution du problème par la méthode des éléments finis, une discrétisation spatiale et temporelle est nécessaire. Différents calculs préliminaires ont montré qu’une discrétisation de 50

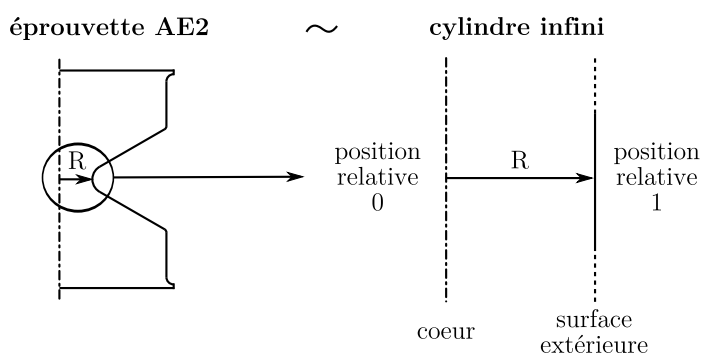


Figure 4.4 – Simplification de la géométrie des éprouvettes AE2 pour la résolution du problème de diffusion/consommation d’oxygène.

éléments et de 40 pas de temps offrait le meilleur compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul.

4.1.3.2 Stratégie d’identification

Sur la base de la modélisation présentée dans le paragraphe précédent, il s’agit maintenant de proposer une stratégie permettant l’identification des paramètres du modèle cinétique à partir des profils de micro-dureté. Ne disposant pas de données nous permettant de relier le produit d’oxydation à la dureté, comme proposé par Olivier *et al.* (2008) par exemple pour des résines époxy, nous allons devoir proposer une relation qu’il faudra vérifier par la suite. De manière à ne pas complexifier inutilement le problème, nous supposons dans un premier temps que la dureté dépend linéairement du produit d’oxydation. La démarche proposée est la suivante :

1. Identification des paramètres L , C_1 et β à partir des grandeurs normées en supposant $Q_n = \text{norm}(E_{IT})$ où la fonction *norm* est à définir ;
2. Identification de la constante liant la micro-dureté au produit d’oxydation sur les grandeurs non normées.

Durant cette identification (et pour tous les calculs qui vont suivre), la concentration initiale normée en oxygène u_0 est fixée à 1, soit le même niveau que la concentration en peau. Il est important de noter que la variable L est considérée comme un paramètre du modèle. En d’autres termes, cela revient à considérer le coefficient de diffusion à l’oxygène D comme une inconnue du problème. En effet, malgré toutes les investigations que nous avons pu mener pour mesurer ce paramètre, aucune piste sérieuse n’a permis d’aboutir à la connaissance de ce paramètre³, ce qui est bien évidemment très handicapant. Une alternative aurait été de nous appuyer sur des résultats issus de la littérature, comme par exemple les coefficients fournis par Colin *et al.* (2007), mais la majorité de ces résultats sont obtenus sur des matériaux dont les formulations sont plus simples que celle de notre matériau. La représentativité des

³Les différentes mesures réalisées ont permis la détermination de la perméabilité à l’oxygène, mais pas celle du coefficient de diffusion.

résultats proposés par rapport à notre matériau n'est par conséquent pas garantie. C'est pourquoi, nous avons préféré considérer D (via L) comme une inconnue du problème. On s'appuyera toutefois sur les valeurs de la littérature pour avoir un regard critique sur les valeurs obtenues.

La fonction $norm$ introduite précédemment reste encore à définir. Elle doit vérifier $norm(x) \in [0, 1] \forall x$. De nombreuses fonctions peuvent ainsi être proposées. Nous proposons :

$$norm(E_{IT}) = \frac{\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0} - 1}{\max\left(\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0}\right) - 1} \quad (4.7)$$

où E_{IT}^0 représente le module élastique instrumenté du matériau sain et la quantité E_{IT}/E_{IT}^0 représente le module élastique normé utilisé dans le chapitre 2. D'autres fonctions plus complexes auraient bien entendu pu être développées, mais nous avons préféré retenir la fonction que nous estimons la plus simple. Nous avons par ailleurs choisi de travailler avec le module élastique instrumenté E_{IT} à la place de la dureté instrumentée H_{IT} parce que les plages de variations sont plus importantes et les tendances sont exactement les mêmes. Par conséquent les valeurs normées sont légèrement moins bruitées.

4.1.3.3 Identification du modèle

L'identification des paramètres s'obtient par une procédure d'optimisation visant à minimiser les écarts entre le profil de produit d'oxydation normé et les mesures de micro-dureté normées (au sens de la fonction $norm$ défini dans le paragraphe précédent). Cette identification repose sur l'utilisation de la fonction `pdepe` de Matlab évoquée précédemment et sur la fonction `lsqnonlin` dont le rôle est de minimiser la fonction coût (définie dans notre cas au sens des moindres carrés) à partir de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. La figure 4.5 présente une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques obtenus après minimisation. On rappelle que les résultats expérimentaux proviennent de l'analyse par micro-dureté des éprouvettes. Le passage de la dureté vers le produit d'oxydation normé est réalisé en supposant $Q_n = norm(E_{IT})$. En toute logique, la corrélation est excellente, le niveau de produit d'oxydation normé à cœur est correctement pris en compte, tout comme la position de la zone de transition. Par ailleurs, diverses optimisations ont été menées en faisant varier les paramètres initiaux. Dans tous les cas, l'algorithme convergeait vers la même solution. Pour remonter au profil de dureté, on effectue un chemin inverse à celui effectué lorsque nous avons normé les résultats :

$$Q_n = norm(E_{IT}) \iff \frac{Q}{\max(Q)} = \frac{\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0} - 1}{\max\left(\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0}\right) - 1} \quad (4.8)$$

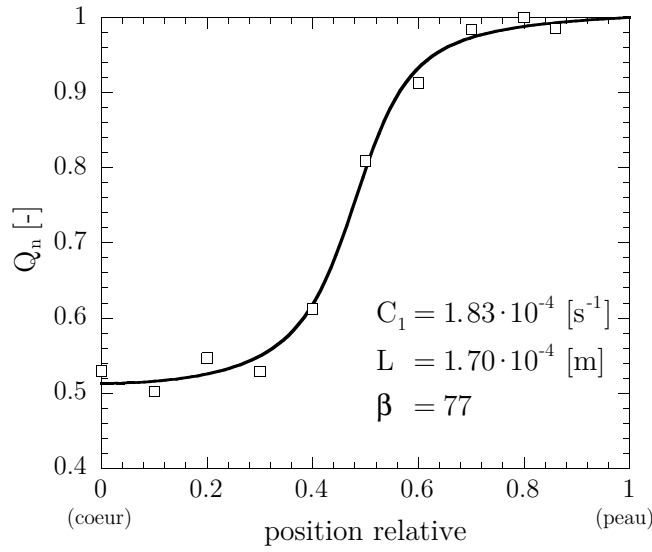


Figure 4.5 – Identification des paramètres du modèle cinétique à partir d'un profil de micro-dureté (condition de vieillissement : 10j à 90°C).

ou encore :

$$\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0} = Q \cdot \left[\frac{\max\left(\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0}\right) - 1}{\max(Q)} \right] + 1 \quad (4.9)$$

soit, en posant $K = \frac{\max\left(\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0}\right) - 1}{\max(Q)}$:

$$\frac{E_{IT}}{E_{IT}^0} = KQ + 1 \quad (4.10)$$

L'identification de la constante K s'appuie sur la corrélation entre le profil de micro-dureté et le profil de produit d'oxydation non normé (figure 4.6a). Dès lors que K est identifié, il est ensuite possible de tracer directement le profil de micro-dureté comme le montre la figure 4.6b. Jusqu'à présent cette démarche a été appliquée à une condition de vieillissement donnée (10 jours à 90°C). Faute de temps, nous n'avons pas pu identifier les paramètres pour d'autres températures. Seule une identification pour une température plus faible (90 jours à 60°C) a été faite afin de s'assurer que les variations des paramètres sont en accord avec la physique des phénomènes, en particulier pour le coefficient de diffusion. Le tableau 4.1 synthétise les différents paramètres obtenus. Il est ensuite possible de calculer les paramètres du modèle initial, en particulier le coefficient de diffusion. On trouve ainsi un coefficient $D = 6.28 \cdot 10^{-13} m^2 \cdot s^{-1}$ à 60°C et $D = 5.29 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ à 90°C. On remarque donc que D augmente avec la température, ce qui est en accord avec les différents résultats de la littérature. Les valeurs des coefficients ne sont pas « aberrantes » (elles

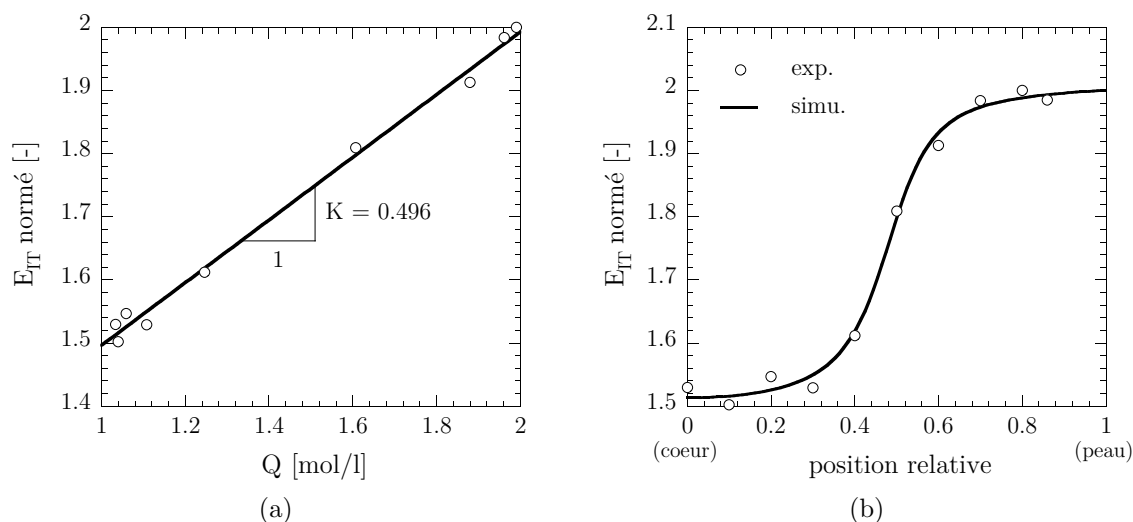


Figure 4.6 – Identification de la constante K reliant les produits d’oxydation à la dureté instrumentée normalisée (a) et simulation d’un profil de micro-dureté après un étuvage de 10 jours à 90°C .

T [$^{\circ}\text{C}$]	C_1 [s^{-1}]	L [m]	β	K [l/mol]
60	$4.51 \cdot 10^{-5}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	152	0.327
90	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$	77	0.496

Tableau 4.1 – Synthèse des différents paramètres du modèle cinétique identifiés pour les différentes températures.

sont par exemple du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion de l’eau dans le polychloroprène), même si leurs valeurs sont plus basses que celles de Colin *et al.* (2007) d’environ deux ordres de grandeurs. Le fait de ne pas disposer de mesures expérimentales ne permet toutefois pas de pouvoir conclure quant à la représentativité de ces résultats.

4.1.3.4 Validation de l’identification

Nous proposons dans ce paragraphe de valider l’identification des paramètres en simulant des profils de micro-dureté mesurés sur des éprouvettes plus massives après différentes durées de vieillissement allant de 3 jours à 42 jours pour une température de 90°C . Pour des raisons de confidentialité, la géométrie des éprouvettes n’est pas communiquée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.7 qui montre, pour une condition de vieillissement (42 jours), une comparaison entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux pour le produit d’oxydation normé (figure 4.7a) et sur le module élastique instrumenté (figure 4.7b). Si l’on s’intéresse dans

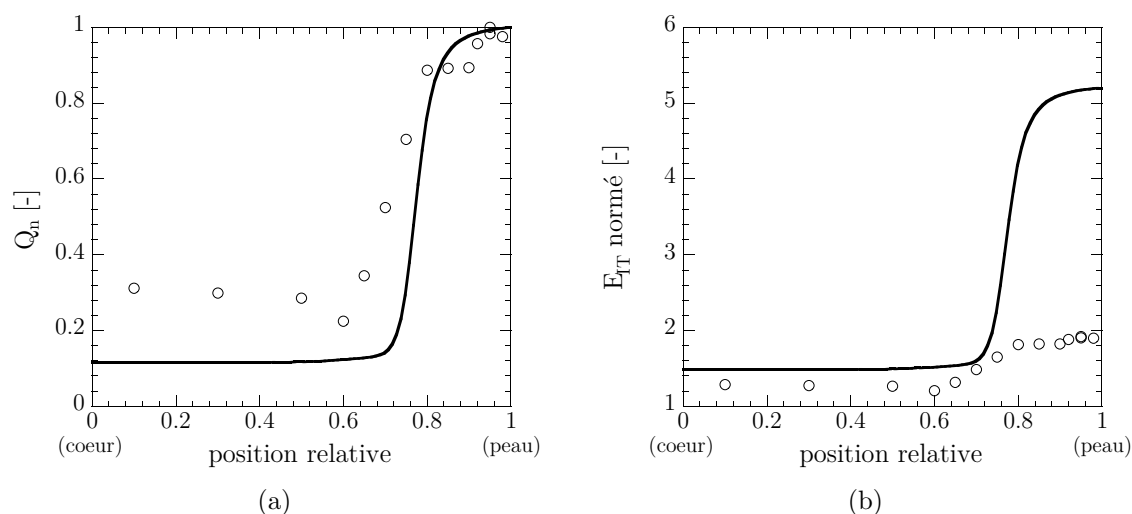


Figure 4.7 – Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux obtenus après un vieillissement en température à l'air de 42 jours à 90°C.

un premier temps au produit d'oxydation, on remarque que l'allure générale est globalement bonne, même si le niveau à cœur n'est pas correct et que la transition entre les deux plateaux est un peu trop brutale. Ce dernier point signifie que la longueur caractéristique L n'est pas bonne (cf. paragraphe 4.1.2), ce qui laisse penser que le coefficient de diffusion calculé est faux. Si l'on s'intéresse maintenant au profil de dureté représenté sur la figure 4.7b, on constate que les niveaux de dureté sont très largement surestimés. Ce fait n'est finalement pas surprenant dans la mesure où la relation de linéarité entre le produit d'oxydation et la dureté instrumentée normée n'a aucune raison d'être valable. De plus, les niveaux de produits d'oxydation atteints pour ce calcul dépassent très largement ceux atteints pour la condition ayant servi à l'identification (8 g/mol contre environ 2 g/mol). Olivier *et al.* (2008) montrent, sur une résine époxy, que cette linéarité est vraie mais uniquement pour des valeurs de produits d'oxydation relativement faibles (figure 4.8). Au delà, on observe une augmentation du module élastique en fonction du produit d'oxydation plus faible, ce qui va dans le bon sens compte tenu des résultats présentés sur la figure 4.7. En revanche, la mauvaise estimation des niveaux de dureté à cœur est plus surprenante. Le fait que le niveau à cœur soit supérieur à celui mesuré laisse penser que nous avons surestimé la concentration initiale dans l'éprouvette. On rappelle que la condition employée pour tous les calculs est de supposer que la concentration initiale dans tout le volume est la concentration en oxygène en surface. Différents calculs supplémentaires ont effectivement montré qu'en faisant varier la concentration initiale u_0 , on arrivait à retrouver le niveau à cœur mesuré et les prédictions numériques étaient en accord avec les mesures réalisées pour les différentes durées de vieillissement (de 3 à 42 jours), ce qui laisse penser que u_0 devrait être considéré

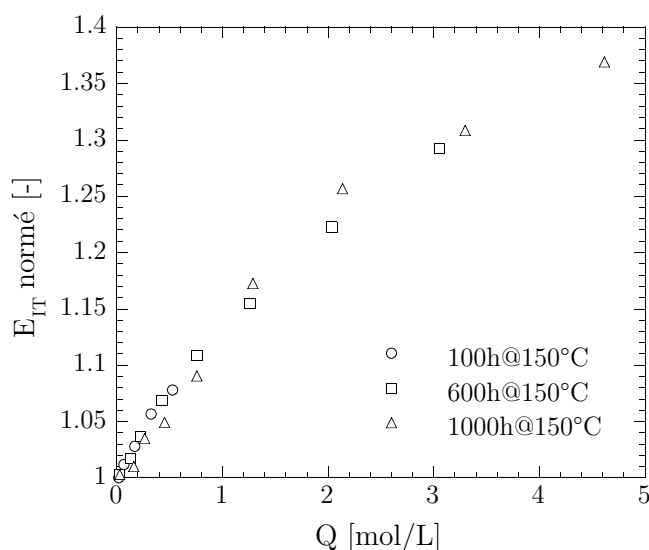


Figure 4.8 – Corrélation entre le produit d’oxydation et le module élastique instrumenté normalisé après un vieillissement thermique à 150°C d’une résine époxy. D’après Olivier *et al.* (2008).

comme un nouveau paramètre. Or, les résultats présentés dans le paragraphe 4.1.2 ont clairement montré que u_0 et C_1 (ou τ) avait le même effet sur les profils de produits d’oxydation. Le fait de ne pas connaître u_0 constitue donc un problème en soi, puisque sans sa connaissance, nous ne pouvons pas garantir l’unicité de la solution et la pertinence des prédictions. De plus, il est très difficile, expérimentalement, d’avoir accès à cette grandeur, ce qui rend difficile l’exploitation de ce type de modèle.

Enfin, soulignons qu’une limitation du modèle utilisé est que le produit d’oxydation dépend linéairement du temps (figure 4.9), ce qui signifie que les réactions de dégradation se poursuivent indéfiniment dans le temps avec des vitesses constantes. Or, il paraît évident, dans la pratique, que ces mêmes réactions voient leur cinétiques fortement réduire à mesure que celles-ci se poursuivent. Nous avons montré dans le chapitre 2 que les réactions d’oxydation se traduisent par la scission de chaînes (ramollissement) et par des réticulations (durcissement). Durant la dégradation, ces deux phénomènes sont en compétition. On observe généralement la scission de ponts polysulphures qui vont ensuite se recombiner. A mesure que les réactions avancent, les ponts raccourcissent. Par conséquent, les réactions ralentissent et peuvent éventuellement s’arrêter. Ce phénomène n’est pas pris en compte dans le modèle. Un moyen de l’intégrer serait de faire dépendre les paramètres du degré d’avancement des réactions de dégradation, ce qui est bien évidemment très complexe à mettre en œuvre et nécessite une analyse physico-chimique fine.

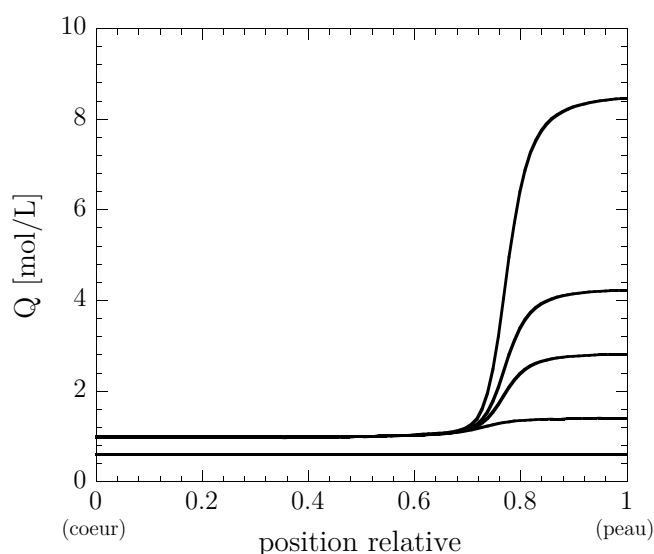


Figure 4.9 – Mise en évidence d’une dépendance linéaire du produit d’oxydation au temps par simulation des profils de produits d’oxydation après 3, 7, 14, 21 et 42 jours.

4.1.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les premiers résultats concernant l’utilisation de la micro-dureté comme outil servant à l’identification de modèles cinétiques. De manière à faciliter la démarche, cette étude repose sur l’utilisation d’un modèle cinétique basique, mais relativement pertinent vis-à-vis des mécanismes de dégradation observés et suffisamment simple pour permettre une identification aisée. Les premiers résultats présentés repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices fortes qui ont clairement montré leurs limites lors de l’étape de validation. Ainsi, il ressort de cette étude que :

1. la concentration en oxygène initiale, inconnue du problème, conditionne fortement l’identification et donc la capacité d’extrapolation du modèle ;
2. le passage du produit d’oxydation à la dureté s’appuie sur une hypothèse de linéarité entre les deux grandeurs qui n’a aucune raison d’être valide ;

D’une manière générale, ces résultats montrent que la micro-dureté peut enrichir la description de l’état local, mais cet outil ne peut clairement pas être utilisé seul pour assurer la passerelle des mécanismes de dégradation vers la mécanique. Ils indiquent également qu’une analyse physique fine est indispensable pour garantir la pertinence de l’approche (notamment pour identifier la dépendance de la dureté au produit d’oxydation). Cette analyse n’a cependant pas pu être mise en œuvre dans cette étude, puisque les résultats présentés dans le chapitre 2 ont montré que ces mécanismes n’étaient pas encore maîtrisés.

4.2 Identification inverse de loi de comportement par micro-dureté instrumentée

La partie précédente proposait une première analyse des résultats de micro-dureté en tant que scalaire dans le but d'alimenter un modèle cinétique. Ce type de modélisation permet le calcul d'un champ de dureté pour une structure industrielle à géométrie complexe pour n'importe quel couple temps/température. Ce travail exploratoire constitue par conséquent une avancée importante quant à la démarche proposée et présentée dans la conclusion du chapitre 1. Cependant, pour être en mesure d'atteindre les objectifs fixés, il reste un bloc à définir consistant à exploiter la micro-dureté instrumentée, non plus comme un simple scalaire proposant finalement une description limitée de l'état local, mais comme essai hétérogène permettant l'identification de lois de comportement en tirant parti des courbes effort-déplacement. Nous proposons dans cette partie d'exploiter cette courbe effort-déplacement afin d'identifier une loi de comportement locale. L'intérêt de cette démarche est immédiat puisqu'il devient possible de caractériser le comportement mécanique local à partir d'un essai de micro-dureté. Dans notre cas, elle permettrait un meilleur dépouillement des essais de fatigue sur des éprouvettes AE2 vieillies (comme présenté dans le chapitre 2) par une prise en compte des variations de lois de comportement locales permettant une meilleure description des champs locaux de déformation. D'une manière générale, cette démarche offre la possibilité d'effectuer un calcul de structure sur un matériau à gradient de propriétés connaissant son profil de dureté afin d'alimenter des critères de ruine locaux et ainsi intégrer les effets du temps dans le processus de conception. Nous proposons d'illustrer cette démarche sur le polychloroprène vieilli.

L'idée d'utiliser des essais de dureté pour identifier des lois de comportement n'est pas nouvelle (Robinson et Trum, 1977). De nombreux travaux existent dans la littérature. La grande majorité de ces études se focalisent sur les matériaux métalliques (Antunes *et al.*, 2007a; Collin, 2008), bien que l'on puisse trouver quelques études sur les verres (Zeng *et al.*, 1995; Bucaille, 2001), les polymères (Parenteau, 2009) ou encore sur les élastomères (Giannakopoulos et Panagiotopoulos, 2009). Concernant cette dernière classe de matériaux, la compréhension de l'essai d'indentation est un problème récent comme le rappelle Giannakopoulos et Triantafyllou (2007).

4.2.1 Difficultés

L'identification de lois de comportement à partir d'un essai de micro-dureté n'est pas un problème trivial. Sa compréhension nécessite une approche numérique et son exploitation pour l'identification de lois de comportement requiert une approche inverse. On définit un problème inverse comme étant un problème consistant à déterminer les causes en en connaissant les effets. L'identification inverse consiste à trouver une valeur m inaccessible par l'expérience, à partir de la mesure d'une autre grandeur d directement accessible par l'expérience connaissant un modèle

mathématique du problème direct qui donne explicitement \mathbf{d} à partir de \mathbf{m} . Dans notre cas, la valeur \mathbf{m} représente le jeu de paramètres de la loi de comportement, la grandeur \mathbf{d} , le couple effort-déplacement de l'indenteur et le modèle mathématique, le modèle éléments finis utilisé. La principale difficulté des problèmes indirects est que les mêmes effets peuvent provenir de causes différentes. Il peut donc y avoir plusieurs solutions : il est nécessaire de disposer d'informations supplémentaires pour discriminer les solutions entre elles. Dans notre cas, la connaissance du comportement du matériau en traction uniaxiale nous donnera une indication sur la pertinence des paramètres identifiés.

4.2.2 Démarche d'identification

L'identification inverse de lois de comportement à partir d'essais de micro-dureté nécessite la mise en place de deux outils principaux : un modèle éléments finis *adapté* et un outil d'identification inverse qui s'appuie sur les résultats du calcul par éléments finis. La figure 4.10 présente la démarche générale mise en place pour y parvenir. On retrouve bien entendu les deux blocs énoncés précédemment ainsi que des programmes d'interface écrits en Fortran 90 et en Python permettant d'instaurer un dialogue entre le code de calcul par éléments finis (Abaqus) et le programme dédié à l'optimisation (Boss Quattro). Le choix de ces deux programmes commerciaux résulte de l'opportunité d'en disposer au laboratoire et nous ne discuterons pas des avantages ou limites de ces derniers par rapport à d'autres programmes.

4.2.3 Développement des outils

4.2.3.1 Modèle éléments finis

La qualité des résultats repose, entre autre, sur la pertinence du modèle éléments finis utilisé. Il doit par conséquent être représentatif des essais. Cependant, le temps de calcul est également un facteur d'ordre un dans le choix de cette modélisation puisque plusieurs calculs par éléments finis seront nécessaires pour obtenir le jeu de paramètres optimal (au sens de l'algorithme et de la fonction coût utilisés). Il s'agit donc de proposer un modèle éléments finis minimisant le temps de calcul sans détériorer de manière significative la réponse.

La première approche consiste à modéliser le problème en 3D puisque l'indenteur utilisé est de type Vickers. Pour des raisons de symétrie de l'indenteur, le temps de calcul peut être réduit significativement en ne modélisant qu' $1/8^e$ de la structure (Larsson et Giannakopoulos, 1998). Il est possible de réduire davantage ce temps de calcul en simplifiant la géométrie de l'indenteur : l'indenteur Vickers est approximé par un cône équivalent (Bucaille, 2001). Cette notion d'équivalence s'appuie sur l'égalité des aires projetées de contact, A_p , entre l'indenteur conique et le Vickers :

$$A_p(\text{Vickers}) = A_p(\text{cône}) \iff 24.5 \cdot h^2 = \pi \cdot h^2 \cdot \tan^2 \alpha_{eq} \quad (4.11)$$

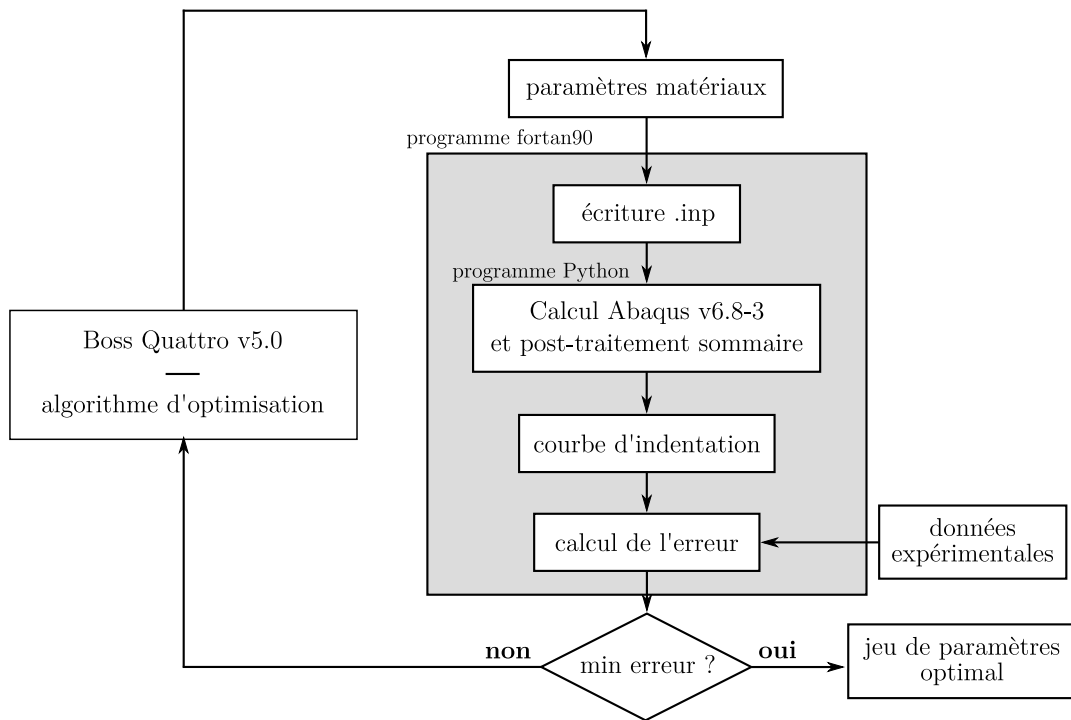


Figure 4.10 – Stratégie d’identification inverse des paramètres.

qui permet ainsi de définir l’angle équivalent α_{eq} :

$$\alpha_{eq} = 70.3^\circ \quad (4.12)$$

Il paraît évident que les champs mécaniques locaux seront affectés par ce changement de géométrie. Aussi, on est en droit de se poser des questions quant à la pertinence de cette approche. La figure 4.11 propose une comparaison des courbes d’indentation pour trois lois de comportement hyperélastique différentes obtenues avec un calcul en 3D basé sur l’indenteur Vickers, et un calcul axisymétrique basé sur le cône équivalent. Comme nous pouvons le constater, les résultats issus des calculs 3D et axisymétriques sont très proches, ce qui permet de valider la simplification géométrique. Dans la suite de ce chapitre, tous les calculs proposés seront réalisés avec un cône équivalent au Vickers. Il est important de souligner que le calcul du cône équivalent est effectué en supposant un indenteur Vickers *parfait*. En réalité, l’indenteur Vickers présentent des « défauts » géométriques sur sa pointe qui peuvent venir affecter les résultats de manière significative (Antunes *et al.*, 2007b). Dans ces conditions, la relation 4.11 n’est plus valable. Toutefois, ne disposant d’aucunes mesures fiables (AFM par exemple) permettant d’évaluer ces imperfections, nous avons fait le choix de considérer l’indenteur parfait.

La modélisation mise en place est représentée sur la figure 4.12. La hauteur et l’épaisseur de l’élastomère sont de 2 mm et la résine dans laquelle est moulée le

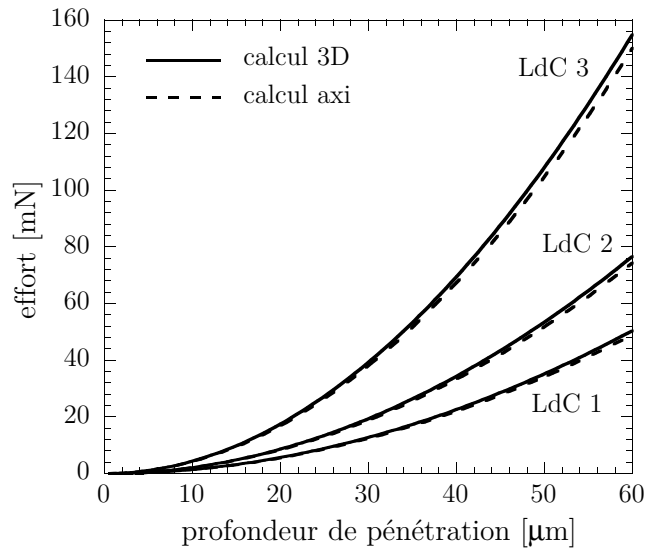


Figure 4.11 – Comparaison des courbes effort-déplacement obtenues à partir d'un calcul 3D et axisymétrique pour 3 potentiels hyperélastiques différents.

caoutchouc est modélisée pour des questions de rigidité. Le comportement de la résine est élastique linéaire ($E = 5 \text{ GPa}$ et $\nu = 0.25$). La valeur de ces coefficients matériaux n'a pas réellement d'importance, c'est plutôt la différence de raideur entre la résine et le matériau indenté qui est importante. A l'interface entre l'élastomère et la résine, des conditions de type *tie* sont imposées : la cinématique des noeuds associés au matériau à caractériser est la même que celle des noeuds de la résine. Le contact entre l'indenteur et le matériau est un contact avec frottement. Celui-ci est caractérisé par une loi de Coulomb et le coefficient de frottement est fixé à 0.1. Une étude préliminaire sur l'influence du frottement a en effet montré que le coefficient de frottement n'affectait pas la réponse globale, *i.e.* la courbe effort-déplacement, et que seul le temps de calcul se trouvait modifié (plus le frottement est important, plus le temps de calcul est conséquent), confirmant ainsi les travaux de Giannakopoulos et Panagiotopoulos (2009). Enfin, soulignons que l'effet d'épaisseur a été étudié et les résultats obtenus ont montré que la réponse ne dépendait pas de l'épaisseur du matériau indenté (pour des épaisseurs comprises entre 1 et 2 mm, soit les épaisseurs rencontrées durant les essais). Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte les variations d'épaisseur qui surviennent durant les mesures de micro-dureté⁴ : le même modèle peut être exploité pour analyser la totalité du profil. Enfin, mentionnons que les premières simulations numériques ont montré qu'il n'était pas nécessaire de mettre en place une procédure de remaillage automatique durant le calcul, ce qui permet de gagner un temps de calcul significatif.

⁴On rappelle que les mesures dans l'épaisseur sont obtenus par polissage. Ainsi, pour les mesures en peau, on trouve 2 mm de matériau sous le point indenté. En revanche, pour les mesures à cœur, soit 1 mm de profondeur, on trouve seulement 1 mm de matériau sous le point indenté.

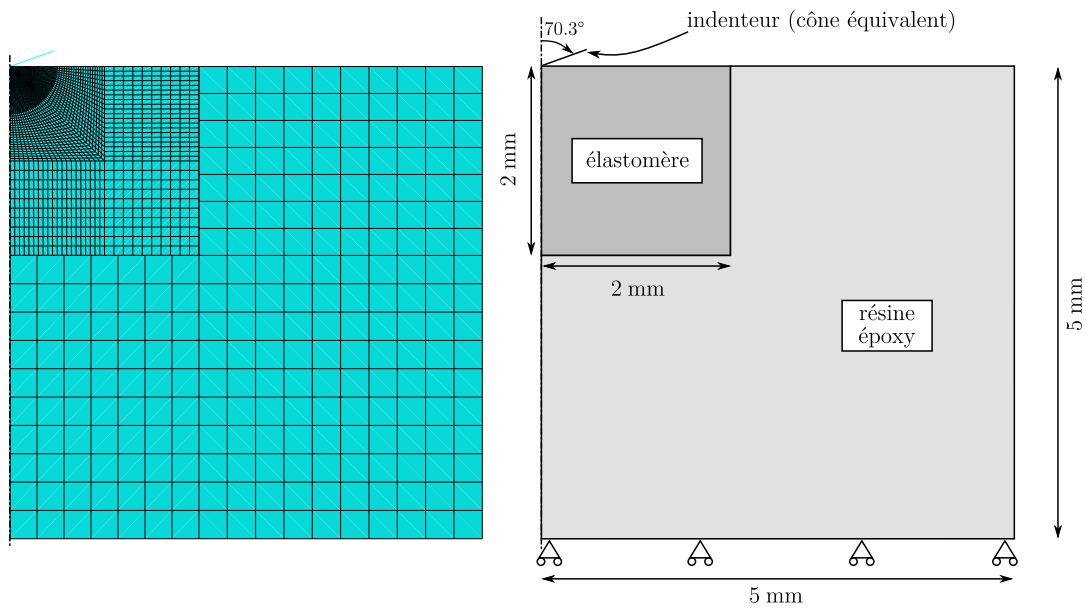


Figure 4.12 – Géométrie modélisée pour les calculs par éléments finis d'indentation.

4.2.3.2 Loi de comportement

A cette modélisation par éléments finis doit être associée une loi de comportement. Dans un premier temps, nous nous limitons à un potentiel hyperélastique. La conséquence directe de ce choix de modélisation est que l'on ne cherchera pas à modéliser la totalité de l'essai d'indentation : on se limitera à la charge (figure 2.10 page 46). Parmi la multitude de potentiels hyperélastiques proposée dans la littérature et évoquée brièvement dans le chapitre 1, notre choix s'est porté sur le potentiel d'Edwards-Vilgis (Edwards et Vilgis, 1986). Ce choix est motivé par l'incapacité des modèles classiques⁵ à reproduire fidèlement le comportement du polychloroprène tout en étant « stable⁶ ». De plus, Sweeney (1999) montre que ce modèle est celui qui permet le plus de souplesse d'identification et le plus à même de représenter une large gamme de comportement tout en ne disposant que de 4 paramètres. Ce modèle n'étant pas proposé par défaut dans le code de calcul Abaqus, il s'agit dans un premier temps de l'implanter numériquement. L'implantation numérique de lois de comportement est un problème technique que nous n'aborderons pas dans le corps du texte. En revanche, le lecteur pourra trouver en annexe D les points clés de cette implantation.

Le potentiel hyperélastique d'Edwards Vilgis fait partie des modèles dits « physiques ». Son établissement s'appuie sur des considérations microscopiques (statistique

⁵Au sens implanté en standard dans Abaqus.

⁶Par instabilité, nous entendons une oscillation de la réponse du modèle lorsque l'on simule le comportement pour les essais de caractérisation qui ne sont pas issus de la base de données exploitée pour l'identification.

des chaînes, modèle de reptation). Il contient 4 paramètres, N_c^* , N_s^* , η et α :

$$W = \frac{N_c^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)I_1}{1 - \alpha^2 I_1} + \ln \left(1 - \alpha^2 I_1 \right) \right] + \frac{N_s^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{1 - \alpha^2 I_1} \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i^2}{1 + \eta \lambda_i^2} + \ln \left(1 - \alpha^2 I_1 \right) + \sum_{i=1}^3 \ln \left(1 + \eta \lambda_i^2 \right) \right] \quad (4.13)$$

N_c^* est relié à la densité de noeuds de réticulation (noeuds chimiques), N_s^* est relié à la densité de noeuds d'enchevêtrements (noeuds physiques), η représente la résistance au glissement des enchevêtrements, α est relié à l'extensibilité finie des chaînes, I_1 est le premier invariant du tenseur de Cauchy Green gauche \mathbf{B} et λ_i^2 , $i = [1, 2, 3]$, sont les valeurs propres de \mathbf{B} . Ce modèle permet donc de faire la distinction entre des réseaux purement réticulés ($\eta = 0$ ou $N_s^* = 0$), purement enchevêtrés ($N_c^* = 0$ et $\eta \neq 0$) ou partiellement réticulés ($\eta \neq 0$, $N_c^* \neq 0$ et $N_s^* \neq 0$). La figure 4.13 montre l'influence des différents paramètres sur la réponse en traction uniaxiale du modèle. Le paramètre N_c^* permet ainsi de gérer le durcissement observé aux grandes déformations, N_s^* l'augmentation de raideur pour de faibles niveaux de déformation, η retarde le durcissement et α gère l'extensibilité limite des chaînes ($\alpha = 0$ correspond au cas du réseau gaussien). Soulignons que les paramètres N_c^* et α ont la même influence sur l'allure générale de la courbe de traction.

4.2.3.3 Optimisation

L'optimisation est réalisée grâce à Boss Quattro, logiciel développé par la société Samtech. La particularité des algorithmes utilisés réside dans leur rapidité de convergence. Le programme est en effet conçu pour être couplé à un code de calcul par éléments finis (pour réaliser de l'optimisation géométrique par exemple). Les principaux algorithmes implantés sont optimisés afin de donner un résultat fiable en seulement 10 itérations. Une comparaison entre un couplage Abaqus/Boss Quattro et Abaqus/Matlab a permis de montrer, sur un cas test, que 8 itérations étaient nécessaires à Boss pour converger vers la solution, tandis qu'il fallait 500 itérations à Matlab pour converger vers la même solution, illustrant de ce fait la puissance des algorithmes.

Parmi la multitude d'algorithmes implantés, nous avons utilisé l'algorithme GCMMA⁷ proposé par Svanberg (1995). Notre attention s'est portée sur cet algorithme non pas pour ses qualités spécifiques, mais simplement parce qu'il s'agit de l'algorithme proposé par défaut et que nous n'avons rencontré aucun problème particulier lors de son utilisation. Pour plus d'informations sur cet algorithme, le lecteur est invité à lire la documentation de Remouchamps et Radovic (2003).

⁷Globally Convergent Method for Moving Asymptotes

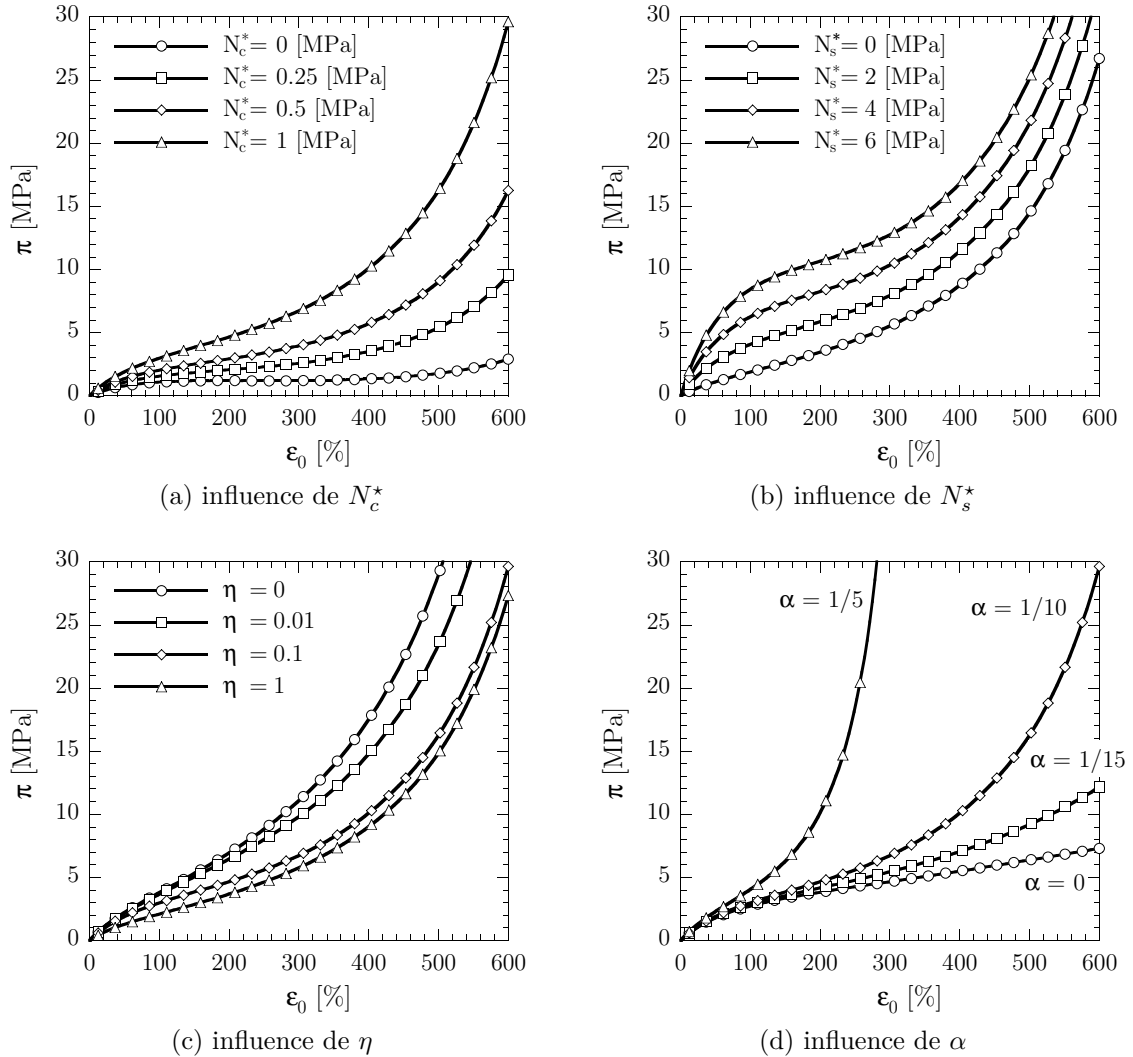


Figure 4.13 – Influence des paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis sur la réponse du modèle en traction uniaxiale.

4.2.4 Calcul des profils de micro-dureté

Nous proposons maintenant d'exploiter cet outil numérique pour identifier une loi de comportement en nous appuyant sur des matériaux vieillis en environnement marin. Nous étudierons plus spécifiquement deux conditions de vieillissement (172 jours à 20°C et 172 jours à 80°C) correspondant à des gradients de propriétés représentatifs de l'ensemble des profils mesurés durant la campagne de vieillissement. L'objectif est d'exploiter les courbes de charge, issues des campagnes d'essais qui nous ont permis d'évaluer les profils de micro-dureté évoqués dans le chapitre 2. Ceci nous permettra d'identifier les paramètres locaux et d'utiliser les essais de traction uniaxiale sur matériaux vieillis pour valider les identifications à partir de la simulation numérique

de cet essai de traction.

4.2.4.1 Construction de la base de données expérimentale

Avant même de pouvoir commencer l'identification à partir de la micro-dureté, la première étape consiste à générer une base de données expérimentale sur laquelle s'appuyer pour l'identification. Comme mentionné dans le chapitre 2, chaque mesure de micro-dureté correspond à une moyenne de 5 mesures. La figure 4.14 propose quelques exemples de courbes effort-déplacement obtenues pour une condition de vieillissement et une profondeur données (seule la charge est représentée). Comme nous pouvons le constater, il existe une dispersion relativement importante qui ne facilite pas le choix d'une courbe au détriment des autres. Pour l'identification, nous avons choisi de conserver les courbes moyennes de chaque condition. Une identification sur les courbes extrêmes du faisceau serait également intéressante et sera étudiée à moyen terme.

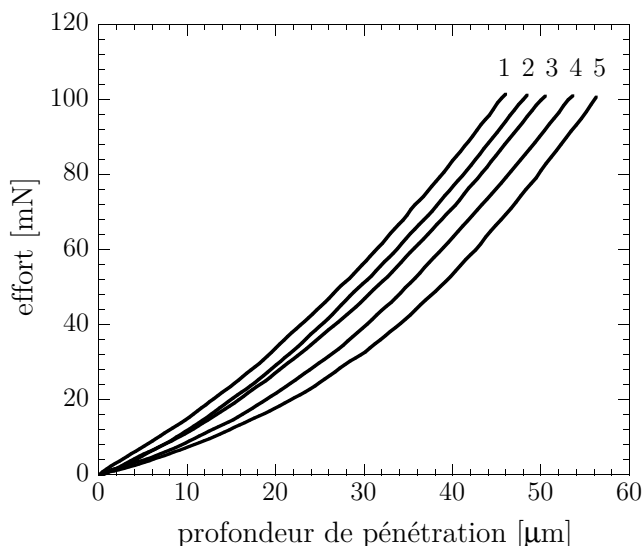


Figure 4.14 – Mise en évidence d'une dispersion expérimentale sur les courbes de micro-dureté.

4.2.4.2 Identification des lois de comportement

Avant d'identifier des lois de comportement locales sur les matériaux vieillis, la première étape consiste à identifier les paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis pour le matériau sain, *i.e.* non vieilli. La figure 4.15 présente les résultats obtenus après identification des paramètres. L'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux est satisfaisante, ce qui permet de vérifier que ce modèle hyperélastique est adapté pour ce matériau. Comme mentionné dans la partie 4.2.1, l'unicité de la solution n'étant pas garantie dans les problématiques d'identification inverse,

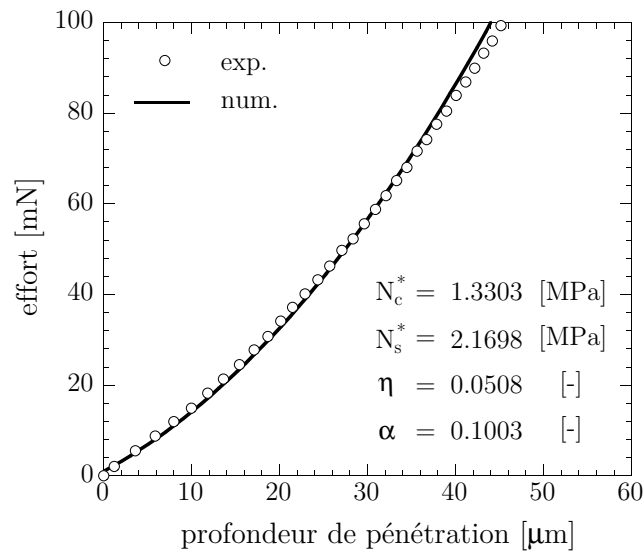


Figure 4.15 – Identification des paramètres de la loi de comportement pour le polychloroprène sain à partir d’un essai de micro-dureté.

nous avons réalisé d’autres identifications en partant de jeux de paramètres initiaux différents. Dans tous les cas, l’algorithme convergeait vers la solution proposée sur la figure 4.15, ce qui renforce notre confiance dans l’identification réalisée puisque le jeu de paramètres semble correspondre au minimum global du problème de minimisation.

Sur la base de cette identification, nous allons maintenant chercher à identifier les paramètres du potentiel d’Edwards-Vilgis pour le matériau vieilli. Compte tenu des observations effectuées dans le chapitre 2 sur le vieillissement marin du polychloroprène, nous choisissons dans un premier temps de ne faire varier que le paramètre N_s^* , *i.e.* la densité d’enchevêtrement. Ce choix est motivé par le fait que les effets du vieillissement marin se traduisent par une augmentation importante de la raideur initiale, correspondant précisément à la zone d’influence de ce paramètre (cf. figure 4.13b). Ce choix paraît cohérent par rapport aux explications microscopiques issues du chapitre 2, mais nous ne tirerons pas directement bénéfice du sens physique des paramètres. La figure 4.16 propose une comparaison entre les résultats expérimentaux et les réponses du modèle après identification des paramètres pour différentes positions dans l’épaisseur des plaques pour une condition de vieillissement donnée (172 jours à 80°C). L’accord entre les essais et les réponses du modèle est très bon, sauf pour de faibles niveaux d’effort où la raideur calculée surestime légèrement la raideur mesurée. Il est possible que cet écart ait pu être diminué en faisant varier les autres paramètres du modèle. Toutefois, la corrélation reste suffisamment bonne pour que l’approche à un paramètre paraisse pertinente. La même démarche est appliquée pour l’autre condition de vieillissement étudiée (172 jours à 20°C). Les profils de N_s^* obtenus sont présentés sur la figure 4.17. D’une manière générale, l’allure des profils obtenus ressemble beaucoup aux profils de micro-dureté présentés dans la chapitre 2.

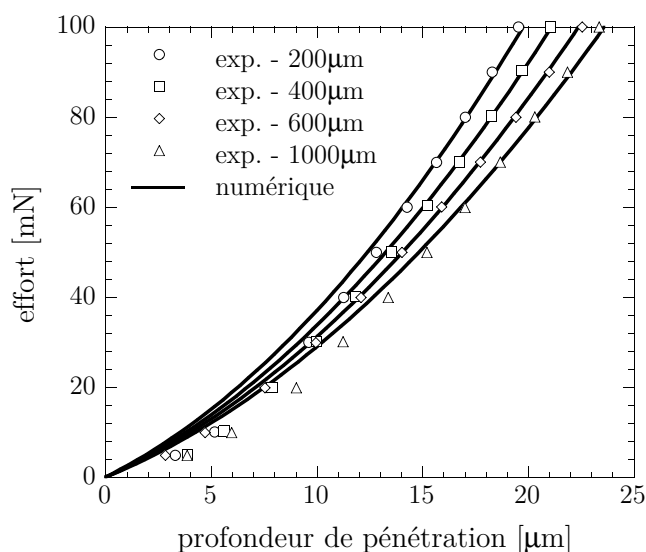


Figure 4.16 – Identification des lois de comportement pour une condition de vieillissement donnée (172 jours à 80°C).

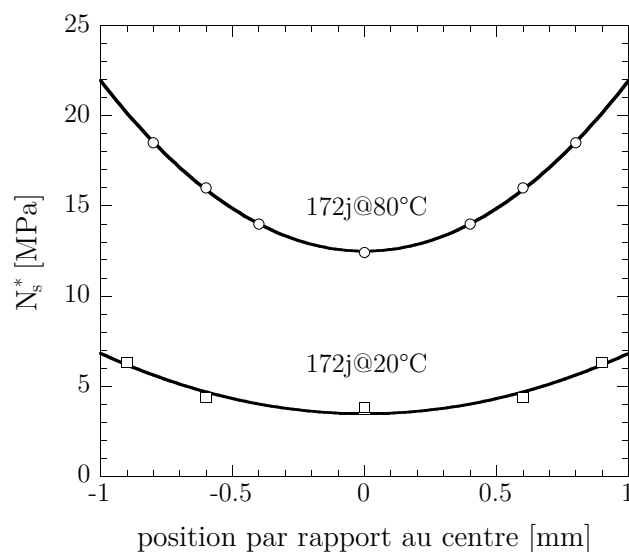


Figure 4.17 – Evolution du paramètre N_s^* identifié à partir des mesures de microdureté pour deux conditions de vieillissement (172 jours à 20°C et 80°C).

Remarque : les différents résultats présentés dans le chapitre 2 ont montré des profils symétriques. C'est pourquoi, les identifications sont réalisées sur les demi-profil qui sont symétrisés par la suite.

4.2.4.3 Validation de l'identification

Nous proposons maintenant de valider les identifications effectuées en simulant les essais de traction associés aux profils de micro-dureté identifiés et utilisés dans le chapitre 2. Contrairement à l'analyse effectuée dans le chapitre 2, les éprouvettes sont ici considérées comme hétérogènes. La confrontation essai/calcul se fera donc sur la réponse de la structure, *i.e.* la courbe effort-déplacement. Pour le calcul de l'effort, on intègre simplement la contrainte sur la section de l'éprouvette, ce qui revient, compte tenu des hypothèses effectuées, à intégrer le paramètre N_s^* suivant l'épaisseur de l'éprouvette. On utilise pour cela les fonctions présentées sur la figure 4.17 (lois du type $ax^2 + b$). La confrontation essai/calcul est présentée sur la figure 4.18 qui permet de constater que la réponse simulée est beaucoup trop raide. Plusieurs hypothèses

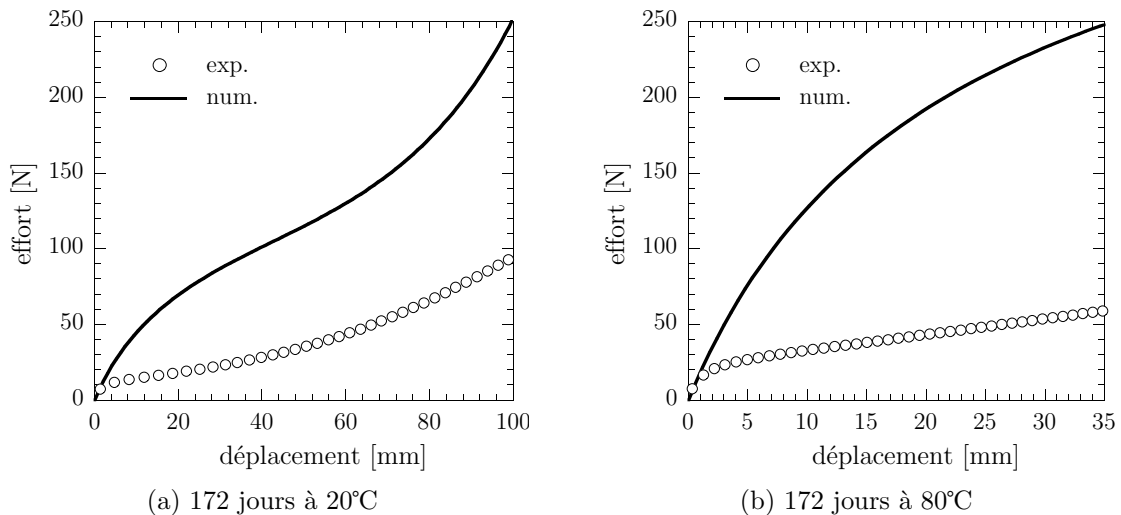


Figure 4.18 – Simulation d'un essai de traction sur des éprouvettes vieilles à gradients de propriétés et comparaison aux résultats expérimentaux.

peuvent être formulées pour tenter de justifier ces écarts :

1. Les modes de sollicitations rencontrés durant l'essai de micro-dureté (compression-cisaillement) sont sensiblement différents de la traction uniaxiale. Un moyen de vérifier la pertinence de cette hypothèse serait de faire la corrélation essais/calculs à partir d'essais de caractérisation induisant des modes de déformation similaires (compression uniaxiale et cisaillement pur) ;
2. la transition d'échelle de la micro-dureté vers l'échelle mésoscopique est délicate. La taille de l'indenteur étant du même ordre de grandeur que la taille caractéristique de la microstructure, le matériau indenté ne peut pas être vu comme homogène à cette échelle. Réaliser l'identification à partir des courbes extrêmes du faisceau paraît être une perspective intéressante ;
3. Les gammes de déformations ne sont pas les mêmes. Cette hypothèse est supportée par le fait que la raideur initiale est correctement prise en compte

pour les deux essais simulés, ce qui montre que le comportement aux petites déformations est bien reproduit.

Pour tenter d'apporter quelques éléments de réponse permettant de rejeter ou non ces différentes hypothèses, quelques études supplémentaires ont été réalisées.

4.2.4.4 Hypothèse n°1 : modes de sollicitation

La première explication qui pourrait justifier les écarts aussi importants entre les résultats expérimentaux et les prédictions numériques est liée aux modes de sollicitations très différents rencontrés durant l'essai d'indentation où la matière est sollicitée en compression/cisaillement et l'essai de traction. Pour apporter des éléments de réponse, nous avons appliqué une démarche inverse à celle présentée précédemment : le potentiel hyperélastique est identifié à partir d'essais classiques de caractérisation incluant les modes de déformations rencontrés durant l'indentation (traction uniaxiale, compression uniaxiale et cisaillement pur) et l'essai de micro-dureté est simulé à partir du jeu de paramètres identifié à partir des essais mésoscopique. Les modes de sollicitations rencontrés sous l'indenteur sont ainsi directement pris en compte lors de l'identification du potentiel. De manière à faciliter la mise en œuvre de cette démarche, elle est réalisée sur le matériau sain que l'on suppose homogène. La figure 4.19 montre les résultats de l'identification des paramètres et montre une fois de plus que ce potentiel est particulièrement adapté pour le polychloroprène. Afin d'être en accord avec l'essai d'indentation, les paramètres sont identifiés sur le comportement de *première charge*. Nous réalisons ensuite un calcul d'indentation en utilisant les

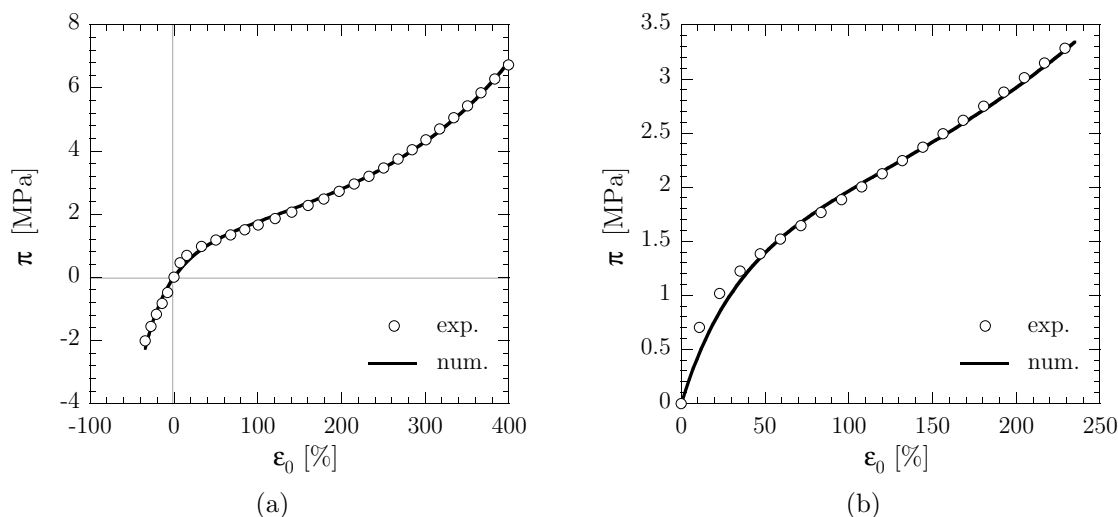


Figure 4.19 – Identification des paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis à partir d'essais de traction uniaxiale, compression uniaxiale (a) et cisaillement pur (b). Les paramètres identifiés sont : $N_c^* = 0.6632$ MPa, $N_s^* = 1.1732$ MPa, $\eta = 0.4571$, $\alpha = 0.1058$.

paramètres identifiés précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.20 qui montre que l'on sous-estime largement la réponse à l'indentation. Sur cette

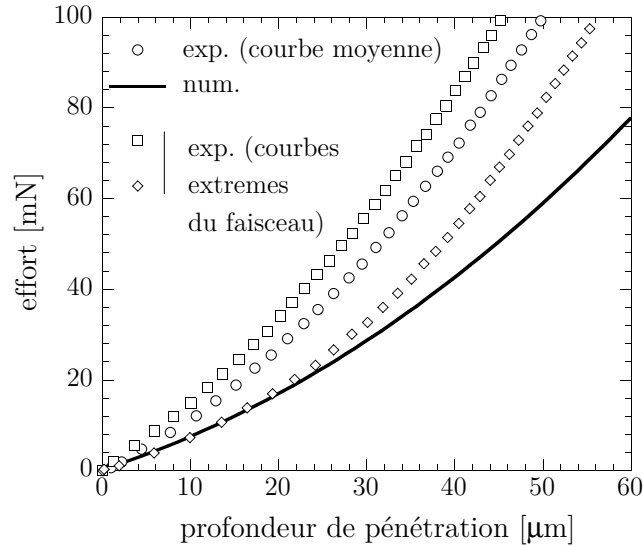


Figure 4.20 – Simulation d'un essai de micro-dureté avec le jeu de paramètres identifié sur la base d'essais de caractérisation standard (traction uniaxiale, compression uniaxiale et cisaillement pur) et comparaison aux résultats expérimentaux.

figure, nous avons également indiqué les deux courbes expérimentales qui constituent l'enveloppe du faisceau de courbes (dispersion). Il est intéressant de noter que si l'on considère la courbe la moins raide, les prédictions numériques coïncident avec les résultats expérimentaux, du moins pour de faibles profondeurs de pénétration (jusqu'à $25 \mu\text{m}$). L'hypothèse n°1 énoncée dans le paragraphe précédent peut donc être rejetée : les différences de modes de sollicitation ne sont pas responsables de l'échec constaté lors de la transition d'échelle de la micro-dureté vers l'échelle mésoscopique.

4.2.4.5 Hypothèse n°2 : dimension relative de l'indent par rapport à la microstructure

Nous cherchons maintenant à vérifier la pertinence de l'hypothèse n°2 : la taille de l'indenteur étant du même ordre de grandeur que celle de la microstructure, on ne peut pas considérer le matériau comme homogène à cette échelle. Pour cela, nous allons étudier d'autres matériaux dont la taille caractéristique de la microstructure est plus faible que celle du polychloroprène : un caoutchouc naturel non chargé et le caoutchouc naturel étudié dans le chapitre 2⁸. La figure 4.21a propose une

⁸L'analyse par micro-tomographie aux rayons X présentée dans le chapitre 3 a en effet montré que les inclusions (charges, etc.) étaient plus petites que celles observées sur le polychloroprène. On sollicite donc, *a priori*, un volume plus représentatif d'un comportement moyen homogène par micro-dureté.

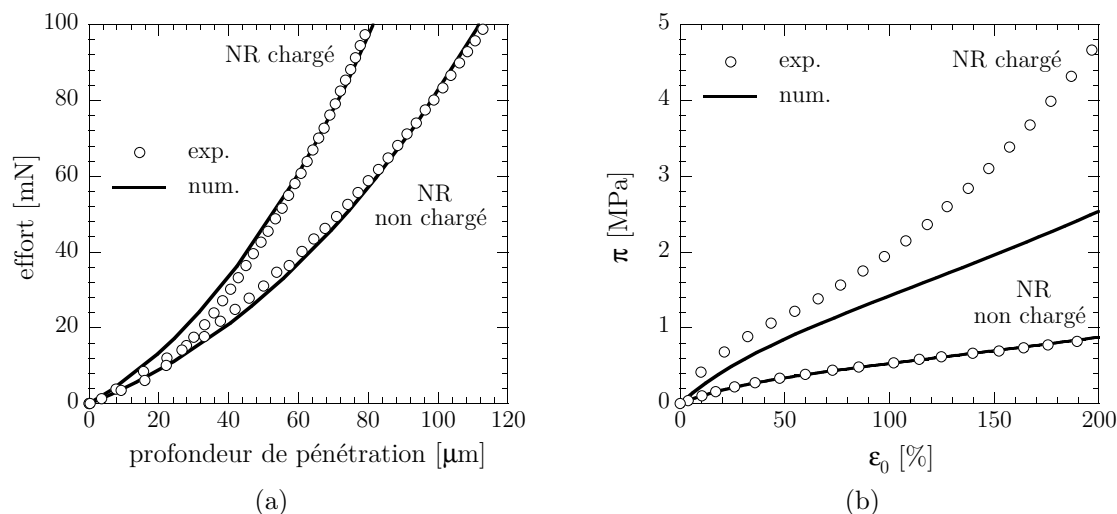


Figure 4.21 – Identification des paramètres du potentiel d’Edwards-Vilgis par micro-dureté dans le cas des caoutchoucs naturels chargé et non chargé (a) et simulation d’un essai de traction uniaxiale à partir du jeu de paramètre ainsi identifié (b).

comparaison des courbes expérimentales et numériques après identification des paramètres sur la réponse en indentation. L’accord entre les deux approches est bonne, bien que l’on eut probablement pu l’améliorer davantage en changeant de potentiel hyperélastique. Une fois les paramètres identifiés, il devient possible de simuler un essai de traction uniaxiale. La figure 4.21b propose une confrontation entre la prédiction numérique utilisant les jeux de paramètres identifiés de manière inverse par micro-dureté et les résultats expérimentaux. Pour le caoutchouc naturel chargé, le même problème que pour le polychloroprène est rencontré, *i.e.* la transition d’échelle est délicate et le jeu de paramètres identifié par micro-dureté n’est pas adapté pour simuler le comportement mésoscopique en traction uniaxiale. En revanche, pour le caoutchouc naturel non chargé, l’accord entre les résultats expérimentaux et la simulation est excellent. On peut donc en conclure que pour les matériaux chargés, la micro-dureté instrumentée semble être une mesure trop locale pour être exploitée pour l’identification de lois de comportement. Ce constat semble finalement cohérent avec la dispersion expérimentale observée. Plus le matériau est chargé, plus la dispersion est importante car la réponse dépend fortement du point impacté et de la microstructure présente dans son environnement proche (figure 4.22). Dans le cas des matériaux non chargés, la microstructure est plus homogène et la dispersion en micro-dureté devrait être quasi-inexistante, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux. Les résultats présentés sur la figure 4.21 pour le caoutchouc naturel non chargé montrent également que les paramètres identifiés en indentation permettent de simuler correctement le comportement en traction sur une large gamme de déformation, ce qui nous inciterait à rejeter l’hypothèse n°3. Différentes analyses complémentaires restent toutefois à mener afin de pouvoir être

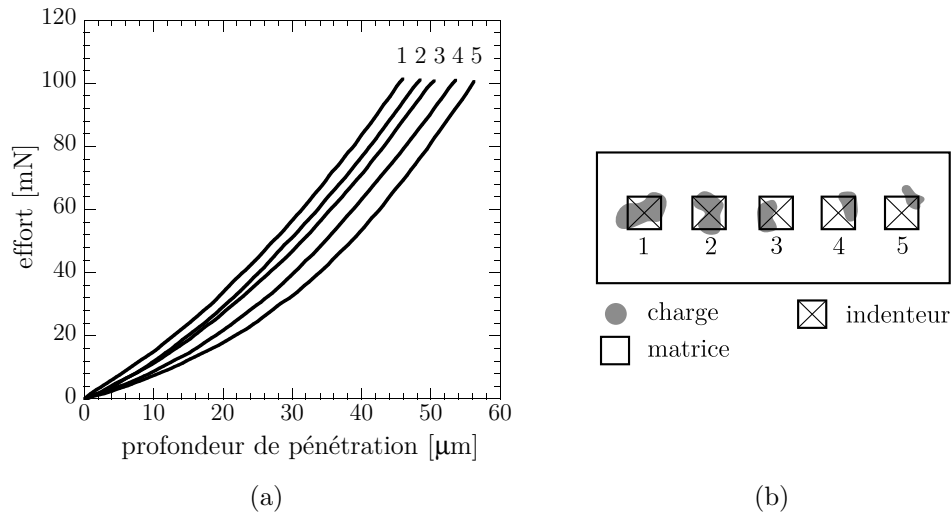


Figure 4.22 – Explication de la dispersion en micro-dureté à partir d’une description sommaire de la microstructure imaginée présente sous l’indenteur et dans son environnement proche.

affirmatif.

4.2.5 Bilan

Une méthodologie permettant l’identification de lois de comportement hyperélastique sur la base d’un essai de micro-dureté à été présentée. Cette méthodologie repose sur le couplage entre un code de calcul par éléments finis et un logiciel dédié à l’optimisation. Pour illustrer cette méthodologie, nous avons utilisé les outils mis en place pour identifier une loi de comportement locale en nous appuyant sur les matériaux vieillis en environnement marin présentés dans le chapitre 2. Les différents résultats ont montré la faisabilité de cette démarche dans des temps tout à fait acceptables mais ont également montré que cet essai était trop local pour les matériaux chargés dans le sens où la dimension caractéristique du volume affecté est du même ordre de grandeur que la microstructure. A cette échelle, le matériau ne peut pas être considéré comme homogène. Pour faciliter/améliorer la transition d’échelle de la micro-dureté vers l’échelle supérieure, *i.e.* l’échelle des essais mésoscopiques, nous pouvons envisager deux possibilités :

- utiliser une loi de comportement « micro-macro » prenant en compte les spécificités de la microstructure et applicable pour du calcul de structure à l’échelle mésoscopique et macroscopique ;
- changer la géométrie de l’indenteur (remplacer le Vickers par une bille par exemple) de manière à augmenter la surface de contact à effort identique, permettant dès lors une meilleure homogénéisation du comportement pour le volume affecté par l’indenteur.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les outils constituant les chaînons manquants nécessaires à la mise en place de la démarche présentée en fin de chapitre 1 et reposant majoritairement sur l'exploitation de la micro-dureté comme passerelle des mécanismes de dégradation vers les lois de comportement. L'objectif n'était pas de proposer des outils « clés en main », mais plutôt d'évaluer la faisabilité de ce type de démarche en nous appuyant sur des modèles de la littérature. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons exploité la micro-dureté comme outil servant à l'identification de modèles cinétiques. Les différents résultats présentés ont montré qu'elle permettait d'apporter des éléments précieux mais qu'elle ne permettait pas de s'affranchir d'une analyse physico-chimique fine. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons cherché à utiliser la micro-dureté pour identifier des lois de comportement par une analyse inverse reposant sur le couplage entre un code de calcul par éléments finis et un outil dédié à l'optimisation. Les différents résultats présentés sont encourageants et ont montré la faisabilité de cette démarche dans des temps tout à fait compatibles avec les exigences industrielles. Il ressort néanmoins qu'en raison de la nature hétérogène de nos matériaux, la transition d'échelle est délicate. Différentes pistes ont pu être proposées et n'ont pas été vérifiées faute de temps. Finalement, ces résultats sont riches et illustrent la nécessité de poursuivre les développements.



Conclusion et perspectives

Savez-vous ce qu'est la recherche ? On part sur une question et on trouve en cours de route des faits qui vous en posent une autre.

Philippe Meyer
Les Progrès du progrès

L'objectif de cette étude était d'améliorer les démarches industrielles existantes pour mieux maîtriser la durée de vie des pièces élastomères soumises à des environnements agressifs. Les fils conducteurs qui nous ont guidés dans cette étude sont :

1. proposer des moyens de caractérisation rapide pour la fatigue et le vieillissement ;
2. proposer une approche multi-échelles et développer des outils expérimentaux et numériques permettant d'assurer la transition des mécanismes physiques vers le calcul de structure à gradients de propriétés induits par le vieillissement.

Nous avons, dans un premier temps, lancé une vaste campagne de vieillissement pour deux matériaux différents, représentatifs des applications développées par les partenaires industriels du projet FEMEM, mais couvrant également une large gamme d'applications. Celle-ci repose sur la mise en place de protocoles de vieillissements accélérés spécifiques à chaque matériau, dont la pertinence vis à vis de structures vieillies en service a été montrée. Des caractérisations à toutes les échelles ont ensuite été menées. L'analyse physico-chimique, réalisée pour les deux matériaux, a ainsi révélé des mécanismes de dégradation d'une grande complexité, y compris pour le caoutchouc naturel vieilli en température à l'air, alors que ce type de vieillissement est bien détaillé dans la littérature et est supposé mieux connu. Cette difficulté d'interprétation et de compréhension est imputable à la formulation de nos matériaux. Nous avons toutefois pu définir des grandeurs physiques représentatives du

degré d'avancement des réactions de dégradation qui se sont révélées être très bien corrélées avec la micro-dureté, ce qui nous donne une grande confiance quant à la pertinence de cet outil mécanique comme passerelle entre la physico-chimie et la mécanique. Nous avons ensuite présenté une démarche d'analyse classique des essais de caractérisation standard permettant une extrapolation des résultats provenant du vieillissement accéléré aux conditions d'utilisation. Les résultats ont montré que l'approche arrhénienne fonctionnait pour le polychloroprène vieilli en environnement marin, mais uniquement lorsqu'elle était appliquée à une grandeur cinématique. Nous avons illustré ce résultat pour la déformation nominale à rupture. Concernant le caoutchouc naturel, les différents résultats ont mis en avant un comportement non-arrhénien quelque soit la grandeur suivie. Les trois régimes de vieillissement mis en avant ont pu être associés à un changement des mécanismes de dégradation. Enfin, la pertinence de la base de données générée a pu être validée grâce à la confrontation, pour les deux matériaux, avec des données issues de structures vieilles en service.

A ce stade de l'étude, nous disposons de nombreux résultats expérimentaux généralement jugés suffisants pour dimensionner les structures industrielles à la fatigue et au vieillissement. Toutefois, nous avons mis en avant les limites de cette approche :

- aux durées de vieillissement conséquentes s'ajoutent des temps de caractérisation des propriétés à la fatigue importants qui ne sont pas nécessairement compatibles avec les exigences de productivité industrielle ;
- la transposition des résultats issus de caractérisation standard sur éprouvettes vers les structures massives n'est pas possible ou réaliste en raison de la non prise en compte des gradients de propriétés induits par le vieillissement.

C'est pourquoi, nous avons développé des moyens expérimentaux et numériques permettant d'apporter des éléments de réponses à ces deux limitations. Ainsi, dans le chapitre 3, une méthode de détermination rapide des propriétés en fatigue reposant sur des mesures de température et de suivi des populations de défauts a été proposée. Bien que validée à l'heure actuelle pour des matériaux sans gradients de propriétés, cette méthode originale et prometteuse couplant deux moyens de mesures peu utilisés dans le monde des élastomères a permis une description fine de la signature thermique de nombreux phénomènes et un suivi de l'endommagement. Ce dernier point nous a par ailleurs permis d'investiguer les mécanismes d'initiation et de propagation de fissure.

Les éléments nécessaires à l'extension de cette méthode de caractérisation rapide aux matériaux vieillis, *i.e.* aux matériaux à gradients de propriétés, requièrent la définition d'une loi de comportement locale. Les résultats mis en avant dans le chapitre 4 ont présenté les premiers résultats d'une démarche numérique permettant l'estimation des gradients de propriétés à partir d'un modèle cinétique et repose sur l'utilisation de la micro-dureté comme passerelle pour permettre l'identification de lois de comportement à partir d'une analyse inverse de l'essai. Les modèles utilisés ont cependant permis de montrer que cette démarche est complexe à mettre en

œuvre et que la micro-dureté seule n'est pas suffisante pour alimenter les modèles. Ainsi, il est nécessaire de disposer d'une description fine des mécanismes de dégradation permettant la définition d'une grandeur représentative de la dégradation qui sera utilisée pour alimenter le modèle cinétique. De plus, cette démarche permettra d'identifier la relation entre cette grandeur et la micro-dureté⁹, et augmentera ainsi le pouvoir prédictif du modèle. Enfin, l'identification inverse de lois de comportement à partir d'une analyse de la courbe effort-déplacement a été réalisée à partir d'outils numériques dédiés. Les différents résultats ont cependant montré, qu'en raison de la géométrie de l'indenteur, les lois identifiées n'étaient pas pertinentes pour nos matériaux.

L'objectif fixé au début de cette étude était ambitieux et n'est malheureusement pas atteint dans le sens où nous ne sommes pas en mesure de réaliser un calcul de structure sur une pièce industrielle complexe intégrant les effets du vieillissement. Cette étude aura toutefois permis plusieurs avancées notables :

1. l'établissement de protocoles de vieillissement accéléré adéquats, en particulier pour le vieillissement marin, dont la pertinence a pu être montrée ;
2. la comparaison systématique des résultats issus du vieillissement accéléré à des données provenant de structures vieilles en service constitue véritablement un point fort de l'étude et a permis la mise en exergue des limitations des approches classiques d'extrapolation ;
3. la démonstration qu'une analyse multi-échelle est nécessaire pour enrichir la description des effets du vieillissement et garantir la pertinence des outils développés ;
4. la définition d'un protocole de mesure de la température qui a permis de générer une base de données d'une grande richesse pouvant servir à d'autres fins, comme par exemple alimenter des modèles ;
5. l'utilisation de la micro-tomographie par rayons X pour l'identification des mécanismes d'endommagement et la description des populations de défauts ;
6. la proposition, et la validation pour un matériau, d'un critère énergétique reposant sur l'utilisation conjointe de moyens de mesures originaux ;
7. l'utilisation de la micro-dureté comme outil permettant la transition d'échelle depuis les mécanismes responsables de la dégradation jusqu'à leurs conséquences mécaniques.

Les perspectives sont bien évidemment très nombreuses et trois axes principaux d'études se dégagent. Le premier axe concerne la poursuite de l'analyse, pour les deux vieillissements, des mécanismes de dégradation. En effet, une connaissance approfondie de ceux-ci est un prérequis indispensable pour l'établissement et l'identification de modèles cinétiques. Les travaux concernant les vieillissements marin et

⁹On rappelle que nous avons dû postuler cette relation dans le chapitre 4.

thermique font d'ailleurs l'objet d'un projet baptisé VITEM (Vieillessement Thermique et en Environnement Marin) et qui devrait commencer en 2011. Ensuite, le second axe concerne le développement du critère d'endurance énergétique et du protocole de caractérisation rapide associé. En effet, son extension à d'autres matériaux, en particulier pour le caoutchouc naturel et les éprouvettes vieilles à gradients de propriétés, est nécessaire en vue de son intégration dans les démarches de caractérisation et de dimensionnement. Notons que les résultats présentés dans cette thèse ont mis en avant les interactions fortes entre le procédé de mise en œuvre et les propriétés en fatigue du produit fini. Cette étude sera poursuivie dans le projet ANR PROFEM (PROcess influence on Fatigue Elastomeric Materials) qui débute en janvier 2011. Enfin, le dernier axe consiste en un approfondissement de l'utilisation de la micro-dureté comme essai au service de l'identification de lois de comportement locales. Il s'agirait, à court terme, de remplacer l'indenteur Vickers par une bille ou un cylindre, géométries plus classiques pour la mesure de dureté des élastomères, afin de faciliter la transition d'échelle de la micro-dureté vers l'échelle mésoscopique. Une fois ce travail effectué, il s'agirait de poursuivre l'identification de lois de comportement locales sur matériaux vieillis. Pour faciliter la démarche et garantir la pertinence des lois de comportement identifiées, des essais de micro-traction sur de fines bandes de matériaux de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur pourraient être réalisés. Les premiers essais ont par ailleurs montré la représentativité de cet essai par rapport à des essais de traction sur éprouvettes H2, illustrant la possibilité d'exploiter cet essai comme validation intermédiaire pour la transition d'échelle.

Au bilan, pour répondre aux problématiques industrielles et scientifiques fixées dans le chapitre 1, nous avons été amenés à étudier la fatigue et le vieillissement des élastomères en environnement marin et thermique. Nous nous sommes ainsi attaqués à plusieurs thématiques qui nous ont permis d'avancer sur de nombreux points et de soulever de multiples questions.

Techniques expérimentales

Dans cette annexe, nous présentons succinctement les principales techniques expérimentales utilisées dans le chapitre 3 relatif à l'étude de la fatigue des élastomères.

A.1 Mesures par thermographie infrarouge

La thermographie infrarouge est une technique de mesure de champ de flux rayonnant dans une bande spectrale déterminée (Papini et Gallet, 1994). Tout corps chaud, c'est-à-dire tout corps ayant une température supérieure à 0 K, émet un rayonnement électromagnétique, libérant ainsi une énergie radiative. Les caméras infrarouges permettent précisément l'accès à la cartographie de ces flux rayonnants. Pour comprendre le principe de la mesure par thermographie infrarouge, on traitera d'abord un cas particulier, celui du corps noir, avant d'évoquer le cas des corps réels. Enfin, nous conclurons cette section par une partie plus technique où nous détaillons les différentes étapes permettant de relier les flux mesurés par la caméra à la température des corps considérés.

A.1.1 Le corps noir

Par définition, le corps noir absorbe intégralement tout rayonnement l'atteignant, quelles qu'en soient l'incidence et la longueur d'onde ; il ne transmet ni ne réfléchit donc aucune radiation. Son nom vient du fait qu'il apparaît de couleur noire lorsqu'il est éclairé par une source émettant un rayonnement visible. La puissance rayonnée par unité de surface et de longueur d'onde, l'émittance spectrale monochromatique, est reliée à sa propre température et à la longueur d'onde par la loi de Planck :

$$\frac{dR(\lambda, T)}{d\lambda} = \frac{2\pi hc^2 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1} \quad (\text{A.1})$$

où $h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck, $c = 299792458$ m.s⁻¹ la vitesse de la lumière dans le vide et $k = 1.38054 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹ la constante de Boltzmann. La loi de Stefan-Boltzmann permet ensuite de relier la puissance rayonnée totale par unité de surface à la température :

$$\int_0^\infty \frac{dR(\lambda, T)}{d\lambda} d\lambda = \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} \quad (\text{A.2})$$

En réalité, une caméra infrarouge n'est sensible qu'à une bande spectrale donnée $\Delta\lambda = [\lambda_1 ; \lambda_2]$ fonction de la technologie du détecteur. La puissance rayonnée qu'elle mesure est donc :

$$\int_{\Delta\lambda} \frac{dR(\lambda, T)}{d\lambda} d\lambda = f(T) \quad (\text{A.3})$$

Dans cette expression, la quantité de gauche représente simplement l'aire sous la courbe des différentes fonctions tracées sur la figure A.1 et dont les bornes sont délimitées par le rectangle bleu dans le cas où le domaine de sensibilité du moyen de mesure est de $\Delta\lambda = [3 \mu\text{m} ; 5 \mu\text{m}]$. La relation précédente permet de montrer qu'il est possible de déterminer, dans le cas particulier du corps noir, la température d'un corps connaissant son rayonnement.

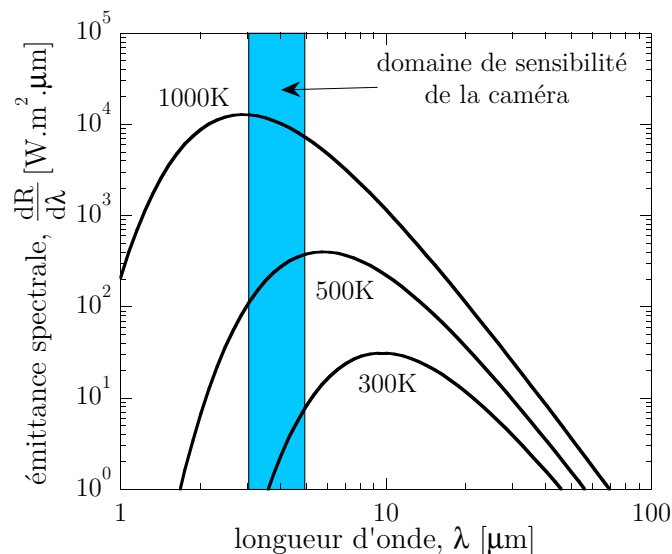


Figure A.1 – Evolution de l'émissance spectrale monochromatique d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures.

A.1.2 Les corps réels

Le corps noir présenté succinctement dans la section précédente est un corps *idéal*. Les corps réels se comportent de manière bien différente aussi bien en ce

qui concerne les flux radiatifs qu'ils émettent que les flux qu'ils reçoivent. En effet, les corps réels n'absorbent qu'une fraction α du rayonnement, en réfléchissent une fraction ρ et en transmettent une fraction τ . A l'équilibre thermodynamique, la conservation de l'énergie implique que l'énergie restituée au milieu extérieur par rayonnement, réflexion ou transmission, doit être égale à l'énergie absorbée (loi de Kirchhoff-Draper). Soit $\varepsilon(\lambda)$ le terme d'émission qui compense le terme d'absorption $\alpha(\lambda)$ et qui est nommé émissivité spectrale, le bilan radiatif s'exprime alors à travers la relation suivante :

$$\varepsilon(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad (\text{A.4})$$

Le rayonnement mesurable par observation d'un corps dont la température est T résulte donc de la superposition de 3 phénomènes (figure A.2) :

- la température du corps T est la source de son rayonnement propre ;
- le corps réfléchit la fraction ρ de l'énergie rayonnée par le milieu ambiant assimilé à un corps noir à la température T_a ;
- si le corps est partiellement transparent, il transmet la fraction τ du rayonnement émis par le fond supposé être un corps noir à la température T_f .

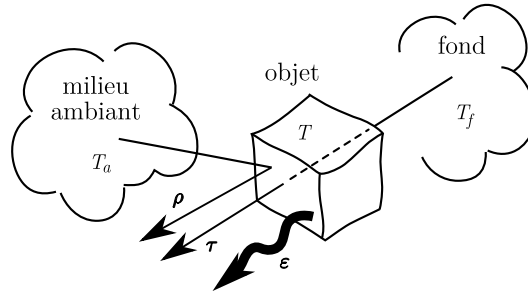


Figure A.2 – Décomposition des différentes contributions du rayonnement mesuré par une caméra infrarouge. D'après Gaussorgues (1984).

Dans ces conditions, le flux mesuré par la caméra, noté R_{det} est la somme de ces 3 contributions et s'écrit :

$$R_{det} = \underbrace{\int_{\Delta\lambda} \rho(\lambda) \frac{dR(\lambda, T_a)}{d\lambda} d\lambda}_{\text{fraction réfléchie}} + \underbrace{\int_{\Delta\lambda} \tau(\lambda) \frac{dR(\lambda, T_f)}{d\lambda} d\lambda}_{\text{fraction transmise}} + \underbrace{\int_{\Delta\lambda} \varepsilon(\lambda) \frac{dR(\lambda, T)}{d\lambda} d\lambda}_{\text{fraction émise}} \quad (\text{A.5})$$

Le but de la mesure étant d'identifier la température de l'objet, il est nécessaire de connaître les deux premiers termes de cette relation, ce qui est généralement un problème complexe. Il se simplifie si le corps est opaque ($\tau = 0$) et si la température de l'objet T est très supérieure à la température ambiante T_a . Il suffit, dans ces conditions, de connaître l'émissivité de l'objet pour remonter à sa température. En revanche, il peut y avoir des problèmes si le corps n'est pas opaque (ce qui est rarement le cas dans la pratique) et si la température ambiante est du même ordre de grandeur, voire supérieure, à la température de l'objet (ce qui est souvent le cas

dans la pratique). Dans ce dernier cas, le terme de rayonnement propre du corps est entaché d'une erreur provenant de la réflexion sur ce corps du rayonnement émis par les objets environnants. On cherche donc dans la pratique à minimiser ces réflexions parasites en maximisant l'émissivité du matériau par application sur la surface des échantillons d'une peinture noire à haute émissivité (les valeurs les plus courantes vont de 0.92 à 0.95). Dans le cas des élastomères, des mesures d'émissivité¹ réalisées sur différents matériaux ont montré qu'il n'était pas nécessaire de peindre les échantillons puisque leur émissivité naturelle, quelque soit le matériau considéré, est de l'ordre de 0.98. Nos matériaux sont ainsi presque équivalents, au sens du rayonnement infrarouge, à des corps noirs.

A.1.3 Etalonnage de la caméra

Nous présentons dans cette section une partie plus technique de la thermographie infrarouge en détaillant l'ensemble des opérations permettant de calibrer une caméra infrarouge, *i.e.* de relier les flux rayonnants mesurés à la température des corps considérés. La calibration d'une caméra est une étape cruciale qui conditionne fortement la qualité des mesures effectuées. Il faut par conséquent y apporter beaucoup de soin. Cette étape dépendant de la technologie utilisée, nous commençons par donner les principales caractéristiques des outils utilisés.

A.1.3.1 Caractéristiques techniques des moyens de mesure et de calibration

La caméra infrarouge utilisée dans cette thèse est une caméra FLIR Systems MWIR 9705 disposant d'une matrice de détecteurs 256×320 pixels, codés sur 14 bits et sensibles sur la bande spectrale $\Delta\lambda = [3 \mu\text{m} ; 5 \mu\text{m}]$. Ces détecteurs sont refroidis à une température de 77 K par un moteur Stirling afin de maximiser leur détectivité (grandeur reliée au rapport signal/bruit). Avec l'objectif utilisé, la résolution spatiale est de $30 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

A cette caméra doit être associé un corps noir afin de disposer de mesures de référence. Notre caméra dispose d'un corps noir interne permettant d'y parvenir, mais ce dernier n'est pas très précis. Nous préférons utiliser un corps noir étendu HGH DCN1000 N4 qui permet de contrôler la température de la surface émissive ($\varepsilon = 0.98 \pm 0.02$) avec une très bonne précision ($\pm 0.01^\circ\text{C}$) et de disposer d'une température uniforme sur toute la surface utile du corps noir ($100 \times 100 \text{ mm}^2$). Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que l'émissivité du corps noir est la même que celle de nos matériaux. Les différentes étapes de calibration de la caméra que nous réaliserons seront ainsi directement transposables aux mesures sur éprouvettes

¹La technique que nous avons utilisé pour mesurer l'émissivité est une technique de mesure dite « indirecte » reposant sur la mesure de la réflectivité du matériau. Pour plus de détails sur la méthode, le lecteur est invité à se référer à la thèse de Poncet (2007) qui propose une description fine de la méthode.

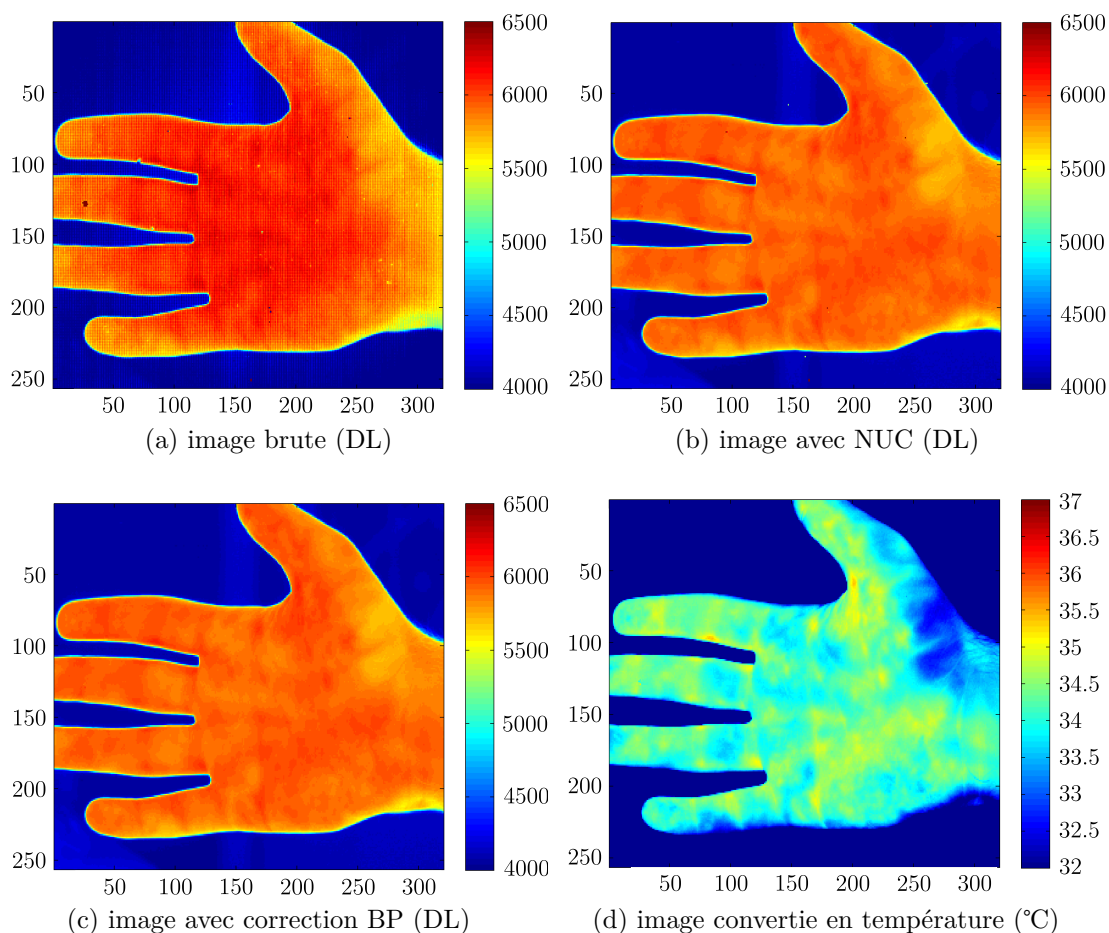


Figure A.3 – Clichés caractéristiques obtenus après les différentes étapes nécessaires à l'étalonnage d'une caméra infrarouge.

sans étapes de corrections supplémentaires permettant de tenir compte des différences d'émissivité.

A.1.3.2 Correction de non-uniformité (NUC)

a) Le bruit spatial fixe

Lorsqu'une caméra fixe une scène thermique d'émittance spectrale uniforme (un corps noir par exemple), le signal est entaché d'un bruit invariant d'une image thermique à l'autre. Ce bruit traduit les non-uniformités de conversions flux/signal dues aux disparités des caractéristiques des détecteurs ainsi qu'à l'interface électronique associée : c'est le bruit spatial fixe, noté BSF par la suite. Les images peuvent être affectées d'une structure aléatoire, d'une structure de grille ou de lignes comme illustré sur la figure A.3a. Le BSF est, en moyenne, invariant dans le temps et peut donc être corrigé. Il existe plusieurs méthodes de correction (NUC 1 point, 2 points et

n points), chacune associée à une certaine finesse de correction. Nous nous proposons de détailler la méthode la plus classiquement utilisée et celle retenue pour les mesures présentées dans cette thèse : la NUC 2 points. Une comparaison avec une NUC n points sera proposée en fin de section.

b) La NUC 2 points

Cette procédure de correction consiste à exposer la caméra à deux températures uniformes (à l'aide du corps noir étendu), une température dite basse et une température dite haute. En partant du principe que la réponse du détecteur dépend linéairement du nombre de photons captés, *i.e.* en se plaçant suffisamment loin des saturations haute et basse, la réponse de chaque détecteur $\phi_{i,j}$, $i, j = 1 \dots 256$ et $j = 1 \dots 320$, est corrigée à l'aide d'un gain $\alpha_{i,j}$ et d'un offset $\beta_{i,j}$, de façon à rendre la réponse corrigée du détecteur $\bar{\phi}_{i,j}$ aussi proche que possible de la réponse *moyenne* de la matrice de détecteurs :

$$\bar{\phi}_{i,j} = \alpha_{i,j}\phi_{i,j} + \beta_{i,j} \quad (\text{A.6})$$

La figure A.3b montre le résultat obtenu après application de la NUC sur l'image brute A.3a et permet d'apprécier la qualité de la correction effectuée.

A.1.3.3 Détection des pixels défectueux

Malgré la correction de non-uniformité, il est possible que la réponse d'un détecteur soit trop éloignée de la réponse moyenne de la matrice de détecteurs. Pour identifier ces mauvais pixels, ou *bad pixels* (BP), on utilise généralement des critères sur le gain, l'offset ou sur le bruit de mesure. Dans le cas où un pixel est considéré mauvais, il peut soit être remplacé par une moyenne de la valeur des pixels voisins suivant un algorithme particulier ou bien être laissé tel quel, auquel cas il ne faudra pas tenir compte de sa valeur lors du post-traitement. Dans notre cas, les BP sont remplacés par la moyenne des valeurs des pixels voisins comme l'illustre la figure A.3c.

A.1.3.4 Conversion signal numérique/température

Une fois ces corrections effectuées, il ne reste plus qu'à identifier la loi reliant les données brutes (mais corrigées avec la NUC et les BP) issues de la caméra, notées *DL* (*Digital Level*), et la température T . On utilise des polynômes et on se limite le plus souvent à des polynômes d'ordre 3, voir 4 :

$$T = \sum_{n=0}^4 a_n DL^n \quad (\text{A.7})$$

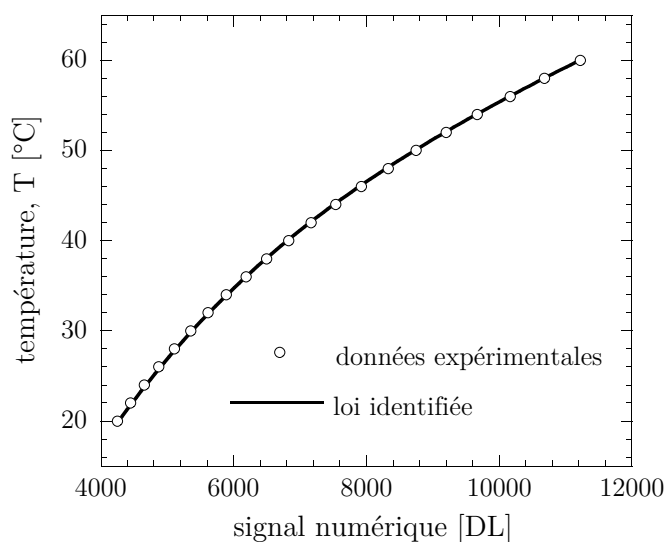


Figure A.4 – Exemple de conversion signal numérique/température.

A.1.3.5 Erreurs de mesure

Pour pouvoir évaluer la robustesse de la calibration de la caméra, il est important de pouvoir quantifier les erreurs de mesures, et plus particulièrement les cartographies d'erreur, *i.e.* les erreurs commises à chaque pixel. D'une manière générale, avec une NUC 2 points, l'erreur moyenne commise est importante lors de mesures absolues, pouvant parfois atteindre les 10% (en °C). En revanche, cette erreur diminue de manière significative (d'un ordre de grandeur typiquement) lorsque l'on effectue des mesures différentielles (figure A.5a). La correction effectuée est donc suffisante

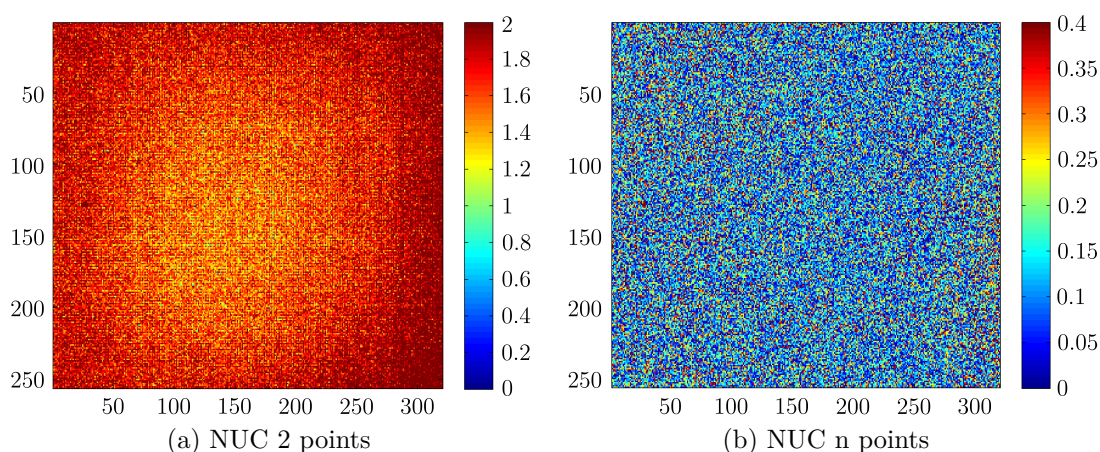


Figure A.5 – Cartographies d'erreur de mesure calculées à partir des températures en °C. L'échelle correspond à la valeur absolue de l'erreur (%).

pour réaliser des mesures différentielles, mais se révèle insuffisante pour des mesures absolues fines. Cette lacune peut s'expliquer facilement si l'on revient sur le principe de la NUC effectuée. Comme nous l'avons évoqué précédemment, chaque pixel est indépendant et présente une réponse qui lui est propre. Or l'étalonnage de la caméra est réalisé de manière globale, c.-à-d. à partir de la réponse moyenne de l'ensemble des pixels. De plus, les corrections effectuées ne sont exactes qu'aux deux températures de référence servant à établir les matrices de correction (gain et offset). Ceci explique le fait que les mesures absolues ne sont pas de bonne qualité, mais qu'en relatif, les erreurs se compensent en partie pour permettre des mesures avec un degré de confiance plus important. Il est possible d'améliorer la correction en calibrant chaque pixel indépendamment des autres pixels (NUC n points). La figure A.5b présente par exemple une cartographie d'erreur réalisée en mesures différentielles après un NUC n points. On constate une erreur très faible, inférieure à 0.5%. Dans le cas de mesures absolues, l'erreur ne dépasse pas 2%, illustrant la supériorité de ce type de correction. Cependant, cette approche est relativement lourde à mettre en oeuvre² et ne présente un intérêt que lorsque l'on souhaite réaliser des mesures d'une grande finesse (précision relative de l'ordre de 10 mK, voir moins). Nous conservons donc notre NUC 2 points en sachant qu'il ne faut pas accorder trop de poids aux mesures absolues, mais que les mesures différentielles proposées sont relativement fines (erreur inférieure à 2%).

A.2 Micro-tomographie par rayons X

La tomographie aux rayons X est une technique de mesure non destructive permettant d'accéder au coeur de la matière pour en apprécier les variations de compositions ou encore localiser toute hétérogénéité, vide ou inclusion, présent dans un objet. Née dans les années 1970 pour le domaine médical (Thiery et Gerstenmayer, 2002), cette technique a évolué pour répondre aux exigences du domaine industriel et est maintenant couramment utilisée en production, en phase de prototypage ou lors de la mise au point de procédés de fabrication. Elle représente bien entendu une technique expérimentale de choix en mécanique des matériaux (Salvo *et al.*, 2003).

A.2.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un tomographe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction entre un faisceau incident de rayons X avec la matière qu'il rencontre et sur la détection du rayonnement transmis après traversée de l'objet (figure A.6). Un rayon X est envoyé sur l'objet à analyser. Ce rayon est transmis dans la matière, atténué selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp \left[- \int_s \mu(s) ds \right] = I_0 \exp [-\mu x] \quad (\text{A.8})$$

²Cette approche revient à identifier 256×320 polynômes d'ordre 6.

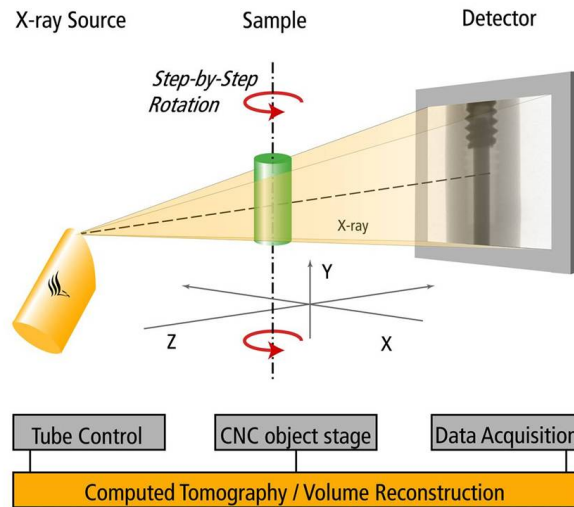


Figure A.6 – Principe de fonctionnement d'un tomographe aux rayons X.

où I_0 (resp. I) représente l'intensité du faisceau incident (resp. émergent), $\exp[-\mu x]$ la probabilité qu'un photon traverse un écran d'épaisseur x sans interaction, μ représente le coefficient d'absorption (ou d'atténuation linéique) du matériau le long du trajet s , et arrive finalement sur une matrice de détecteurs CCD. La projection de μ dépend de la composition et de l'épaisseur x du matériau traversé. Cette variation est à l'origine du contraste observé sur l'image. On peut également faire apparaître la masse volumique du matériau dans la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{\mu}{\rho} \rho x \right] = I_0 \exp [-\mu_m \rho x] \quad (\text{A.9})$$

nous permettant ainsi de visualiser directement les différences de densité à partir du contraste observé. Une zone sombre est ainsi reliée à une faible densité alors qu'une zone claire est reliée à une densité élevée. On dispose ainsi d'une radioscopie représentant la projection sur un plan bidimensionnel de l'objet observé. La tomographie combine les informations fournies sur un très grand nombre de radiographies, chacune étant réalisée pour un angle différent de l'échantillon par rapport aux rayons X et aux détecteurs CCD (figure A.6). Si l'angle entre chaque radiographie est suffisamment petit (typiquement inférieur au degré), il est possible de construire une image numérique et reconstruite mathématiquement en niveau de gris dont chaque point traduit la valeur locale du coefficient d'absorption μ ou de la densité ρ . La taille de ce point, le voxel (pour volume élémentaire, extension du pixel en 3D), est conditionnée par la résolution du système d'imagerie. Pour la tomographie classique, la dimension caractéristique du voxel est de l'ordre du mm, pour la micro-tomographie, de l'ordre du μm et pour la nanotomographie, de l'ordre du nm.

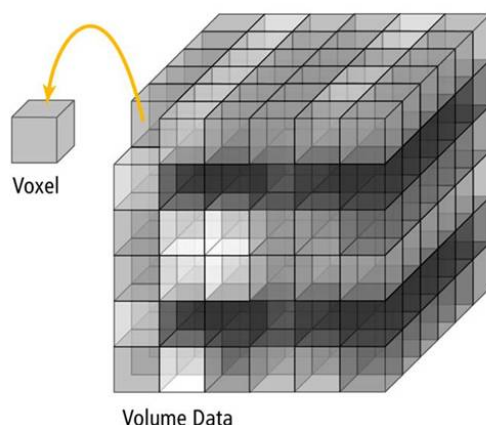


Figure A.7 – Définition du voxel.

A.2.2 Dispositif expérimental

Toutes les analyses ont été menées au Centre Régional Techniques (CRT) de Morlaix (Finistère) avec un dispositif Phoenix v|tome|x L 240 (figure A.8). Les paramètres de mesures utilisés sont synthétisés dans le tableau A.1. Avec ces paramètres, il est possible d'analyser un gros volume (typiquement la totalité de la zone utile des éprouvettes AE2) avec une précision suffisamment bonne (de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$) pour être en mesure de détecter les plus petits défauts dont la taille est comprise entre 10 et $100\ \mu\text{m}$ (Gent et Pulford, 1984). Avant de réaliser les mesures, les éprouvettes sont mises en traction (déplacement des inserts métalliques de 2 mm) afin d'ouvrir les défauts et faciliter leur détection. Cet étirement est réalisé précautionneusement de manière à ne pas générer de nouveaux défauts. L'échantillon à analyser est ensuite



Figure A.8 – Appareil utilisé (référence : Phoenix v|tome|x L 240).

voltage du tube rayons X	180 kV
intensité	116 μ A
temps de scan	\approx 30 min
rotation	360° par pas de 0.45°
résolution	1 px = 20 μ m

Tableau A.1 – Paramètres utilisés durant les mesures aux rayons X

placé à une distance de 828 mm d'un détecteur CCD de rayons X Perkin-Elmer dont la résolution est de 1024×1024 pixels. Pour la reconstruction du volume, environ 800 radiographies sont prises à intervalles réguliers sur une révolution de 360°. Le temps d'exposition pour chaque image est de 400 ms. Pour chaque radiographie, cinq images sont prises. La première est systématiquement rejetée (prise en compte du temps de réponse des détecteurs) et les quatre images restantes sont moyennées. La résolution spatiale, *i.e.* le volume du voxel, est de $9.2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3$ (soit une taille caractéristique de 20 μ m) et le volume complet analysé est de l'ordre de 2700 mm^3 . Les données sont ensuite analysées avec le logiciel commercial myVGL 2.0. Une première étape consiste à définir un seuillage permettant de distinguer les vides du matériau. Un critère de taille minimale fixé à 4 voxels (soit un rayon équivalent de 13 μ m) a été imposé de manière à ne pas prendre en compte d'éventuels artefacts de mesure. Les volumes sont ensuite analysés et différentes grandeurs sont calculées de manière automatique (volume et surface des vides, position dans l'éprouvette, etc.) qui sont ensuite analysées pour caractériser la population de défauts.

Identification de la déformation seuil de cristallisation

Dans cette annexe, nous proposons de détailler la méthodologie mise en place pour identifier les déformations seuils de cristallisation à partir de la signature thermique ou des mesures par diffraction proposées par Marchal (2006). Elle apporte donc des éléments complémentaires aux notions évoquées dans le paragraphe 3.2.2.2 page 106.

B.1 Identification des déformations seuils à partir des données de Marchal (2006)

La figure B.1 présente les résultats de la thèse de Marchal (2006), obtenus par diffraction aux rayons X, qui ont été utilisés dans le chapitre 3 pour la comparaison avec nos mesures thermiques. Nous définissons les déformations seuils de cristallisation comme les déformations minimales à imposer pour que le matériau cristallise sous contrainte à température ambiante. La méthodologie employée pour identifier ces déformations est représentée sur la figure B.1 et s'inspire de celle mise en place par Marchal (2006). Elle consiste à relever la déformation correspondant à une évolution significative de la cristallinité. Notons que les résultats présentés permettent de mettre en avant une diminution de la déformation seuil à mesure que l'on augmente le taux de charges. Ils illustrent le fait que les charges jouent le rôle d'amplificateur des déformations à l'échelle de la microstructure.

Remarque : il est important de souligner que Marchal (2006) montre un effet de cyclage sur la cristallisation du matériau. Elle obtient notamment une légère augmentation de la déformation seuil avec le nombre de cycles. Cette augmentation se stabilise néanmoins rapidement (comme l'effet Mullins) et pourrait être reliée à l'effet Mullins observé durant les essais de traction. Cette évolution reste cependant suffisamment faible pour ne pas entâcher la comparaison de ces résultats avec nos mesures thermiques qui, on le rappelle, sont obtenus sur un cycle mécanique et thermique stabilisé, *i.e.* après 650 cycles à 0.5 Hz.

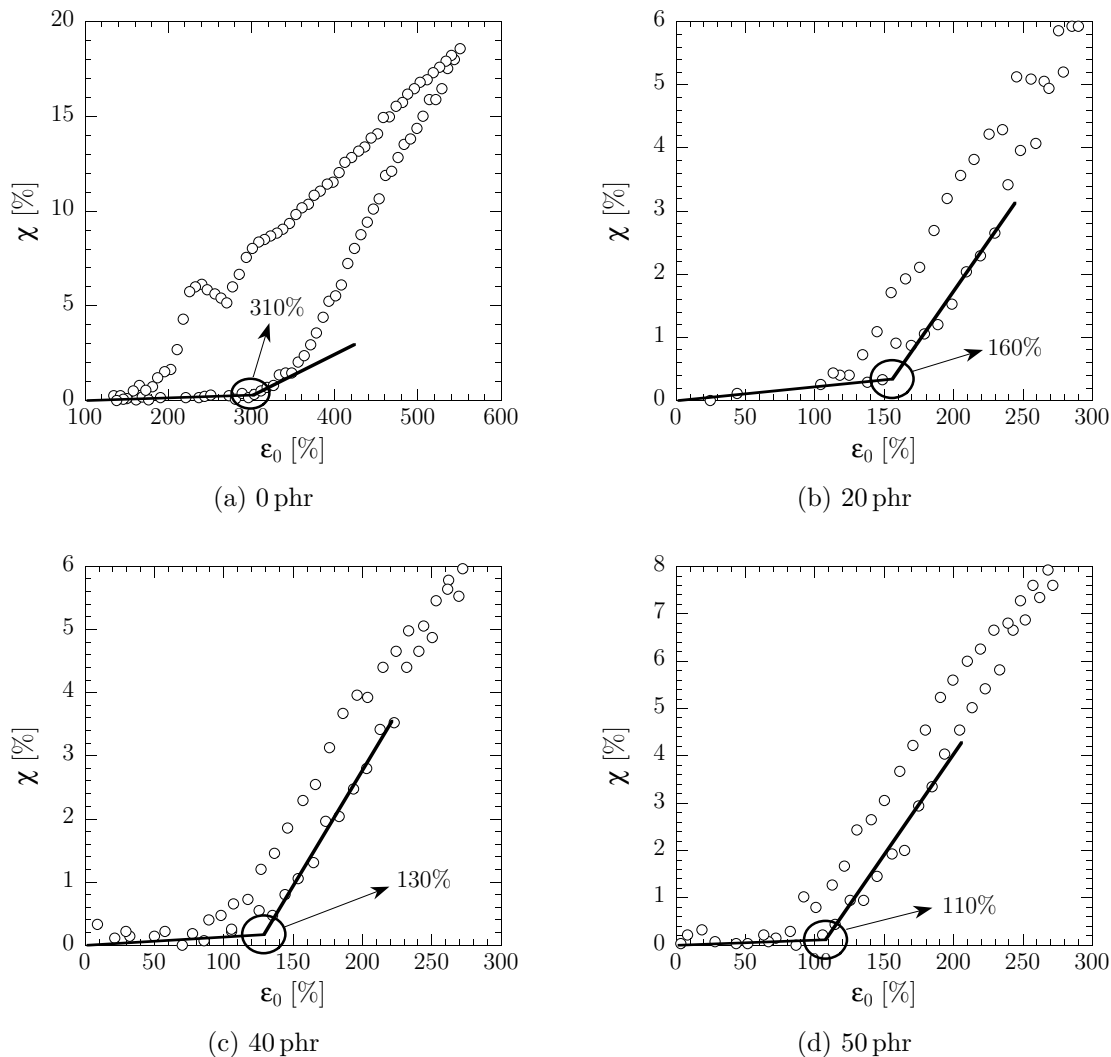


Figure B.1 – Identification des déformations seuils de cristallisation $\varepsilon_{\text{seuil}}$ à partir des mesures de taux de cristallinité χ .

B.2 Identification des déformations seuils à partir des mesures thermiques

Ce paragraphe illustre, pour un des matériaux étudiés (NR chargé à 43 phr de noir de carbone), la méthode employée pour évaluer graphiquement la déformation seuil à partir des mesures thermiques. La figure B.2 présente quelques résultats obtenus pour des conditions de chargement croissantes. D'une manière générale, les déformations seuils sont identifiées par comparaison des résultats et correspondent au chargement maximal pour lequel on distingue le point d'inflexion (marqué par une flèche sur la figure B.2). Nous associons également une erreur de mesure à cette déformation correspondant aux chargements mécaniques qui sont directement

inférieur et supérieur au chargement associé au début de la cristallisation. Dans le cas des résultats présentés sur la figure B.2, la déformation seuil est d'environ 130% (figure B.2b) et les bornes inférieure et supérieure sont respectivement de 118% et 153%.

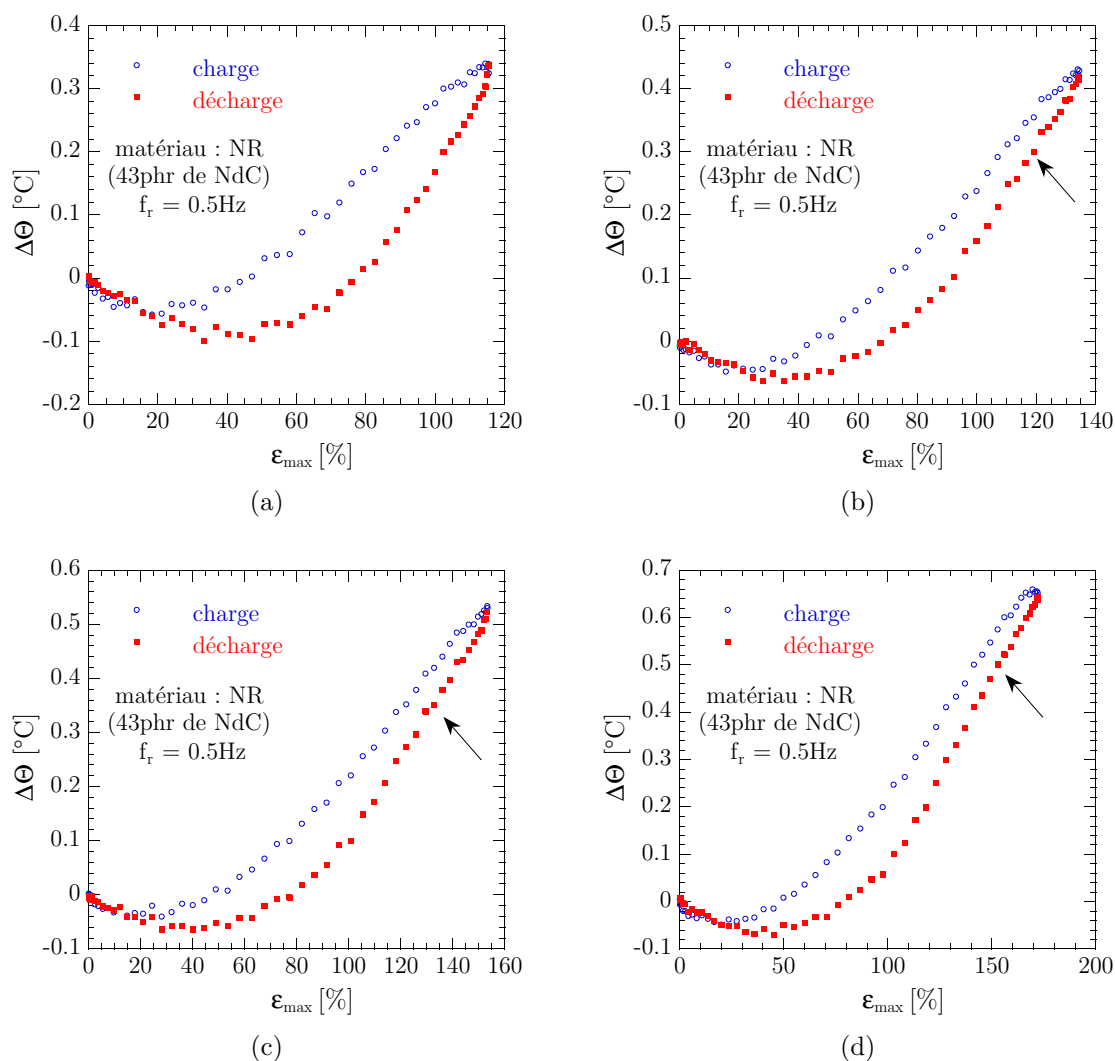


Figure B.2 – Identification de la déformation seuil à partir des mesures thermiques. Illustration avec un NR chargé à 43 phr de noir de carbone.

B.3 Quelques résultats...

Ce paragraphe présente quelques signatures thermiques mesurées pour différents matériaux. Les résultats sont donnés à l'état brut et feront bientôt l'objet d'un

dépouillement plus approfondi. Les différents résultats obtenus seront présentés sous la forme d'une publication.

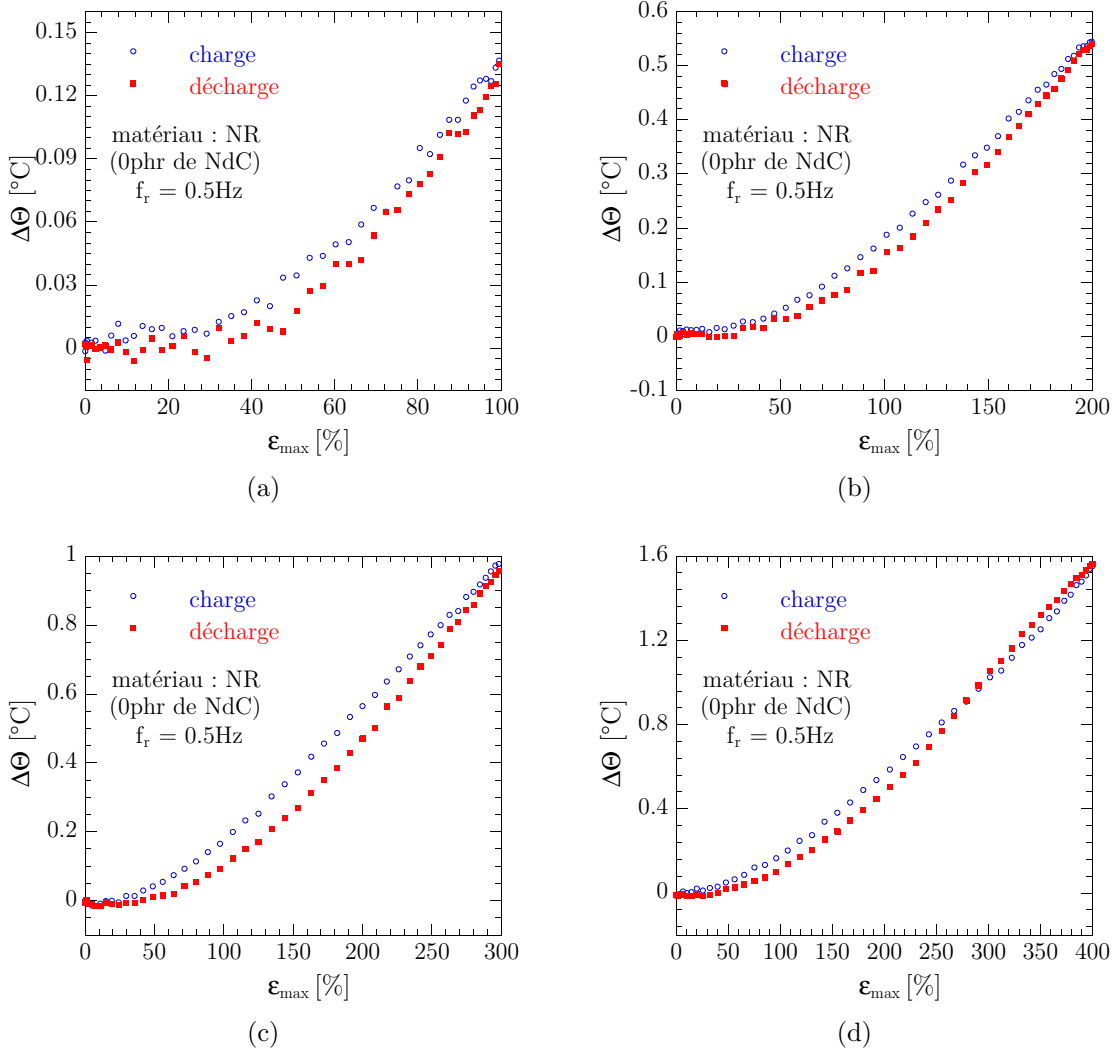


Figure B.3 – Quelques signatures thermiques obtenues pour le caoutchouc naturel non chargé.

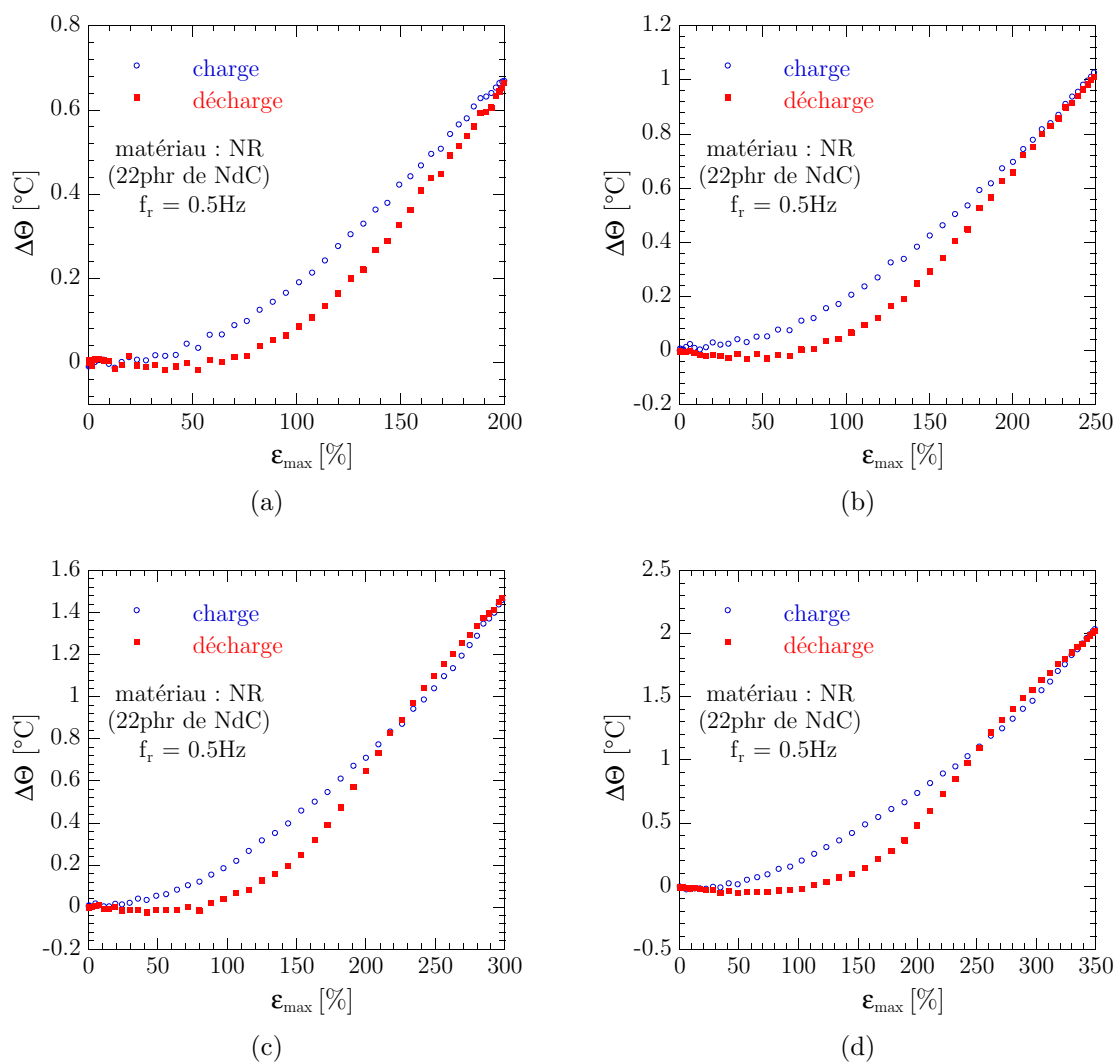


Figure B.4 – Quelques signatures thermiques obtenues pour le caoutchouc naturel chargé à 22 phr de noir de carbone.

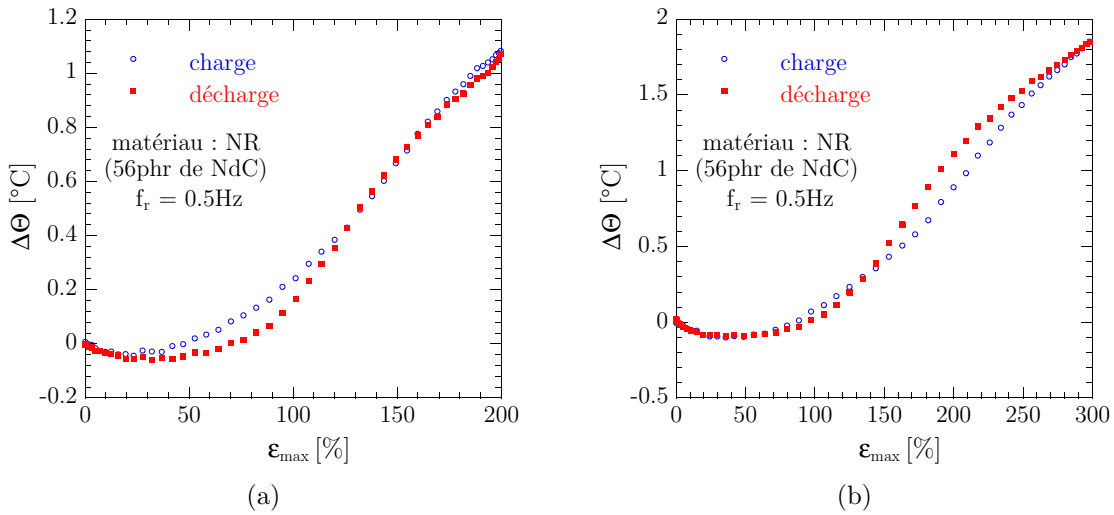


Figure B.5 – Quelques signatures thermiques obtenues pour le caoutchouc naturel chargé à 56 phr de noir de carbone.

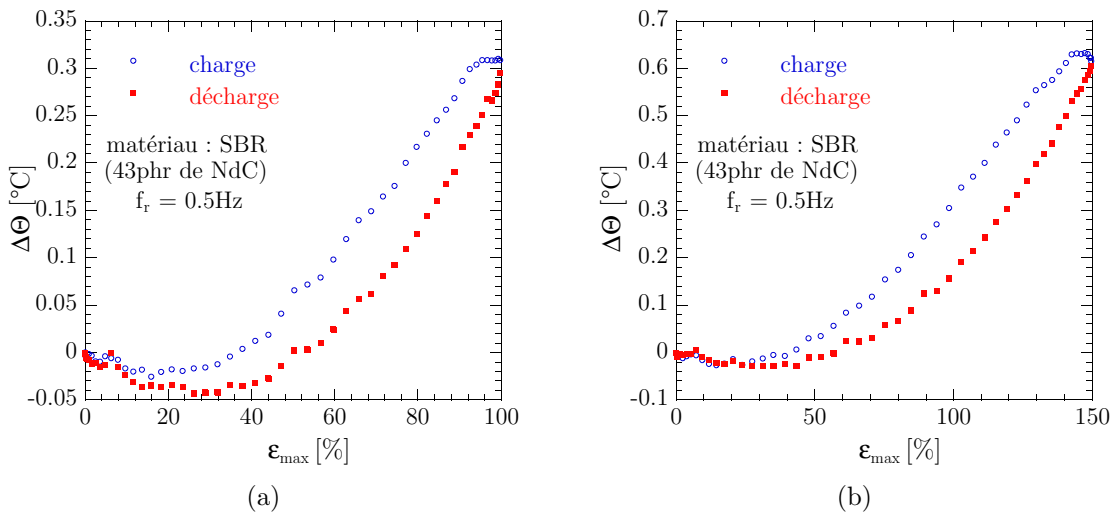


Figure B.6 – Quelques signatures thermiques obtenues pour le SBR chargé à 43 phr de noir de carbone.

Tables de données issues de l'analyse par micro-tomographie

Dans cette annexe, nous donnons les tables de données ayant servi au tracé des figures 3.33, 3.34 et 3.35.

nombre de cycles	tranche	ε_{\max} [%]	r_{moy} [μm]	ϖ_d [mm^{-3}]	p [-]	V_{\max} [mm^3]
0-1 mm	T1	15.7	35.1	0.2774	$8.18 \cdot 10^{-5}$	0.0012
	T2	15.2	34.2	0.2842	$6.40 \cdot 10^{-5}$	0.0011
5 cycles	T3	9.9	33.0	0.1313	$3.87 \cdot 10^{-5}$	0.0026
	T4	6.2	44.8	0.0415	$3.34 \cdot 10^{-5}$	0.0037

Tableau C.1 – Données pour un déplacement macroscopique de 1 mm.

nombre de cycles	tranche	ε_{\max} [%]	r_{moy} [μm]	ϖ_d [mm^{-3}]	p [-]	V_{\max} [mm^3]
0-2 mm 5 cycles	T1	34	35	0.4694	$1.18 \cdot 10^{-4}$	0.0011
	T2	33	32.9	0.3619	$9.09 \cdot 10^{-5}$	0.0027
	T3	19	31.5	0.1835	$3.25 \cdot 10^{-5}$	0.0009
	T4	12	36.2	0.0651	$3.33 \cdot 10^{-5}$	0.0053
0-2 mm (10% N_i) 100 000 cycles	T1	34	45	0.2880	$2.14 \cdot 10^{-4}$	0.0048
	T2	33	43.6	0.1498	$7.90 \cdot 10^{-5}$	0.0035
	T3	19	43.9	0.0883	$4.41 \cdot 10^{-5}$	0.0015
	T4	12	27.9	0.0900	$8.60 \cdot 10^{-5}$	0.0005
0-2 mm (25% N_i) 250 000 cycles	T1	34	30.7	0.7957	$1.18 \cdot 10^{-4}$	0.0008
	T2	33	35.2	0.5777	$1.50 \cdot 10^{-4}$	0.0031
	T3	19	39.3	0.2077	$1.20 \cdot 10^{-4}$	0.0059
	T4	12	31.5	0.1092	$2.20 \cdot 10^{-5}$	0.0008
0-2 mm (50% N_i) 500 000 cycles	T1	34	38.8	0.3780	$2.49 \cdot 10^{-4}$	0.0014
	T2	33	37.9	0.5230	$1.70 \cdot 10^{-4}$	0.0026
	T3	19	36.0	0.3380	$9.02 \cdot 10^{-5}$	0.0025
	T4	12	43.2	0.0698	$6.02 \cdot 10^{-5}$	0.0074
0-2 mm (100% N_i) 1 000 000 cycles fissurée	T1	34	38.9	0.2460	$8.70 \cdot 10^{-5}$	0.0011
	T2	33	34.6	0.2360	$5.70 \cdot 10^{-5}$	0.0012
	T3	19	39.4	0.1940	$7.37 \cdot 10^{-5}$	0.0018
	T4	12	—	—	—	—

Tableau C.2 – Données pour un déplacement macroscopique de 2 mm.

nombre de cycles	tranche	ε_{\max} [%]	r_{moy} [μm]	ϖ_d [mm^{-3}]	p [-]	V_{\max} [mm^3]
0-4 mm 5 cycles	T1	73	29.4	0.4736	$6.26 \cdot 10^{-5}$	0.0006
	T2	70	29.2	0.7199	$1.03 \cdot 10^{-4}$	0.0013
	T3	39	37.5	0.2283	$2.51 \cdot 10^{-5}$	0.0026
	T4	25	39.4	0.0609	$1.93 \cdot 10^{-5}$	0.0009
0-4 mm (10% N_i) 3 500 cycles	T1	73	36.9	1.1400	$3.45 \cdot 10^{-4}$	0.0020
	T2	70	38.2	1.3300	$4.45 \cdot 10^{-4}$	0.0029
	T3	39	36.3	0.6770	$2.26 \cdot 10^{-4}$	0.0063
	T4	25	38.7	0.1420	$8.60 \cdot 10^{-5}$	0.0012
0-4 mm (25% N_i) 8 750 cycles	T1	73	31.7	1.5535	$3.40 \cdot 10^{-4}$	0.0056
	T2	70	31.9	1.1374	$4.01 \cdot 10^{-5}$	0.0017
	T3	39	32.1	0.6321	$4.32 \cdot 10^{-5}$	0.0015
	T4	25	35.6	0.1000	$9.65 \cdot 10^{-6}$	0.0011
0-4 mm (50% N_i) 17 500 cycles fissurée	T1	73	37.7	1.6240	$5.00 \cdot 10^{-4}$	0.0013
	T2	70	39.5	1.4100	$5.30 \cdot 10^{-4}$	0.0024
	T3	39	38.9	1.0160	$3.43 \cdot 10^{-5}$	0.0034
	T4	25	44.1	0.3080	$1.50 \cdot 10^{-4}$	0.0019

Tableau C.3 – Données pour un déplacement macroscopique de 4 mm.

nombre de cycles	tranche	ε_{\max} [%]	r_{moy} [μm]	ϖ_d [mm^{-3}]	p [-]	V_{\max} [mm^3]
0-6 mm 5 cycles	T1	115	34.2	0.7010	$1.91 \cdot 10^{-4}$	0.0013
	T2	109	33.3	0.4143	$4.25 \cdot 10^{-5}$	0.0008
	T3	62	32.0	0.2578	$1.58 \cdot 10^{-5}$	0.0006
	T4	38	37.6	0.0505	$1.87 \cdot 10^{-6}$	0.0055
0-6 mm (10% N_i) 650 cycles	T1	115	39.1	6.5551	$2.78 \cdot 10^{-3}$	0.0123
	T2	109	38.6	5.3600	$5.03 \cdot 10^{-3}$	0.0409
	T3	62	40.6	0.8380	$6.74 \cdot 10^{-4}$	0.0069
	T4	38	39.5	2.6200	$2.14 \cdot 10^{-3}$	0.0042
0-6 mm (25% N_i) 1 625 cycles fissurée	T1	115	34.5	4.0007	$1.26 \cdot 10^{-3}$	0.0050
	T2	109	34.0	3.3285	$3.52 \cdot 10^{-4}$	0.0336
	T3	62	36.2	1.2191	$1.49 \cdot 10^{-4}$	0.0012
	T4	38	37.9	0.1995	$6.50 \cdot 10^{-5}$	0.0012
0-6 mm (50% N_i) 3 250 cycles fissurée	T1	115	35.1	5.1600	$1.59 \cdot 10^{-3}$	0.0139
	T2	109	34.5	2.9200	$2.20 \cdot 10^{-4}$	0.0013
	T3	62	36.3	1.8870	$1.80 \cdot 10^{-4}$	0.0145
	T4	38	40.6	0.4670	$7.58 \cdot 10^{-5}$	0.0022

Tableau C.4 – Données pour un déplacement macroscopique de 6 mm.

Implantation numérique du potentiel d'Edwards-Vilgis

Cette annexe présente les points clés relatifs à l'implantation numérique du modèle d'Edwards-Vilgis dans le code de calcul par éléments finis Abaqus. Seul le cas 3D est abordé. Les modifications à apporter dans le cas de modèles axisymétriques et de contraintes planes sont laissées au soin du lecteur. Bien que l'implantation numérique de lois de comportement soit un problème couramment abordé dans la littérature, il nous a semblé intéressant de détailler cet aspect du travail, en particulier parce que l'implantation numérique de potentiels hyperélastiques écrits en élongation est un problème relativement technique et peu documenté. Soulignons que le point fort de l'implantation numérique proposée est sa nature générique, i.e. qu'elle peut s'appliquer à tous les potentiels hyperélastiques, seuls les coefficients de « contraintes » et « matériels » sont spécifiques au modèle retenu (et peuvent s'obtenir « facilement » suivant la complexité du modèle à partir de logiciels de calculs formels).

Notations

\mathbf{F}	gradient de la transformation
$\bar{\mathbf{F}}$	composante isochore du gradient de la transformation
J	jacobien de la transformation ($\det(\mathbf{F})$)
$\mathbf{1}$	tenseur identité d'ordre 2 : $(\mathbf{1})_{ij} = \delta_{ij}$
\mathbf{D}	taux de déformation
\mathbf{B}	tenseur des déformations de Cauchy-Green gauche (eulérien)
$\bar{\mathbf{B}}$	composante isochore de \mathbf{B} : $\bar{\mathbf{B}} = J^{-2/3}\mathbf{B}$
\mathbf{C}	tenseur des déformations de Cauchy-Green droit (lagrangien)
$\bar{\mathbf{C}}$	composante isochore de \mathbf{C} : $\bar{\mathbf{C}} = J^{-2/3}\mathbf{C}$
$\boldsymbol{\sigma}$	tenseur des contraintes de Cauchy

$\boldsymbol{\tau}$	tenseur des contraintes de Kirchoff
\mathbf{S}	tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff
I_1	premier invariant de \mathbf{B} : $I_1 = \text{tr}(\mathbf{B})$
I_2	second invariant de \mathbf{B} : $I_2 = \frac{1}{2}(\text{tr}(\mathbf{B})^2 - \text{tr}(\mathbf{B}^2))$
I_3	troisième invariant de \mathbf{B} : $I_3 = \det(\mathbf{B})$
\bar{I}_1	composante isochore de I_1 : $\bar{I}_1 = J^{-2/3}I_1$
\bar{I}_2	composante isochore de I_2 : $\bar{I}_2 = J^{-4/3}I_2$
\bar{I}_3	composante isochore de I_3 : $\bar{I}_3 = J^{-2}I_3$
λ_a	racine carrée des valeurs propres de \mathbf{B} et \mathbf{C}
$\bar{\lambda}_a$	racine carrée des valeurs propres de $\bar{\mathbf{B}}$ et $\bar{\mathbf{C}}$: $\bar{\lambda}_a = J^{-1/3}\lambda_a$
\mathbf{N}_a	vecteurs propres associés à \mathbf{C} et $\bar{\mathbf{C}}$
\mathbf{n}_a	vecteurs propres associés à \mathbf{B} et $\bar{\mathbf{B}}$
$\mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a$	espaces propres lagrangiens
\mathbf{M}_a	espaces propres lagrangiens pondérés : $\mathbf{M}_a = \lambda_a^{-2}\mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a$
$\mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a$	espaces propres eulériens
\mathbf{m}_a	espaces propres eulériens : $\mathbf{m}_a = \mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a$
$\bar{\beta}_a$	coefficients de « contraintes »
$\bar{\gamma}_{ab}$	coefficients « matériels »
\otimes	produit tensoriel : $(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B})_{ijkl} = A_{ij}B_{kl}$
$\bar{\otimes}$	produit tensoriel symétrique $(\mathbf{A} \bar{\otimes} \mathbf{B})_{ijkl} = \frac{1}{2}(A_{ik}B_{jl} + A_{il}B_{jk})$

D.1 La subroutine UMAT

Le code de calcul par éléments finis Abaqus laisse la possibilité à l'utilisateur d'utiliser sa propre loi de comportement par la programmation en fortran77 d'une subroutine appelée UMAT (User MATERIAL). Le code de calcul fournit toutes les variables internes à l'instant t_n ainsi qu'une prédiction de la déformation à l'instant t_{n+1} par l'intermédiaire du tenseur gradient de la transformation \mathbf{F} . L'utilisateur doit fournir en sortie le tenseur des contraintes de Cauchy, $\boldsymbol{\sigma}$, et l'opérateur tangent consistant avec la linéarisation opérée, \mathbb{C} . Ces deux quantités doivent être stockées dans les variables STRESS et DDSDE.

Remarque : le code Abaqus propose également la subroutine UHYPER qui facilite grandement l'implantation numérique de potentiels hyperélastiques. Cependant, le formalisme proposé est valable uniquement pour les potentiels écrits en invariants. Cette subroutine ne peut donc pas être utilisée pour le potentiel d'Edwards-Vilgis.

D.2 Quelques notions de MMC

Avant de développer les calculs permettant de définir les variables **STRESS** et **DDSDDE**, nous rappelons dans cette section quelques notions élémentaires de la mécanique des milieux continus utiles pour la compréhension de l'implantation numérique proposée et spécifiques aux modèles écrits en élongation. Pour approfondir les notions évoquées ici de manière très sommaire, le lecteur est invité à se référer, par exemple, aux ouvrages de Bonet et Wood (1997) ou Simo et Hughes (1998).

D.2.1 Décomposition spectrale

Soit $\mathcal{C}_0 \subset \mathbb{R}^3$ la configuration de référence d'un solide et $\mathbf{X} \in \mathcal{C}_0$ les coordonnées des particules matérielles qui le composent. Toute transformation peut être décrite mathématiquement par une fonction bijective et continue φ :

$$\varphi : \mathcal{C}_0 \longrightarrow \mathcal{C} \subset \mathbb{R}^3 \quad (\text{D.1})$$

Soit \mathbf{x} les coordonnées d'une particule matérielle dans la configuration de référence $\mathcal{C} = \varphi(\mathcal{C}_0)$. Le tenseur gradient, \mathbf{F} , qui permet de relier la position relative de deux particules matérielles infiniment proches avant déformation, $d\mathbf{X}$, à leur position relative après déformation, $d\mathbf{x}$, peut être défini par la relation :

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F}d\mathbf{X} \quad (\text{D.2})$$

Ce tenseur est un élément clé en grandes transformations car il intervient dans toutes les équations reliant des grandeurs avant déformation à leur valeur pendant ou après la déformation. Par exemple, les tenseurs de déformation de Cauchy-Green droit, \mathbf{C} , et gauche, \mathbf{B} , se calculent à partir du tenseur gradient de la transformation comme suit :

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F} \quad \mathbf{B} = \mathbf{F} \mathbf{F}^T \quad (\text{D.3})$$

Ces deux tenseurs sont symétriques définis positifs et par conséquent diagonalisables. Les vecteurs propres correspondants sont orthogonaux, linéairement indépendants (seulement si les valeurs propres sont distinctes) et forment une base duale pour \mathbb{R}^3 . L'introduction des vecteurs propres généralisés eulériens, \mathbf{S}_{eul} , et lagrangiens, \mathbf{S}_{lag} , ainsi que du tenseur diagonal $\mathbf{\Lambda}$ donne la représentation :

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}_{lag} \mathbf{\Lambda} \mathbf{S}_{lag}^{-1} \quad \mathbf{S}_{lag} = [\mathbf{N}_1, \mathbf{N}_2, \mathbf{N}_3] \quad \mathbf{\Lambda} = \text{diag} [\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2] \quad (\text{D.4})$$

et

$$\mathbf{B} = \mathbf{S}_{eul} \mathbf{\Lambda} \mathbf{S}_{eul}^{-1} \quad \mathbf{S}_{eul} = [\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3] \quad \mathbf{\Lambda} = \text{diag} [\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2] \quad (\text{D.5})$$

Comme les vecteurs propres sont orthogonaux, le théorème de décomposition spectrale conduit à l'expression finale de \mathbf{C} et \mathbf{B} :

$$\mathbf{C} = \sum_{a=1}^3 \lambda_a^2 \mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a \quad \mathbf{B} = \sum_{a=1}^3 \lambda_a^2 \mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a \quad (\text{D.6})$$

avec $\|\mathbf{N}_a\| = 1$ et $\|\mathbf{n}_a\| = 1$. Ce théorème de décomposition spectrale sera primordial par la suite puisque le modèle d'Edwards-Vilgis est écrit en élongation et par conséquent valide dans cet espace de travail. Ainsi, toutes les quantités basées sur ce modèle seront écrites dans la base de vecteurs propres. La décomposition spectrale nécessite la connaissance des valeurs propres λ_a^2 et des espaces associés $\mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a$ et $\mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a$. On trouve dans la littérature plusieurs méthodes et bibliothèques (bibliothèques Lapack par exemple) permettant de les déterminer, mais elles sont pour la plupart adaptées à de grandes matrices. Elles ne sont pas adaptées/optimisées pour nos besoins spécifiques (matrices de dimension 3×3). Dans notre cas, la décomposition spectrale a été obtenue par une méthode spécifique que nous allons détailler succinctement dans les deux sections suivantes.

D.2.2 Calcul des valeurs propres

Les valeurs propres λ_a^2 de \mathbf{B} (ou \mathbf{C} puisqu'elles sont identiques) se déterminent en résolvant le problème aux valeurs propres suivant :

$$\det(\mathbf{B} - \lambda_a^2 \mathbf{1}) = 0 \quad a = 1, 2, 3 \quad (\text{D.7})$$

qui conduit à la résolution du polynôme caractéristique, également appelé équation de Cayley-Hamilton :

$$\lambda^6 - I_1 \lambda^4 + I_2 \lambda^2 - I_3 = 0 \quad (\text{D.8})$$

où I_i représente le i^{e} invariant de \mathbf{B} . Cette équation admet une solution analytique basée sur les formules de Cardano et possède trois solutions réelles positives car \mathbf{B} et \mathbf{C} sont symétriques définis positifs. Les racines de cette équation sont (Miehe, 1993) :

$$\lambda_a^2 = \frac{1}{3} \left[I_1 + 2\sqrt{I_1^2 - 3I_2} \cos\left(\frac{\Theta + 2a\pi}{3}\right) \right] \quad a = 1, 2, 3 \quad (\text{D.9})$$

avec

$$\Theta = \arccos \left[\frac{2I_1^3 - 9I_1I_2 + 27I_3}{2(I_1^2 - 3I_2)^{3/2}} \right] \quad (\text{D.10})$$

L'utilisation de cette méthode analytique est à privilégier par rapport à des solutions itératives (type méthode de Jacobi) en raison de la réduction notable du temps de calcul. Cependant, il existe des cas « pathologiques » qui peuvent altérer les performances de l'algorithme de résolution basé sur cette méthode (Kopp, 2008). Pour s'affranchir de ces problèmes, nous avons utilisé un algorithme optimisé pour les matrices 3×3 que nous avons téléchargé gratuitement depuis l'url <http://www.mpi-hd.mpg.de/~jkopp/3x3> et qui s'inspire de l'algorithme proposé par Simo et Hughes (1998).

D.2.3 Calcul des espaces propres

La façon la plus simple pour déterminer les espaces propres est de réaliser le produit tensoriel entre les vecteurs propres associés au problème aux valeurs propres (eq. D.7). Cependant, cette méthode requiert la détermination explicite des vecteurs propres. De plus, comme nous le verrons par la suite lors du calcul de l'opérateur tangent, un calcul de la dérivée de ces espaces propres sera nécessaire. Cette méthode se révèle donc inappropriée puisque nous ne disposons pas d'expressions analytiques. Simo et Taylor (1991) et Miehe (1993) proposent une méthode efficace basée sur le théorème de représentation de Serrin permettant de déterminer les espaces propres sans calcul préalable des vecteurs propres en s'appuyant sur les valeurs propres :

$$\mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a = \lambda_a^2 \frac{\mathbf{C} - (I_1 - \lambda_a^2)\mathbf{1} + I_3 \lambda_a^{-2} \mathbf{C}^{-1}}{D_a} \quad (\text{D.11})$$

$$\mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a = \frac{\mathbf{B}^2 - (I_1 - \lambda_a^2)\mathbf{B} + I_3 \lambda_a^{-2} \mathbf{1}}{D_a} \quad (\text{D.12})$$

si et seulement si $D_a \neq 0$, avec :

$$D_a = \prod_{b=1/a}^3 (\lambda_a^2 - \lambda_b^2) \quad (\text{D.13})$$

Ces expressions sont bien entendues valables uniquement dans le cas où les trois valeurs propres sont distinctes. D'un point de vue numérique, nous appliquerons un algorithme de perturbation numérique similaire à celui proposé par Miehe (1993) afin de s'assurer que les valeurs propres sont toujours distinctes.

D.2.4 Transformations pull-back et push-forward

Quelle que soit l'approche retenue pour traiter le problème (lagrangienne ou eulérienne), sa résolution nécessite la connaissance d'un tenseur des contraintes et d'un tenseur d'élasticité. Le passage d'une description à une autre peut se faire simplement grâce aux transformations *pull-back* (eulérien \rightarrow lagrangien), notée ϕ^* , et *push-forward* (lagrangien \rightarrow eulérien), notée ϕ_* . Ces transformations peuvent s'appliquer à des tenseurs d'ordres différents et leur définition est fonction de l'ordre et de la nature du tenseur sur lequel on l'opère. Par exemple, la transformation *push-forward* du vecteur lagrangien $d\mathbf{X}$ depuis la configuration de référence vers la configuration actuelle donne le vecteur eulérien $d\mathbf{x}$ qui vérifie :

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F}d\mathbf{X} \equiv \phi_* [d\mathbf{X}] \quad (\text{D.14})$$

et l'opération *pull-back* du vecteur eulérien $d\mathbf{x}$ vers la configuration de référence donne le vecteur lagrangien $d\mathbf{X}$:

$$d\mathbf{X} = \mathbf{F}^{-1}d\mathbf{x} \equiv \phi^* [d\mathbf{x}] \quad (\text{D.15})$$

De la même manière, les opérations *pull-back* et *push-forward* effectuées sur des tenseurs du second ordre relient les « valeurs » de ces tenseurs entre les configurations lagrangienne et eulérienne. Il faut toutefois remarquer que la définition de ces transformations varie en fonction de la nature du tenseur (contrainte ou déformation). Cette différence provient du fait que l'énergie de déformation, donc le produit contrainte-déformation, doit rester constante durant les opérations *pull-back* et *push-forward*. Le tableau (D.2) résume quelques transformations de tenseurs qui seront utiles par la suite. Enfin, nous définissons également l'opération *push-forward* pour

<i>push-forward</i> ϕ_\star	<i>pull-back</i> ϕ^\star
Tenseurs basés sur des déformations	
$\phi_\star [\bullet] = \mathbf{F}^{-T} [\bullet] \mathbf{F}^{-1}$	$\phi^\star [\bullet] = \mathbf{F}^T [\bullet] \mathbf{F}$
$\phi_\star [\mathbf{C}] = \mathbf{1}$	$\phi^\star [\mathbf{1}] = \mathbf{C}$
$\phi_\star [\dot{\mathbf{E}}] = \mathbf{D}$	$\phi^\star [\mathbf{D}] = \dot{\mathbf{E}}$
Tenseurs basés sur des contraintes	
$\phi_\star [\bullet] = \mathbf{F} [\bullet] \mathbf{F}^T$	$\phi^\star [\bullet] = \mathbf{F}^{-1} [\bullet] \mathbf{F}^{-T}$
$\phi_\star [\mathbf{S}] = \boldsymbol{\tau}$	$\phi^\star [\boldsymbol{\tau}] = \mathbf{S}$
$\phi_\star [\dot{\mathbf{S}}] = \boldsymbol{\tau}^{\nabla c}$	$\phi^\star [\boldsymbol{\tau}^{\nabla c}] = \dot{\mathbf{S}}$

Tableau D.2 – Résumé de quelques opérations *pull-back* et *push-forward* effectuées sur des tenseurs d'ordres deux. $\boldsymbol{\tau}^{\nabla c}$ est la dérivée convective de $\boldsymbol{\tau}$ égale à $\boldsymbol{\tau}^{\nabla c} = \dot{\boldsymbol{\tau}} - \mathbf{L}\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau}\mathbf{L}^T = \mathbf{F} \frac{d}{dt} (\mathbf{F}^{-1} \boldsymbol{\tau} \mathbf{F}^{-T}) \mathbf{F}^T = \mathcal{L}_v \boldsymbol{\tau}$ (égale à la dérivée de Lie $\mathcal{L}_v \boldsymbol{\tau}$), le symbole ∇ étant utilisé pour rappeler que l'on travaille avec une dérivée objective. D'après Belytschko *et al.* (2000).

un tenseur d'ordre 4 :

$$\phi_\star [\mathbf{C}] = \frac{1}{J} (\mathbf{F} \otimes \mathbf{F}^T) : \mathbf{C} : (\mathbf{F}^T \otimes \mathbf{F}) \quad (\text{D.16})$$

D.3 Implémentation dans Abaqus

D.3.1 Gestion de l'incompressibilité

Les matériaux élastomères sont généralement considérés comme incompressibles car leur coefficient de Poisson est très proche de 0.5. Cette caractéristique pose des difficultés numériques qui sont contournées en considérant le matériau comme quasiment incompressible (ou faiblement compressible). Pour stabiliser le schéma d'intégration, la pression hydrostatique est reprise comme variable supplémentaire de l'élément (éléments hybrides à deux inconnues : déplacement et pression). Cette pression hydrostatique doit cependant être calculée dans la UMAT par l'utilisateur. La méthode retenue pour calculer cette pression est une méthode de pénalité consistant à décomposer l'énergie libre, Ψ , en une composante volumique, notée $U(J)$, et une fonction du tenseur de déformation de Cauchy-Green gauche isochore, notée $\bar{W}(\bar{\mathbf{B}})$:

$$\rho\Psi = U(J) + \bar{W}(\bar{\mathbf{B}}) \quad (\text{D.17})$$

Pour faciliter l'implantation numérique, nous introduisons également une décomposition multiplicative du tenseur gradient \mathbf{F} en une composante volumique et une composante déviatorique :

$$\mathbf{F} = [(\det \mathbf{F})^{1/3} \mathbf{1}] \bar{\mathbf{F}} \quad (\text{D.18})$$

La première partie de \mathbf{F} est la partie sphérique du tenseur gradient ou composante volumique et $\bar{\mathbf{F}}$ est la composante isochore de \mathbf{F} .

D.3.2 Densité d'énergie de déformation

D.3.2.1 Structure générale

La densité d'énergie de déformation du matériau est supposée se décomposer de façon additive en une composante volumique et une composante déviatorique. En prenant en compte le fait que le potentiel d'Edwards-Vilgis est écrit en fonction des élongations déviatoriques $\bar{\lambda}_a$, l'équation (D.17) devient :

$$\rho\Psi = U(J) + \bar{W}(\bar{\lambda}_1, \bar{\lambda}_2, \bar{\lambda}_3) \quad (\text{D.19})$$

où $\bar{\lambda}_a$ sont les racines carrées des valeurs propres de $\bar{\mathbf{B}} = (\det \mathbf{F})^{-2/3} \mathbf{F}\mathbf{F}^T$. Elles sont liées aux valeurs propres de \mathbf{B} par la relation $\bar{\lambda}_a = J^{-1/3} \lambda_a$.

D.3.2.2 Composante volumique

La composante volumique de la densité d'énergie de déformation $U(J)$ peut s'exprimer à partir d'une fonction de pénalité dépendant du jacobien de la transformation J . Selon Doll et Schweizerhof (2000), cette fonction doit vérifier 4 conditions :

$$\begin{aligned} \lim_{J \rightarrow 0} U &= +\infty & \lim_{J \rightarrow +\infty} U &= +\infty \\ \lim_{J \rightarrow 0} \frac{\partial U}{\partial J} &= -\infty & \lim_{J \rightarrow +\infty} \frac{\partial U}{\partial J} &= +\infty \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

Un grand nombre de fonctions $U(J)$ a été proposé dans la littérature. La plus utilisée, et qui est également retenue dans cette étude, a été proposée par Simo (1988) et est basée sur une dépendance quadratique à J :

$$U(J) = \frac{K}{2} (J - 1)^2 \quad (\text{D.21})$$

où K est le module de compressibilité. Nous attirons l'attention sur le fait que la première et la troisième condition ne sont pas vérifiées, mais comme le module de compressibilité est très grand vis à vis des autres paramètres, on considère généralement que ces conditions sont atteintes.

Finalement, l'énergie libre que nous allons considérer dans la suite est la suivante :

$$\begin{aligned} \rho\Psi &= \frac{K}{2} (J - 1)^2 \\ &+ \frac{N_c^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)\bar{I}_1}{1 - \alpha^2\bar{I}_1} + \ln \left(1 - \alpha^2\bar{I}_1 \right) \right] \\ &+ \frac{N_s^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{1 - \alpha^2\bar{I}_1} \sum_{i=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_i^2}{1 + \eta\bar{\lambda}_i^2} + \right. \\ &\quad \left. + \ln \left(1 - \alpha^2\bar{I}_1 \right) + \sum_{i=1}^3 \ln \left(1 + \eta\bar{\lambda}_i^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{D.22})$$

D.3.3 Tenseur des contraintes de Cauchy

Le tenseur des contraintes de Cauchy s'obtient par dérivation de la densité d'énergie de déformation. A partir de la structure générale de cette densité proposée précédemment (cf. équation D.17), le tenseur des contraintes de Cauchy peut être décomposé de manière additive en une composante déviatorique et une composante volumique :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{2}{J} \text{dev} \left(\bar{\mathbf{B}} \frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{\mathbf{B}}} \right) + \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{1} \quad (\text{D.23})$$

où $\text{dev}(\mathbf{X})$ représente la partie déviatorique du tenseur \mathbf{X} vérifiant :

$$\text{dev}(\mathbf{X}) = \mathbf{X} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{X}) \mathbf{1} \quad (\text{D.24})$$

Après quelques étapes de calcul, on montre :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{J} \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \mathbf{m}_a + \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{1} \quad (\text{D.25})$$

où $\mathbf{m}_a = \mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a$ représentent les espaces propres associés aux valeurs propres $\bar{\lambda}_a$ et $\bar{\beta}_a$ représentent les coefficients de « contraintes » définis comme suit :

$$\bar{\beta}_a = \bar{\lambda}_a \frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{\lambda}_a} - \frac{1}{3} \sum_{b=1}^3 \bar{\lambda}_b \frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{\lambda}_b} \quad (\text{D.26})$$

Ces coefficients valent dans le cas du modèle d'Edwards-Vilgis :

$$\begin{aligned} \bar{\beta}_a &= N_c^* \mathcal{F}_1^{EV} \left[\bar{\lambda}_a^2 - \frac{1}{3} \bar{I}_1 \right] + N_s^* \mathcal{F}_2^{EV} \left[\bar{\lambda}_a^2 - \frac{1}{3} \bar{I}_1 \right] \\ &+ N_s^* \frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{1 - \alpha^2 \bar{I}_1} \left[\frac{\bar{\lambda}_a^2}{(1 + \eta \bar{\lambda}_a^2)^2} - \frac{1}{3} \sum_{b=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_b^2}{(1 + \eta \bar{\lambda}_b^2)^2} \right] \\ &+ N_s^* \eta \left[\frac{\bar{\lambda}_a^2}{1 + \eta \bar{\lambda}_a^2} - \frac{1}{3} \sum_{b=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_b^2}{1 + \eta \bar{\lambda}_b^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{D.27})$$

avec

$$\mathcal{F}_1^{EV} = \frac{1 - \alpha^2}{(1 - \alpha^2 \bar{I}_1)^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2 \bar{I}_1} \quad (\text{D.28})$$

et

$$\mathcal{F}_2^{EV} = \frac{\alpha^2 (1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{(1 - \alpha^2 \bar{I}_1)^2} \sum_{b=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_b^2}{1 + \eta \bar{\lambda}_b^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2 \bar{I}_1} \quad (\text{D.29})$$

D.3.4 Tenseur d'élasticité

D.3.4.1 Méthode de calcul

Le tenseur d'élasticité est nécessaire pour garantir la rapidité de convergence de la méthode de Newton-Raphson. Pour le code de calcul Abaqus, il lie la dérivée objective de Jaumann du tenseur de Kirchoff, $\boldsymbol{\tau}^{\nabla J}$, au taux de déformation \mathbf{D} :

$$\boldsymbol{\tau}^{\nabla J} = J \mathbb{C} : \mathbf{D} \quad (\text{D.30})$$

Le calcul de l'opérateur tangent exact est un problème complexe que nous proposons de réaliser en 3 temps :

1. calcul de l'opérateur tangent lagrangien \mathbb{C}^L reliant $\dot{\mathbf{S}}$ à $\dot{\mathbf{C}}$
2. opération *push-forward* pour obtenir un tenseur d'élasticité eulérien $\mathbb{C}^{\sigma T} = \phi_*[\mathbb{C}^L]$
3. ajout des termes de convection, noté \mathbb{C}^{conv} , pour obtenir un tenseur d'élasticité lagrangien réactualisé (spécifique au code de calcul Abaqus)

D.3.4.2 Origine des termes de convection

Le terme de convection vient du fait qu'Abaqus Standard utilise une dérivée de Jaumann comme dérivée objective pour la plupart des éléments. Or, l'opérateur tangent issu de la transformation *push-forward* du tenseur d'élasticité lagrangien, $\phi_\star[\mathbb{C}^L]$, peut se définir à partir de la relation :

$$\boldsymbol{\tau}^{\nabla c} = \phi_\star[\mathbb{C}^L] : \mathbf{D} = \mathbb{C}^{\tau c} : \mathbf{D} \quad (\text{D.31})$$

Par convention, nous utilisons la notation \mathbb{C}^{ab} pour signifier que l'opérateur tangent est l'opérateur reliant la dérivée objective « b » du tenseur \mathbf{a} , $\mathbf{a}^{\nabla b}$, au taux de déformation \mathbf{D} . Pour relier ce tenseur à l'expression requise par Abaqus, remarquons :

$$\boldsymbol{\tau}^{\nabla c} = J\boldsymbol{\sigma}^{\nabla T} \quad (\text{D.32})$$

où $\boldsymbol{\tau}^{\nabla c}$ et $\boldsymbol{\sigma}^{\nabla T}$ représentent respectivement la dérivée convective du tenseur de Kirchoff et la dérivée de Truesdell du tenseur de Cauchy. Or, nous avons d'après Belytschko *et al.* (2000) :

$$\mathbb{C}^{\tau J} = J(\mathbb{C}^{\sigma T} + \mathbb{C}') \quad (\text{D.33})$$

avec \mathbb{C}' défini par $\mathbb{C}' : \mathbf{D} = \mathbf{D} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{D}$ où « \cdot » correspond au produit simplement contracté. On peut donc en déduire, à partir des équations (D.30), (D.31), (D.32) et (D.33) l'opérateur tangent requis par Abaqus :

$$\mathbb{C} = \phi_\star[\mathbb{C}^L] + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbb{I} + \mathbb{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \phi_\star[\mathbb{C}^L] + \mathbb{C}^{conv} \quad (\text{D.34})$$

où \mathbb{I} est le tenseur identité symétrique d'ordre quatre. La définition du produit simplement contracté est rappelée ci dessous :

$$[\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}]_{ijkl} = A_{ipkl}B_{pj} \quad [\mathbf{B} \cdot \mathbf{A}]_{ijkl} = B_{ik}A_{qjkl} \quad (\text{D.35})$$

Détaillons maintenant les 3 étapes de calcul mentionnées précédemment.

D.3.4.3 Tenseur d'élasticité lagrangien

Le tenseur d'élasticité lagrangien, défini par la relation :

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbb{C}^L : \frac{1}{2}\dot{\mathbf{C}} \quad (\text{D.36})$$

se calcule à partir de la dérivée du tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff par rapport au tenseur de déformation de Cauchy-Green droit :

$$\mathbb{C}^L = 2 \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{C}} \quad (\text{D.37})$$

Il nécessite donc la connaissance préalable du tenseur des contraintes de Piola-Kirchoff.

a. Calcul du tenseur de Piola-Kirchoff

Pour effectuer ce calcul, nous nous appuyons sur les calculs déjà effectués pour le calcul de $\boldsymbol{\sigma}$ et nous pouvons remarquer que l'opération *pull-back* opérée sur le tenseur des contraintes de Kirchoff $\boldsymbol{\tau}$ est égale au tenseur de Piola-Kirchoff \mathbf{S} (Bonet et Wood, 1997). Nous avons donc :

$$\mathbf{S} = J\phi^* [\boldsymbol{\sigma}] \quad (\text{D.38})$$

En utilisant l'expression de $\boldsymbol{\sigma}$ (équation D.25), l'application de l'opération *pull-back* (cf. table D.2) donne :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= J\mathbf{F}^{-1} \left(\frac{1}{J} \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a + \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{1} \right) \mathbf{F}^{-T} \\ &= \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \mathbf{F}^{-1} (\mathbf{n}_a \otimes \mathbf{n}_a) \mathbf{F}^{-T} + J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{D.39})$$

Comme $\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{b} \otimes \mathbf{c}) = (\mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}) \otimes \mathbf{c}$ et $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) \mathbf{C}^{-T} = \mathbf{a} \otimes (\mathbf{C}^{-1}\mathbf{b})$, nous avons :

$$\mathbf{S} = \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a (\mathbf{F}^{-1}\mathbf{n}_a) \otimes (\mathbf{F}^{-1}\mathbf{n}_a) + J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \quad (\text{D.40})$$

En remarquant que $\mathbf{F}^{-1}\mathbf{n}_a = \lambda_a^{-1}\mathbf{N}_a$, nous trouvons finalement :

$$\mathbf{S} = \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \lambda_a^{-2} \mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a + J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \quad (\text{D.41})$$

En posant $\mathbf{M}_a = \lambda_a^{-2} \mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a$, l'expression précédente peut se réécrire¹ :

$$\mathbf{S} = \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \mathbf{M}_a + J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \quad (\text{D.42})$$

Comme pour le tenseur de Cauchy, le tenseur de Piola-Kirchoff peut se décomposer en une contribution isochore \mathbf{S}_{iso} et une contribution volumique \mathbf{S}_{vol} . Cette décomposition additive conduit à un tenseur d'élasticité à deux composantes, notées \mathbb{C}_{iso}^L et \mathbb{C}_{vol}^L :

$$\mathbb{C}_{iso}^L = 2 \frac{\partial \mathbf{S}_{iso}}{\partial \mathbf{C}} \quad \text{et} \quad \mathbb{C}_{vol}^L = 2 \frac{\partial \mathbf{S}_{vol}}{\partial \mathbf{C}} \quad (\text{D.43})$$

Afin d'éviter de manipuler des expressions trop lourdes, le calcul de ces deux composantes est réalisé de manière séparée.

¹Nous pouvons remarquer que \mathbf{M}_a est construit de telle sorte que nous avons $\mathbf{M}_a = \mathbf{F}^{-1}\mathbf{m}_a\mathbf{F}^{-T}$.

b. Tenseur d'élasticité lagrangien isochores

Comme nous venons de le montrer précédemment, le tenseur d'élasticité lagrangien isochores se calcule à partir de :

$$\begin{aligned} \mathbb{C}_{iso}^L &= 2\partial_{\mathbf{C}} \left[\sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \mathbf{M}_a \right] \\ &= 2 \left[\sum_{a=1}^3 \partial_{\mathbf{C}} \bar{\beta}_a \otimes \mathbf{M}_a + \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{M}_a \right] \end{aligned} \quad (\text{D.44})$$

Avant de poursuivre les calculs, nous pouvons remarquer que les dérivées des coefficients de contraintes $\bar{\beta}_a$ par rapport au tenseur de Cauchy-Green droit peut se calculer facilement en utilisant des dérivées croisées :

$$\frac{\partial \bar{\beta}_a}{\partial \mathbf{C}} = \sum_{b=1}^3 \sum_{c=1}^3 \frac{\partial \bar{\beta}_a}{\partial \bar{\lambda}_b} \frac{\partial \bar{\lambda}_b}{\partial \lambda_c} \frac{\partial \lambda_c}{\partial \mathbf{C}} \quad (\text{D.45})$$

Après quelques manipulations où les relations suivantes $\frac{\partial \bar{\lambda}_b}{\partial \lambda_c} = J^{-1/3} \left[\delta_{bc} - \frac{1}{3} \frac{\bar{\lambda}_b}{\bar{\lambda}_c} \right]$ et $\partial_{\mathbf{C}} \lambda_c = \frac{1}{2} \lambda_c \mathbf{M}_c = \frac{1}{2} J^{1/3} \bar{\lambda}_c \mathbf{M}_c$ ont été utilisées, le premier terme de l'équation (D.44) devient :

$$2 \sum_{a=1}^3 \partial_{\mathbf{C}} \bar{\beta}_a \otimes \mathbf{M}_a = \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \bar{\gamma}_{ab} \mathbf{M}_b \otimes \mathbf{M}_a \quad (\text{D.46})$$

où $\bar{\gamma}_{ab}$ sont les coefficients « matériels » :

$$\begin{aligned} \bar{\gamma}_{ab} &= \frac{\partial}{\partial \bar{\lambda}_b} \left(\bar{\lambda}_a \frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{\lambda}_a} \right) \bar{\lambda}_b + \frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \sum_{d=1}^3 \frac{\partial}{\partial \bar{\lambda}_d} \left(\bar{\lambda}_c \frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{\lambda}_c} \right) \bar{\lambda}_d \\ &\quad - \frac{1}{3} \sum_{c=1}^3 \left[\frac{\partial}{\partial \bar{\lambda}_c} \left(\bar{\lambda}_a \frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{\lambda}_a} \right) \bar{\lambda}_c + \frac{\partial}{\partial \bar{\lambda}_b} \left(\bar{\lambda}_c \frac{\partial \bar{W}}{\partial \bar{\lambda}_c} \right) \bar{\lambda}_b \right] \end{aligned} \quad (\text{D.47})$$

Dans le cas du modèle d'Edwards-Vilgis, ces coefficients matériels valent, après

calculs réalisés avec Mathematica, pour les coefficients diagonaux ($a = b$) :

$$\begin{aligned}
 \bar{\gamma}_{aa} = & 2(N_c^* \mathcal{F}_1^{EV} + N_s^* \mathcal{F}_2^{EV}) \left[\frac{1}{9} \bar{I}_1 + \frac{1}{3} \bar{\lambda}_a^2 \right] \\
 & + 2(N_c^* \mathcal{F}_3^{EV} + N_s^* \mathcal{F}_4^{EV}) \left[\bar{\lambda}_a^4 + \frac{1}{9} \bar{I}_1^2 - \frac{2}{3} \bar{\lambda}_a^2 \bar{I}_1 \right] \\
 & - \frac{2(1-\alpha^2)(1+\eta)}{1-\alpha^2 \bar{I}_1} N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^2} + \frac{1}{3} \frac{\bar{\lambda}_a^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^2} \right] \\
 & + \frac{4(1-\alpha^2)(1+\eta)}{1-\alpha^2 \bar{I}_1} N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^3} + \frac{1}{3} \frac{\bar{\lambda}_a^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^3} \right] \\
 & + \frac{2\alpha^2(1-\alpha^2)(1+\eta)}{(1-\alpha^2 \bar{I}_1)^2} N_s^* \left[\left(\frac{2}{9} \bar{I}_1 - \frac{2}{3} \bar{\lambda}_a^2 \right) \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^2} \right. \\
 & \quad \left. + \left(2\bar{\lambda}_a^2 - \frac{2}{3} \bar{I}_1 \right) \frac{\bar{\lambda}_a^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^2} \right] \\
 & + 2\eta N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{1+\eta \bar{\lambda}_c^2} + \frac{1}{3} \frac{\bar{\lambda}_a^2}{1+\eta \bar{\lambda}_a^2} \right] \\
 & - 2\eta^2 N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^4}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^2} + \frac{1}{3} \frac{\bar{\lambda}_a^4}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^2} \right]
 \end{aligned} \tag{D.48}$$

avec

$$\mathcal{F}_3^{EV} = \frac{2\alpha^2(1-\alpha^2)}{[1-\alpha^2 \bar{I}_1]^3} - \frac{\alpha^4}{[1-\alpha^2 \bar{I}_1]^2} \tag{D.49}$$

et

$$\mathcal{F}_4^{EV} = \frac{2\alpha^4(1-\alpha^2)(1+\eta)}{[1-\alpha^2 \bar{I}_1]^3} \sum_{a=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_a^2}{1+\eta \bar{\lambda}_a^2} - \frac{\alpha^4}{[1-\alpha^2 \bar{I}_1]^2} \tag{D.50}$$

Pour les coefficients non diagonaux ($a \neq b$), nous avons :

$$\begin{aligned}
 \bar{\gamma}_{ab} = & 2(N_c^* \mathcal{F}_1^{EV} + N_s^* \mathcal{F}_2^{EV}) \left[\frac{1}{9} \bar{I}_1 - \frac{1}{3} (\bar{\lambda}_a^2 + \bar{\lambda}_b^2) \right] \\
 & + 2(N_c^* \mathcal{F}_3^{EV} + N_s^* \mathcal{F}_4^{EV}) \left[\bar{\lambda}_a^2 \bar{\lambda}_b^2 + \frac{1}{9} \bar{I}_1^2 - \frac{1}{3} (\bar{\lambda}_a^2 + \bar{\lambda}_b^2) \bar{I}_1 \right] \\
 & - \frac{2(1-\alpha^2)(1+\eta)}{1-\alpha^2 \bar{I}_1} N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{\lambda}_a^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^2} + \frac{\bar{\lambda}_b^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_b^2)^2} \right) \right] \\
 & + \frac{4(1-\alpha^2)(1+\eta)}{1-\alpha^2 \bar{I}_1} N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^3} - \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{\lambda}_a^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^3} + \frac{\bar{\lambda}_b^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_b^2)^3} \right) \right] \\
 & + \frac{2\alpha^2(1-\alpha^2)(1+\eta)}{(1-\alpha^2 \bar{I}_1)^2} N_s^* \left[\left(\frac{2}{9} \bar{I}_1 - \frac{1}{3} (\bar{\lambda}_a^2 + \bar{\lambda}_b^2) \right) \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^2} \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1}{3} \bar{I}_1 \left(\frac{\bar{\lambda}_a^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^2} + \frac{\bar{\lambda}_b^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_b^2)^2} \right) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\bar{\lambda}_a^2 \bar{\lambda}_b^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^2} + \frac{\bar{\lambda}_a^2 \bar{\lambda}_b^2}{(1+\eta \bar{\lambda}_b^2)^2} \right] \\
 & + 2\eta N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^2}{1+\eta \bar{\lambda}_c^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{\lambda}_a^2}{1+\eta \bar{\lambda}_a^2} + \frac{\bar{\lambda}_b^2}{1+\eta \bar{\lambda}_b^2} \right) \right] \\
 & - 2\eta^2 N_s^* \left[\frac{1}{9} \sum_{c=1}^3 \frac{\bar{\lambda}_c^4}{(1+\eta \bar{\lambda}_c^2)^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{\lambda}_a^4}{(1+\eta \bar{\lambda}_a^2)^2} + \frac{\bar{\lambda}_b^4}{(1+\eta \bar{\lambda}_b^2)^2} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{D.51}$$

Pour le calcul du dernier terme de l'équation (D.44), on a :

$$\partial_{\mathbf{C}} \mathbf{M}_a = \partial_{\mathbf{C}} \lambda_a^{-2} \otimes [\mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a] + \lambda_a^{-2} \partial_{\mathbf{C}} [\mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a] \tag{D.52}$$

Le calcul du produit tensoriel entre les vecteurs propres est basé sur un résultat proposé par Miehe (1993) :

$$\begin{aligned}
 \partial_{\mathbf{C}} [\mathbf{N}_a \otimes \mathbf{N}_a] = & \frac{\lambda_a^2}{D_a} \left[\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - I_3 \lambda_a^{-2} \mathbf{C}^{-1} \otimes \mathbf{C}^{-1} \right. \\
 & \left. + \sum_{b=1}^3 (I_3 \lambda_a^{-2} - \lambda_b^4) \mathbf{M}_b \otimes \mathbf{M}_b \right]
 \end{aligned} \tag{D.53}$$

dont la démonstration est laissée au lecteur. Le symbole \otimes représente le produit tensoriel symétrique vérifiant $(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B})_{ijkl} = \frac{1}{2} (A_{ik} B_{jl} + A_{il} B_{jk})$. Le tenseur d'élasticité lagrangien isochore se calcule finalement par simple addition des équations

(D.46) et (D.52) :

$$\mathbb{C}_{iso}^L = \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \bar{\gamma}_{ab} \mathbf{M}_b \otimes \mathbf{M}_a + 2 \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{M}_a \quad (\text{D.54})$$

avec :

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{M}_a = & -\mathbf{M}_a \otimes \mathbf{M}_a + \frac{1}{D_a} \left[\mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{1} - I_3 \lambda_a^{-2} \mathbf{C}^{-1} \underline{\otimes} \mathbf{C}^{-1} \right. \\ & \left. + \sum_{b=1}^3 \left(I_3 \lambda_a^{-2} - \lambda_b^4 \right) \mathbf{M}_b \otimes \mathbf{M}_b \right] \end{aligned} \quad (\text{D.55})$$

c. Tenseur d'élasticité lagrangien volumique

A partir de la définition de \mathbf{S} donnée par l'équation (D.42), la composante volumique de l'opérateur tangent lagrangien s'exprime :

$$\begin{aligned} \mathbb{C}_{vol}^L &= 2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{C}} \left(J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \right) \\ &= 2 \frac{\partial J}{\partial \mathbf{C}} \frac{\partial U}{\partial J} \otimes \mathbf{C}^{-1} + 2J \frac{\partial^2 U}{\partial J^2} \otimes \mathbf{C}^{-1} + 2J \frac{\partial U}{\partial J} \frac{\partial \mathbf{C}^{-1}}{\partial \mathbf{C}} \end{aligned} \quad (\text{D.56})$$

Sachant que $\partial_{\mathbf{C}} J = \frac{1}{2} J \mathbf{C}^{-1}$, nous avons :

$$\mathbb{C}_{vol}^L = J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \otimes \mathbf{C}^{-1} + J^2 \frac{\partial^2 U}{\partial J^2} \mathbf{C}^{-1} \otimes \mathbf{C}^{-1} - 2J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \underline{\otimes} \mathbf{C}^{-1} \quad (\text{D.57})$$

Soit, finalement :

$$\mathbb{C}_{vol}^L = \left(\frac{\partial U}{\partial J} + J \frac{\partial^2 U}{\partial J^2} \right) J \mathbf{C}^{-1} \otimes \mathbf{C}^{-1} - 2J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \underline{\otimes} \mathbf{C}^{-1} \quad (\text{D.58})$$

d. Tenseur d'élasticité lagrangien

Le tenseur d'élasticité lagrangien se calcule simplement en venant sommer les contributions isochore (D.54) et volumique (D.58) :

$$\begin{aligned} \mathbb{C}^L &= \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \bar{\gamma}_{ab} \mathbf{M}_b \otimes \mathbf{M}_a + 2 \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \partial_{\mathbf{C}} \mathbf{M}_a \\ &+ \left(\frac{\partial U}{\partial J} + J \frac{\partial^2 U}{\partial J^2} \right) J \mathbf{C}^{-1} \otimes \mathbf{C}^{-1} - 2J \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{C}^{-1} \underline{\otimes} \mathbf{C}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{D.59})$$

D.3.4.4 Transformation *push-forward*

Le tenseur d'élasticité eulérien s'obtient en transportant le tenseur d'élasticité lagrangien depuis la configuration de référence vers la configuration actuelle en utilisant l'équation (D.16). A partir des propriétés suivantes :

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}) : (\mathbf{C} \otimes \mathbf{D}) &= (\mathbf{AC}) \otimes (\mathbf{DB}) \\
 (\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}) : (\mathbf{C} \underline{\otimes} \mathbf{D}) &= (\mathbf{ACB}) \underline{\otimes} \mathbf{D} \\
 (\mathbf{A} \underline{\otimes} \mathbf{B}) : (\mathbf{C} \otimes \mathbf{D}) &= \mathbf{A} \underline{\otimes} (\mathbf{C}^T \mathbf{B} \mathbf{D}^T)
 \end{aligned} \tag{D.60}$$

on montre :

$$\begin{aligned}
 \mathbb{C}^e &= \frac{1}{J} \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \bar{\gamma}_{ab} \mathbf{m}_b \otimes \mathbf{m}_a + \frac{2}{J} \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a \partial_{\mathbf{g}} \mathbf{m}_a \\
 &\quad + \left(\frac{\partial U}{\partial J} + J \frac{\partial^2 U}{\partial J^2} \right) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - 2 \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{1}
 \end{aligned} \tag{D.61}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \partial_{\mathbf{g}} \mathbf{m}_a &= -\mathbf{m}_a \otimes \mathbf{m}_a + \frac{1}{D_a} \left[\mathbf{B} \underline{\otimes} \mathbf{B} - I_3 \lambda_a^{-2} \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{1} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{b=1}^3 \left(I_3 \lambda_a^{-2} - \lambda_b^4 \right) \mathbf{m}_b \otimes \mathbf{m}_a \right]
 \end{aligned} \tag{D.62}$$

D.3.4.5 Terme de convection

Le terme de convection s'exprime :

$$\mathbb{C}^{conv} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbb{I} + \mathbb{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{D.63}$$

où \mathbb{I} est le tenseur identité symétrique d'ordre quatre. En utilisant la définition du produit simplement contracté défini précédemment (équation D.35), le terme de convection (D.63) s'exprime en notation indicielle :

$$\mathbb{C}_{ijkl}^{conv} = \frac{1}{2} [\sigma_{iq} (\delta_{qk} \delta_{jl} + \delta_{ql} \delta_{jk}) + \sigma_{pj} (\delta_{ik} \delta_{pl} + \delta_{il} \delta_{pk})] \tag{D.64}$$

$$= \frac{1}{2} [\sigma_{ik} \delta_{jl} + \sigma_{il} \delta_{jk} + \sigma_{jl} \delta_{ik} + \sigma_{jk} \delta_{il}] \tag{D.65}$$

En utilisant l'expression du tenseur des contraintes de Cauchy donné par l'équation (D.25), nous avons :

$$\mathbb{C}_{ijkl}^{conv} = \frac{1}{2J} \left[\sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a (m_{aik} \delta_{jl} + m_{ail} \delta_{jk} + m_{ajl} \delta_{ik} + m_{ajk} \delta_{il}) \right] + \frac{\partial U}{\partial J} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \tag{D.66}$$

qui se met également sous la forme :

$$\mathbb{C}^{conv} = \frac{1}{J} \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a (\mathbf{m}_a \underline{\otimes} \mathbf{1} + \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{m}_a) + 2 \frac{\partial U}{\partial J} \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{1} \tag{D.67}$$

D.3.4.6 Tenseur d'élasticité lagrangien réactualisé

Le tenseur d'élasticité requis par le code Abaqus est la somme du tenseur eulérien calculé à partir de la transformation *push-forward* du tenseur lagrangien et du terme de convection :

$$\begin{aligned} \mathbb{C} &= \frac{1}{J} \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \bar{\gamma}_{ab} \mathbf{m}_b \otimes \mathbf{m}_a \\ &\quad + \frac{1}{J} \sum_{a=1}^3 \bar{\beta}_a (2\partial_{\mathbf{g}} \mathbf{m}_a + \mathbf{m}_a \underline{\otimes} \mathbf{1} + \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{m}_a) \\ &\quad + \left(\frac{\partial U}{\partial J} + J \frac{\partial^2 U}{\partial J^2} \right) \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \end{aligned} \quad (\text{D.68})$$

où \mathbf{m}_a sont les espaces propres défini par la relation :

$$\mathbf{m}_a = \frac{\mathbf{B}^2 - (I_1 - \lambda_a^2) \mathbf{B} + I_3 \lambda_a^{-2} \mathbf{1}}{D_a} \quad (\text{D.69})$$

et $\partial_{\mathbf{g}} \mathbf{m}_a$ sont les dérivées de ces espaces propres :

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbf{g}} \mathbf{m}_a &= -\mathbf{m}_a \otimes \mathbf{m}_a + \frac{1}{D_a} \left[\mathbf{B} \underline{\otimes} \mathbf{B} - I_3 \lambda_a^{-2} \mathbf{1} \underline{\otimes} \mathbf{1} \right] \\ &\quad + \frac{1}{D_a} \left[\sum_{b=1}^3 (I_3 \lambda_a^{-2} - \lambda_b^4) \mathbf{m}_b \otimes \mathbf{m}_b \right] \end{aligned} \quad (\text{D.70})$$

D.3.5 Synthèse

Ce paragraphe synthétise les différentes étapes nécessaires à l'implantation numérique du potentiel d'Edwards-Vilgis dans le code de calcul Abaqus. Notons que seuls les termes β_a et γ_{ab} sont spécifiques au modèle retenu. Ainsi, le cadre d'implantation proposé est « générique » et peut donc s'appliquer facilement à tous les potentiels hyperélastiques.

1. calcul du jacobien
 $J = \det \mathbf{F}$
2. calcul du tenseur de déformation de Cauchy-Green \mathbf{B}
 $\mathbf{B} = \mathbf{F} \mathbf{F}^T$
3. calcul du tenseur de déformation de Cauchy-Green au carré \mathbf{B}^2
 $\mathbf{B}^2 = \mathbf{B} \mathbf{B}$
4. calcul des invariants de \mathbf{B}
 $I_1 = \text{tr } \mathbf{B}$
 $I_2 = \frac{1}{2} (I_1^2 - \text{tr } \mathbf{B}^2)$
 $I_3 = \det \mathbf{B}$

5. calcul des invariants de $\bar{\mathbf{B}}$

$$\bar{I}_1 = J^{-2/3} I_1$$

$$\bar{I}_2 = J^{-4/3} I_2$$

$$\bar{I}_3 = J^{-2} I_3$$
6. calcul des valeurs propres λ_a^2 ($a = 1, 2, 3$)
$$\lambda_a^2 = \frac{1}{3} \left[I_1 + 2\sqrt{I_1^2 - 3I_2} \cos \left(\frac{\Theta + 2a\pi}{3} \right) \right]$$

avec

$$\Theta = \arccos \left[\frac{2I_1^3 - 9I_1 I_2 + 27I_3}{2(I_1^2 - 3I_2)^{3/2}} \right]$$
7. calcul des valeurs propres isochores $\bar{\lambda}_a^2$ ($a = 1, 2, 3$)
$$\bar{\lambda}_a^2 = J^{-2/3} \lambda_a^2$$
8. calcul des coefficients D_a

$$D_a = \prod_{b=1/a}^3 (\lambda_a^2 - \lambda_b^2)$$
9. calcul de la fonction \mathcal{F}_1^{EV} : cf. équation D.28
10. calcul de la fonction \mathcal{F}_2^{EV} : cf. équation D.29
11. calcul des coefficients de contraintes $\bar{\beta}_a$ ($a = 1, 2, 3$) : cf. équation D.26
12. calcul des espaces propres \mathbf{m}_a ($a = 1, 2, 3$) : cf. équation D.69
13. calcul du tenseur des contraintes de Cauchy : cf. équation D.25
14. stockage de la contrainte de Cauchy dans la variable **STRESS(6)**
15. calcul de la fonction \mathcal{F}_3^{EV} : cf. équation D.49
16. calcul de la fonction \mathcal{F}_4^{EV} : cf. équation D.50
17. calcul des coefficients matériels γ_{ab} : cf. équations D.48 et D.51
18. calcul des dérivées des espaces propres $\partial_{\mathbf{g}} \mathbf{m}_a$: cf. équation D.70
19. calcul du tenseur d'élasticité \mathbb{C} : cf. équation D.68
20. stockage de la matrice tangente dans la variable **DDSDDE(6,6)**

Article sur le critère d'endurance énergétique

Cette annexe présente un article publié par Le Saux et al. (2010c) dans le journal International Journal of Fatigue. Il aborde les notions présentées dans le chapitre 3. On développe plus particulièrement le protocole de suivi de la température, le dépouillement empirique reliant l'auto-échauffement à la déformation à 10^6 cycles, l'analyse sommaire de la population de défauts et enfin la proposition et la validation pour un des matériaux de l'étude du critère d'endurance énergétique. L'article (doi :10.1016/j.ijfatigue.2010.02.014) est donné sous la forme du preprint.

Fast evaluation of the fatigue lifetime of rubber-like materials based on a heat build-up protocol and micro-tomography measurements

V. Le Saux^a, Y. Marco^{*,a}, S. Calloch^a, C. Doudard^a, P. Charrier^b

^a*Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes (EA 4325), ENSIETA/Université de Brest/ENIB, 2 rue F. Verny 29806 Brest Cedex 9, France*
^b*Trelleborg Modyn, Z.I. Nantes Carquefou BP 419, 44474 Carquefou Cedex, France*

Abstract

The temperature of rubber-like materials increases under cyclic loadings, due to their dissipative behaviour and low thermal conductivity. This well-known phenomenon, called heat build-up, has attracted the attention of researchers for a long time. But, to our knowledge, no published studies have tried to link this temperature rise to fatigue behaviour, as already done for many metallic materials. Two main points are discussed in this paper. The first one is dedicated to heat build-up measurements: a specific experimental protocol was developed to capture the instantaneous heat build-up and, based on this protocol, a "heat build-up test" was defined in order to link the temperature rise to the principal maximum strain, which is a commonly used variable for fatigue criterion. A discussion on the correlation between these results and the fatigue behaviour is opened. This relation is illustrated for several industrial materials by a comparison between heat build-up measurements and fatigue life duration. The second point investigates the ability to couple X-ray tomography measurements presented elsewhere [1] to the former heat build-up results in order to predict the initiation lifetime. An approach based on a critical energy criterion was proposed and the comparison to a classic Wöhler curve approach gave very good results.

Key words: rubber-like materials, heat build-up, infrared thermography, X-ray micro-tomography, critical energy criterion

*Corresponding author. Tel.: 33 (0)2 98 34 89 11; Fax: 33 (0)2 98 34 87 30
Email address: Yann.Marco@ensieta.fr (Y. Marco)

Introduction

Rubber-like materials are extensively used in industrial applications because of their ability to undergo large deformations and of their damping behaviour. Elastomeric components used in the automotive industry, such as engine mounts or torque rod, are submitted to cyclic loadings and a good conception towards fatigue phenomenon is therefore mandatory to ensure the safety of these structures. Fatigue initiation properties are studied by submitting specimens of a given geometry to a given cyclic load and measuring the number of cycles needed to reach an end-of-life criterion (presence of a crack of a given length, fracture of the specimen or stiffness loss). From these results, the so-called Wöhler curve, or "S/N" curve (Stress or Strain vs Number of cycles) is built. To be reliable, this classical method presents at least two main disadvantages: it requires long duration tests and a large number of specimens (usually a minimum of 25 specimens is required) in order to have a good estimation of the fatigue intrinsic dispersion. These two disadvantages obviously limit the study of fatigue properties and the determination of the influences of some parameters (*i.e.* mean load, amplitude load, etc.) on these properties. To reduce this cost (of time and money), other methods have to be developed.

For several years, different methods for the rapid estimation of mean fatigue limits of metallic materials, based on temperature measurements, have been developed (see [2] and references therein). The aim of this paper is to investigate the opportunity to use these methods for rubber-like materials. In a first part, a heat build-up experiment and the associated analysis suitable for metallic materials is reminded. Based on this protocol, a heat build-up experiment suitable for rubber-like materials is proposed in a second part. Taking into account the specific aspects of this kind of materials, the experiment links the temperature rise to the principal maximum strain. In a third part, the relevance of a link between thermal measurements and fatigue properties is discussed from the results obtained on fifteen industrial materials. Even if this empirical approach gave some interesting results, it was also observed that, as expected, the viscosity has a first order influence on the temperature rise. It was therefore difficult to identify the dissipated energy only related to the fatigue mechanisms. These fatigue mechanisms are strongly linked to the flaw population and to the cavities created along a fatigue test. In a fourth part we consequently use the microstructural informations obtained from a X-ray computed micro-tomography investigation [1] to evaluate the ratio of the global dissipated energy to the one related to

the fatigue damage. A critical energy criterion is applied and the results are compared to a Wöhler curve obtained classically. This comparison exhibits a very good correlation, opening a very promising field of investigation.

1. Material and testing

1.1. Material and specimens

A wide range of elastomeric materials, based on industrial standard recipes, are used in this study. The aim was to cover a wide range of materials, crystallizing, non crystallizing, unfilled, monomer or copolymers matrix with a wide range of mechanical properties (fatigue lifetime, $\tan \delta$). More than 15 materials were tested. Hourglass shaped specimens were manufactured from a single batch in order to ensure the reliability of mixing and moulding conditions. The geometry of the specimen is given on figure 1. This kind of specimen (called AE2 in the following) was chosen for several reasons:

- it is classically used to obtain Wöhler curves;
- the initiation and break zone is well controlled and is located in the thinner section (no cracks location in the massive zones neither at the bounding between the metallic inserts and the rubber, in the contrary to more massive "diabolo" samples or samples submitted to heavy shear loads);
- the central section is thin enough to prevent a high temperature gradient between the skin and the core due the low thermal conductivity of rubber.

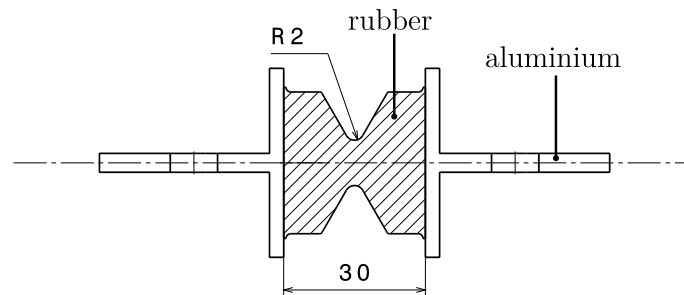


Figure 1: AE2 specimen

1.2. Heat build-up based protocol for metallic materials

For several years, different methods for the rapid estimation of mean fatigue limits of metallic materials based on temperature measurements have been developed [2]. They consist in applying successive sets of a given number of cycles for different increasing stress levels (figure 2(a)). For each

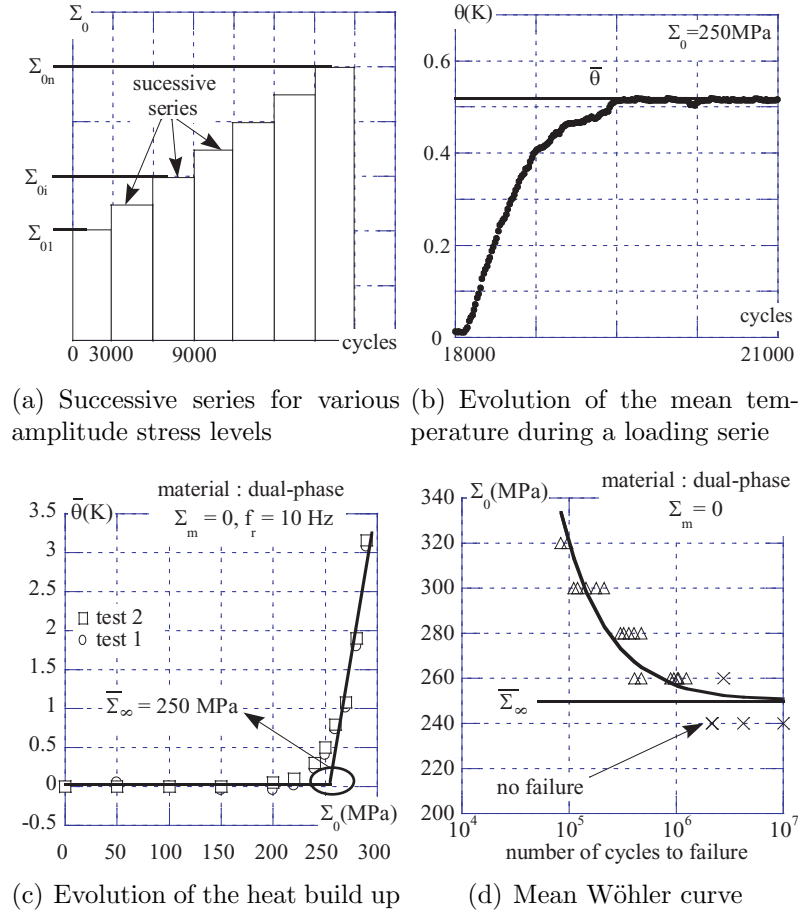


Figure 2: Empirical method to correlate heat build-up measurements to mean fatigue duration [2].

stress level, the change of the temperature difference $\theta = T - \frac{T_1+T_2}{2}$ (where T is the current temperature of the sample during the test measured by a thermocouple or an infrared camera, T_1 and T_2 are the current temperatures of the lower and upper grips) is recorded and the steady-state temperature $\bar{\theta}$ is determined (figure 2(b)). Beyond a given limit it is observed that the

steady-state temperature starts to increase significantly (figure 2(c)). This change is correlated with a state where the fatigue limit is exceeded and can be related to the apparition of microplasticity, *i.e.* plasticity at a microscopic scale, which occurs in the material and governs the fatigue properties. A correlation between the mean fatigue limit and the heat build-up is illustrated on figures 2(c) and 2(d) [3]. More recently, the development of a two-scale probabilistic model has shown that heat build-up tests permit to identify not only the mean fatigue limit but also the scatter of classical fatigue results. Indeed, by using the two-scale probabilistic model and an energetic criterion based on a constant critical dissipated energy, it is possible to predict the S/N curves for any given probability of failure using a single specimen in less than half a day [2].

1.3. Measurement protocol developed for rubber-like materials

1.3.1. Temperature measurement

A heat build-up experiment can be defined as a succession of cyclic tests of increasing loading conditions during which the temperature of the specimen is measured. The number of cycles used for each loading condition is the number of cycles needed for the temperature to stabilize (for example, 2000 cycles at 2 Hz are sufficient for rubber-like materials). For the temperature measurement, we were facing two major technical problems: we have to set up an experiment that takes into account the large displacements of the specimen during a fatigue test and to properly define a heat build-up temperature. The responses to these problems were depending on the technological solution we retain for the temperature measurements. The use of thermocouples is possible but it presents some technological limitations (fixation on the specimen, response time of about 1 s for classical thermocouples) and the main point is that it only gives a local information. We have chosen to use an infrared camera, which gives access to a 2D measurement with a high acquisition rate (50 frames/seconds) and a very good precision (about 30 mK), even if it will only be a surface measurement. However, AE2 specimen are thinner enough to avoid a too high core/skin temperature ratio.

The infrared camera that has been used is a Flir Systems camera (reference Phoenix MWIR 9705) with a Stirling-cycle cooled Indium Antimonide (InSb) Focal Plane Array (FPA). The FPA is a 320×256 array of detectors digitized on 14 bits, sensitive in the $3 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$ spectral band. A preliminary calibration operation allows the conversion of the thermosignal (pro-

portional to the thermal radiation) into a temperature in Celcius degree ($^{\circ}\text{C}$).

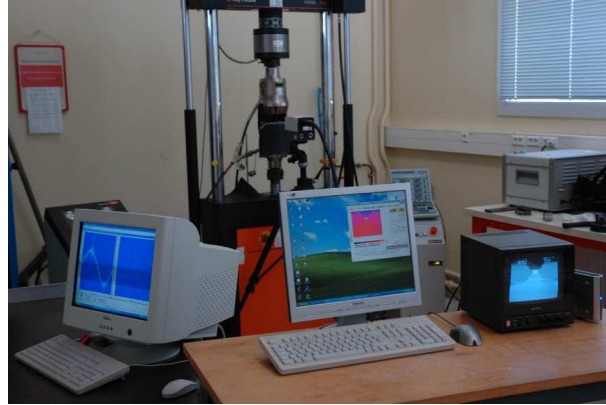


Figure 3: Experimental set-up.

Figure 4 presents one example of temperature evolution of the central zone of the specimen during cyclic solicitation (20 cycles). We can note

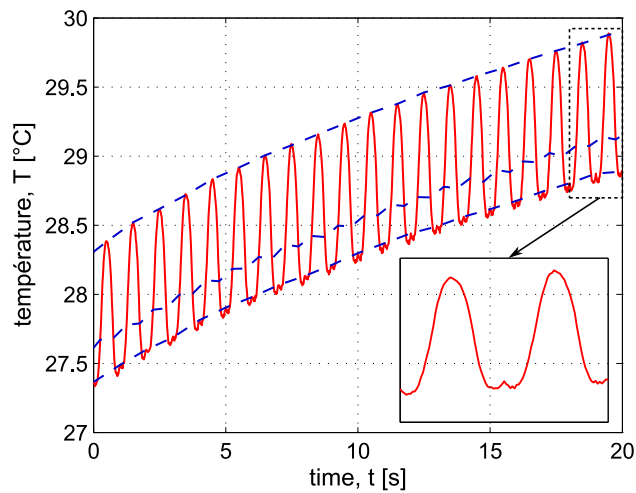
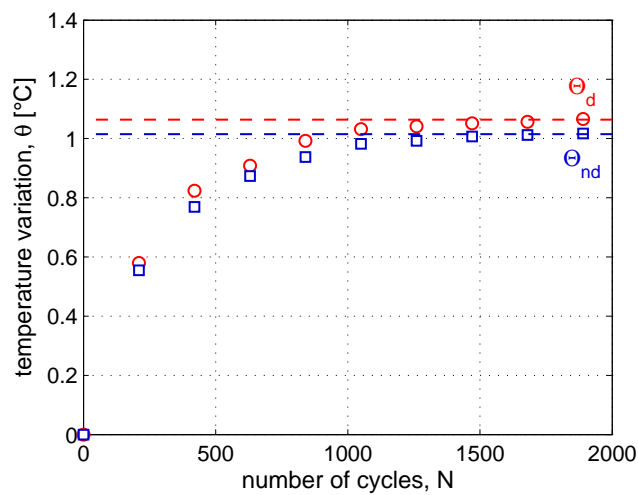


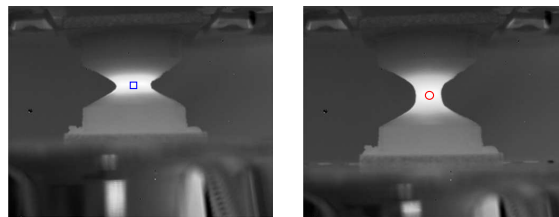
Figure 4: Evolution of the temperature of the central zone of the specimen during cyclic solicitation measured with an infrared camera ($R = 0 @ 1 \text{ Hz}$, maximum displacement: 10 mm). The dotted lines relate to the temperatures measured in the non-deformed, mid-deformed and deformed positions.

a mean rise of the temperature due to an intrinsic dissipation and an oscillation of the temperature during one cycle which is caused by the thermomechanical couplings (mainly thermoelastic effects). The amplitude of

these coupling effects could attain one Celsius degree. We consequently had to make sure that the temperature is measured for a *given position* of the specimen to define accurately a heat build-up temperature. We used here sequences of movies (performed at an acquisition frequency of 50 Hz), which allowed the evaluation of the temperature during one movie for any deformation of the sample (figure 5). For simplicity reasons and because all experiments are carried out at a loading ratio $R = 0$, we have chosen to retain only temperatures associated to the non deformed (fig. 5(b)) and maximum deformed position (fig. 5(c)) of the specimen during one loading cycle. We should remark that the temperatures associated to these posi-



(a) Evolution of the temperature variation



(b) non deformed position (c) maximum deformed position

Figure 5: Evolution of the temperature variation envelope for a value of displacement amplitude of 0.6 mm.

tions are not necessarily the minimum and maximum temperatures reached during one cycle because of the thermoelastic inversion phenomenon which

can be clearly seen on figure 4 [4–6].

For each loading block, we get an envelope of temperature (figure 5(a)) and we evaluate the amplitude of the thermomechanical coupling effects (difference between the temperatures measured in the maximum deformed position and non-deformed position). The temperature variation is calculated from the current temperature T and the initial temperature T_0 using the equation $\theta = T - T_0$ and the steady-state temperatures Θ_{nd} (related to the non deformed position) and Θ_d (related to the maximum deformed position) are determined according to the processing presented on figure 5(a). To take into account the global heating of the machine test, the temperature gradient of the specimen and the low thermal conductivity of rubber-like materials, a pause of 15 min is performed at the end of each loading block in order to ensure the temperature stabilization and homogeneity.

1.3.2. Heat build-up curve construction

Based on the successive loads carried out on an AE2 specimen, we can generate a heat build-up curve by associating a fatigue predictor (for fatigue crack nucleation) with the steady-state temperatures. There is no universally used predictor in the literature. As the tests were displacement controlled, we chose the maximum principal strain ε_{max} which is one of the most commonly used [7–9] and which has been proven to be relevant for the AE2 specimen [9]. A heat build-up curve is therefore plotted from the steady-state temperatures as a function of ε_{max} as illustrated on figure 6.

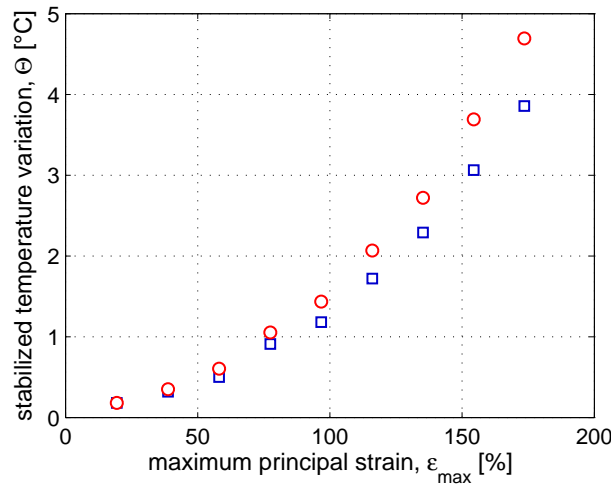


Figure 6: Heat build-up curve example.

1.4. Mechanical testing

All heat build-up tests were performed on a servo-hydraulic test machine (Instron 1342) at a frequency of 2 Hz and were displacement controlled. This frequency was chosen to be the same than the one used to perform the fatigue tests, in order to be as representative as possible from the fatigue lifetime evaluation. In order to evaluate the influence of this important testing parameter on the temperature rise, we performed a few tests with several frequencies, which lead to highlight a linear dependency of the stabilised temperature reached with the testing frequency. The fatigue tests were performed at Trelleborg-Modyn laboratory on machines that have already been described elsewhere [10]. The experimental determination of the initiation Wöhler curve was achieved using a end-of-life criterion based on the variation of the effective stiffness proposed by [10]. It has been shown that the criterion is equivalent to the apparition of crack of 2 mm on the surface of the specimen [9].

1.5. $\tan \delta$ measurements

$\tan \delta$ is an indicator of the viscous potential of a material. Its value is not an intrinsic characteristic of a material but depends on the loading conditions. Consequently, it is very important to mention the test conditions related to the value of $\tan \delta$ that are used. All measurements are performed on compression specimens (diameter: 29 mm and height: 12 mm). A static compression strain of 10% is applied and the dynamic load condition is a strain amplitude of 0.5% at 2 Hz. The $\tan \delta$ value is then computed from the stress-strain response.

2. Results and discussion on the thermal measurements

2.1. First observations

In this paper, up to fifteen industrial materials have been tested. It was therefore mandatory to evaluate if the tests were repeatable in order to ensure the reliability of the differences between the different materials. This requirement was checked for several materials tested with small variations of the ambient temperature and for different loading histories (different numbers of loading blocks, with different increasing amplitudes). Figure 7 illustrates well that the heat build-up tests gave the same curves for these different testing conditions.

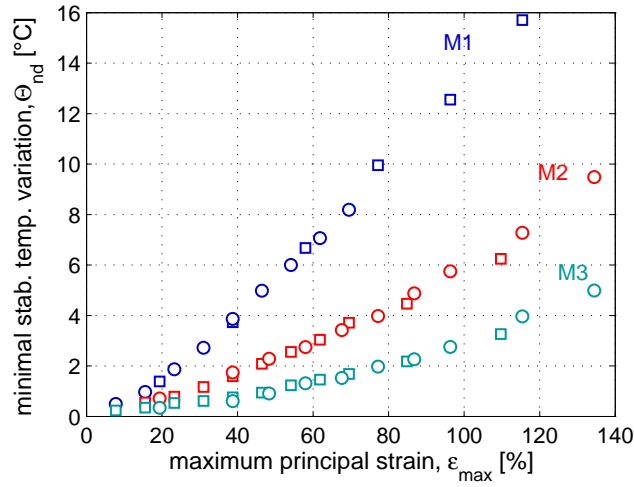


Figure 7: Comparison for three materials (referenced as M1, M2 and M3) of the heat build-up curves of two different specimens submitted to different loading conditions. For legibility reasons, only the temperatures associated to the non-deformed positions of the specimens are plotted.

2.2. A direct link with fatigue?

At this stage of the study, we were evaluating if a quick empirical protocol similar to the one used for metallic materials could be used. In order to take into account several kinds of material and different thermo-mechanical properties, a wide range of materials was investigated (more than fifteen industrial materials were tested). We followed here a threefold approach:

- identify an empirical protocol giving the maximum strain leading to a damage initiation after 10^6 cycles for a given material;
- apply this protocol on several materials in order to test its validity;
- investigate its sensitivity to the material viscosity.

Figure 8 presents the temperature measurements obtained for material G (cf. table 1) and a proposal of empirical analysis, similar to the one proposed for metallic materials. The material G was chosen because it presents a $\tan \delta$ of average value. As the fatigue mechanisms are dissipative, we used only the rise of temperature corresponding to the dissipative sources (square symbols on figure 6), excluding the thermo-elastic contribution. One can see that the evolution of the heat build-up curve is much smoother than for

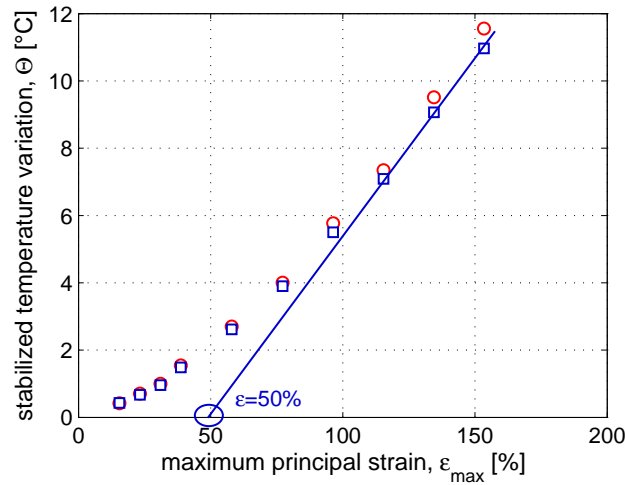


Figure 8: Empirical processing performed on material G.

metallic materials. This was expected as no clear fatigue limit is to be seen on the Wöhler curves obtained for elastomers. Moreover, rubbers exhibit many dissipative sources that will be discussed in paragraph 2.3, which makes the evaluation of the fatigue mechanism more difficult to point out than for metallics. Nevertheless, we were leading an exploratory study and we therefore adjusted an empirical analysis in order to meet the 10^6 cycles strain identified on a Wöhler curve (cf. figure 8 and column 4 of table 1). This protocol was then used to analyse the heat build-up curves obtained

reference	$\tan \delta$	$N_i(100\%)$	$\varepsilon_{10^6 \text{ cycles}}$	$\varepsilon_{evaluated}$	error
A	< 1	10^6	100%	100%	0%
B	2.3	237000	60%	69%	15%
C	3	170000	55%	62.5%	13.6%
D	4	123000	44%	55%	25%
E	6.6	83600	32%	30%	6.2%
F	12.9	52000	30%	30%	6.6%
G	12.9	16000	55%	50%	9%
H	23.3	8000	20%	30%	33.3%

Table 1: Comparison between the 10^6 cycles strain identified on a Wöhler curve $\varepsilon_{10^6 \text{ cycles}}$ and the estimated 10^6 cycles strain using the heat build-up test $\varepsilon_{evaluated}$.

from seven other materials, presented on figure 9. The results and the

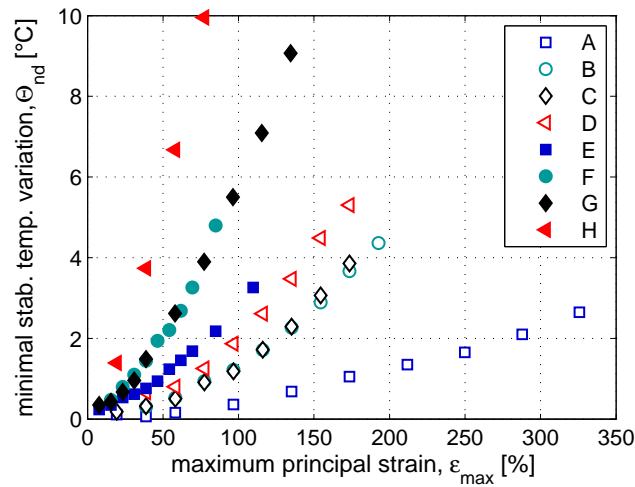


Figure 9: Heat build-up curves for materials A to H.

material data are afforded in table 1. It can be observed from the good agreement with the values provided by the Wöhler curves that the proposed graphical analysis is giving surprisingly good results. What can also be noticed is that the materials used present the same ranking from a fatigue point of view or from a viscous point of view (evaluated from their $\tan \delta$). As this fact was observed for the other tested materials (not presented here), a not yet resolved question is: what is really measured during a heat build-up test? To give some clues on that question, other tests have been performed on specifically selected materials showing either the same $\tan \delta$ but different fatigue resistances, or the same fatigue resistance but with different $\tan \delta$. This is what is presented in the next paragraph.

2.3. Sensitivity of the empirical protocol to the viscous dissipation

Rubber-like materials are known to be hysteretic materials at a macroscopic scale, which means that some energy is dissipated and/or stored during one loading cycle. This hysteresis is not well explained and can be justified by several explanations:

- (a) Mullins effect [11]
- (b) crystallization under strain [12]
- (c) viscosity [13]
- (d) plasticity [14]
- (e) damage [15]

The contribution of each of these sources is not clearly defined yet but it is generally assumed that viscosity is one of the most important [13] and is a first order parameter. To check this assumption, we performed heat build-up experiments on specifically selected materials that have equivalent viscous dissipation potential (evaluated from the $\tan \delta$ value) and different fatigue lifetimes and materials that have different viscous dissipation potentials (evaluated from the $\tan \delta$ value) and equivalent fatigue lifetimes. The figure 10 shows the experimental curves obtained on materials having different $\tan \delta$ but the same fatigue lifetime. It seems that the empirical protocol is working quite well. Considering now materials that have the same $\tan \delta$

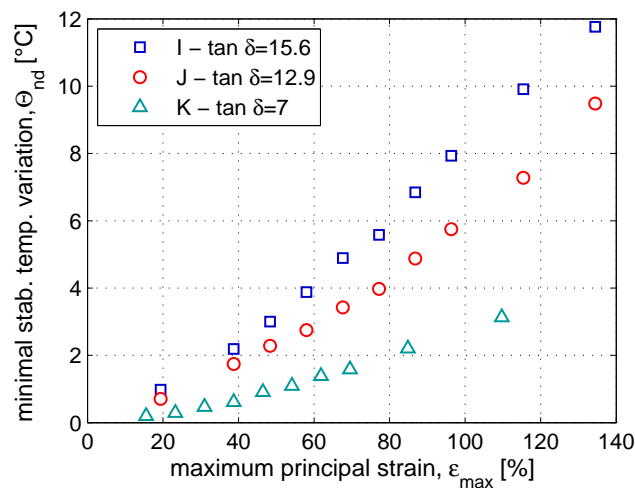


Figure 10: Heat build-up curves for materials having the same fatigue lifetime but different $\tan \delta$.

but different fatigue lifetimes (see figure 11), the curves obtained are very similar and can not lead to isolate the fatigue lifetime. It can therefore be concluded that even if the rough estimation analysis presented above has proven to be quite effective for several materials, a clear separation between viscous dissipation and a dissipation related to the fatigue resistance is far less easy to identify for rubber-like materials than for metallic materials. Moreover, this protocol is giving only one point of the Wöhler curve, which is clearly not enough as the slopes of these curves may be quite different depending on the nature of the tested rubber [16]. Nevertheless, the heat build-up measurements are useful to identify the parameters of constitutive models including some dissipation sources (viscosity, plasticity, damage) because these tests provide both mechanical and thermal data. Moreover, a

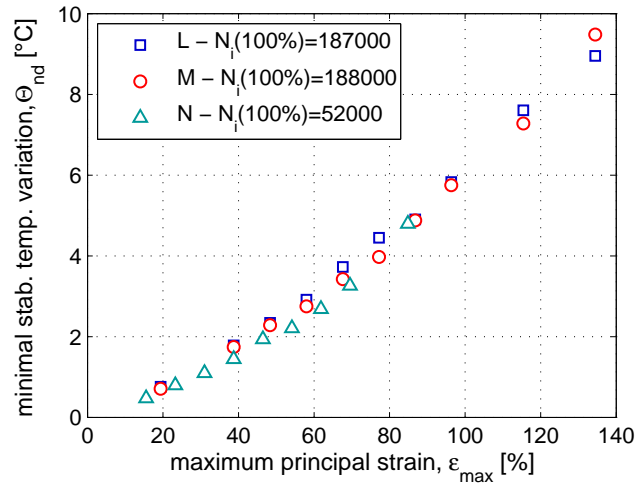


Figure 11: Heat build-up curves for materials having the same $\tan \delta$ but different fatigue lifetime.

stabilization of the temperature increase was always observed (at the limited frequency imposed) and this stabilization means that the dissipation source is nearly constant: an equilibrium between what is lost by conduction and convection and induced by cyclic loadings is reached. It is also clear that the global dissipated energy could not be directly related to the fatigue damage and that the description of the damage at lower scales is mandatory. In paragraph 3 we present how the temperature measurements can be useful if some more information on the fatigue damage evolution at a microscopic scale is provided.

3. Evolution of fatigue damage using X-ray microtomography

3.1. Principle of the critical energy criterion and scope of the investigation

Basically, fatigue design of rubber components requires two steps: first choose a mechanical parameter: strain [7, 10], stress [17–19], strain energy [18, 20], . . . , and second perform several fatigue tests on samples of different geometries, under different sollicitations, in order to generate Wöhler curves, plotting the value of the chosen parameter with respect to the number of cycles needed to break the sample or to initiate a crack. A power law is then usually identified, relating the parameter to the number of cycles and is to be applied to design industrial components. It is important to note that the fatigue parameter can be different from the initiation criterion. This

initiation criterion is usually a damage parameter, chosen for its ability to be summed in order to analyze variable fatigue solicitations. Depending on the materials, this parameter could be the dissipated energy [21–23], the cumulated plastic strain [24] or a scalar damage parameter associated with an evolution law [25]. Here, we will keep the maximal strain chosen formerly as the fatigue parameter and we will use an initiation criterion based on the cumulated dissipated energy. The principle of the approach is therefore very classic and simple: whatever the fatigue parameter may be, the cumulated dissipative energy needed to initiate a crack will be a constant, called here CDE (Critical Dissipated Energy). This energy based approach is close to the one proposed by [26] based on a Cracking Energy Density (CED) which is cumulated along the cycles and aims at being representative of the crack opening. It can also be related to the approach proposed by [15].

In elastomers, the energy dissipated evolves during the fatigue tests but reaches a stabilized value after the number of cycles needed to stabilize the rise of temperature induced by the heat build-up. Once this stabilization step is achieved, the dissipated energy measured along the fatigue test is almost a constant, for a given global displacement. This is confirmed by the stabilization of the heat build-up along a fatigue test, showing that the dissipation sources are constant (see figure 5(a)). It is therefore possible to write that:

$$\text{CDE} = N_i \cdot E_{\text{fatigue,diss/cycle}} \quad (1)$$

with CDE the Critical Dissipated Energy considered as an intrinsic constant, N_i the number of fatigue cycles needed to reach the initiation (according to a given experimental criterion) and $E_{\text{fatigue,diss/cycle}}$ the energy dissipated per cycle by the fatigue mechanisms, which is a function of the maximum strain.

As illustrated in paragraph 2, the dissipated energy is not easy to relate to the fatigue durability of elastomers as it does not depend only on the fatigue mechanisms. Several materials exhibiting the same dissipated energy per cycle will not necessarily have the same fatigue lifetime. It is consequently difficult to propose an experimental evaluation of the value of $E_{\text{fatigue,diss/cycle}}$ introduced in equation 1 since both a global evaluation of the dissipated energy and reliable micro-structural data on the fatigue mechanisms are required. The proposed approach is therefore:

- to use micro-structural measurements of the fatigue defect population, as it is well stated in the literature that the fatigue mechanisms for

both initiation and propagation at a micro-scale are strongly related to the defect population [16, 27–32];

- to use the heat build-up measurements as an evaluation of the dissipated energy during cyclic and fatigue tests.

We focus here on a polychloroprene rubber, which was studied during the heat build-up campaign and which fatigue damage evolution was followed by X-ray computed tomography [1]. The samples used for the fatigue tests, the heat build-up tests and the X-ray tomography measurements were obtained from the same batch of material. The complex shape of the specimen (see figure 1) ensured that the initiation zone is well controlled and is located in the thinner section. Temperature measurements were also achieved in that zone, and the defect populations presented in the following are only the ones observed in slices of 1 mm thick, located the middles of the samples (see figure 12). It is therefore possible to link the observations made for the

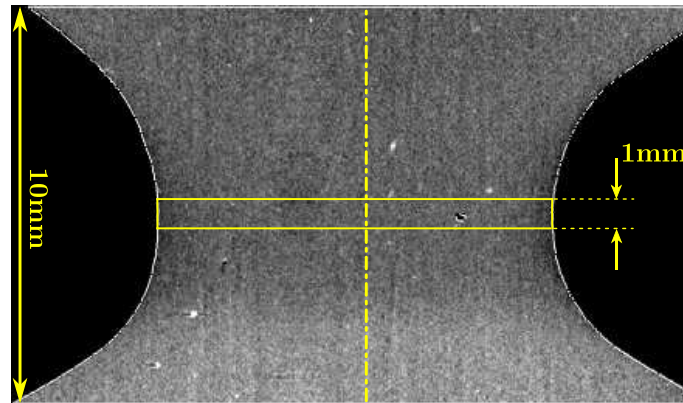


Figure 12: Studied zone for the temperature and tomography measurements.

fatigue initiation lifetime, the temperature rise and the defect population. In the following, the defect population dependency on the maximum strain and on the number of cycles is detailed (paragraph 3.2), then the main assumptions made to evaluate $E_{fatigue,diss/cycle}$ (paragraph 3.3) is presented and finally, the identification of the Critical Dissipated Energy is achieved in paragraph 3.4. Finally a validation of our method is proposed by comparing the initiation curve built from our approach to the experimental fatigue results.

3.2. Defect volumic density

X-ray computed micro-tomography was used to investigate the fatigue damage occurring in a polychloroprene rubber [1]. This non destructive technique allowed us to study the evolution of the defect population along the fatigue cycles and its dependency on the maximum local strain. This study revealed that the defect volumic density depends both on the number of cycles and on the maximum local strain. It also showed that the defect density was evolving quickly during the first step of the fatigue test (less than 10%) and was then evolving very slowly. The value obtained after a few thousands cycle is therefore representative of the initiation value. Moreover, the evolution of the defect volumic density with respect to the maximum strain was measured. This curve is plotted on figure 13 and was obtained from several samples and for several fatigue test durations. We

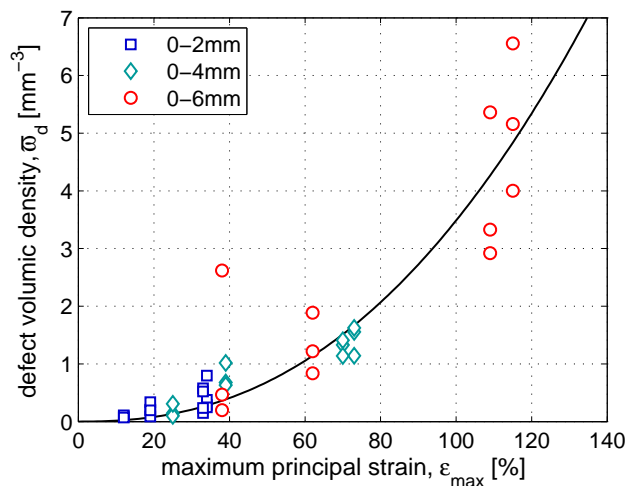


Figure 13: Evolution of the defect population density with respect to the maximum principal strain. The legend values correspond to the macroscopic displacement applied to the specimen.

also checked that the average radius of the defects was not evolving much along the fatigue test and was not dependent on the maximum strain. The defect volumic density is used here to be more precise but as the studied volume is the same for all the samples, it can also be seen as the number of defects. We therefore know the dependency of the defect density on the maximum strain but we still do not know how the material dissipates energy.

3.3. Evaluation of the energy dissipated by a defect population

Once the defect population and its evolution with respect to the maximum local strain are described, a first way to evaluate $E_{fatigue,diss/cycle}$ would be to write that :

$$E_{fatigue,diss/cycle} = \sum_{defects} E_{diss/cycle}^d \quad (2)$$

with $E_{diss/cycle}^d$ being the dissipated energy by each defect. The next step combines Finite Element simulations [28, 33] and homogenization techniques [34]. This is maybe the closest approach from the microscopic mechanisms but it is still meeting very big difficulties. The first problem comes from the assumed equivalence between a given population of defects exhibiting different sizes and shapes and a homogeneous population of an equivalent defect. Then, the evaluation of the energy dissipated by a given defect meets the complexity of elastomeric materials (shape of inclusions, matrix visco-hyper-elasticity, low compressible behaviour, difficulty to identify the interphase behaviour, necessity to take the inclusion interactions into account, ...). At last, the dissipative sources related to a defect in an elastomeric matrix are still not well identified (growth of the cavity, matrix inelasticity, friction at the interface ...) and are therefore difficult to evaluate. Here, we have chosen a much more phenomenological approach: we chose to relate the total dissipated energy (evaluated from the stabilized rise of temperature) to the energy dissipated by the defect population.

The first hypothesis assumes that the ratio between the total dissipated energy and the one related to the fatigue mechanisms (whatever the kind of dissipation it leads to) is linearly dependant on the defect density. It would then come:

$$E_{fatigue,diss/cycle} = A \cdot \varpi_d \cdot V \cdot E_{diss/cycle} \quad (3)$$

With A being a constant, ϖ_d the defect volumic density in the central zone of the sample, V the considered volume and $E_{diss/cycle}$ the total dissipated energy during one fatigue cycle in that volume. The second hypothesis is that the total dissipated energy is evaluated from the temperature rise only. This strong assumption is supported by the very low thermal conductivity of the material and because we consider here only the rise of temperature linked to the dissipation, with no thermoelastic couplings (see paragraph 1.3.1). This point will of course be further investigated but this assumption is taken as a first rough evaluation. We could consequently write that:

$$E_{diss/cycle} = B \cdot \Theta_{nd} \quad (4)$$

With B a constant parameter and Θ_{nd} the stabilized minimum rise of temperature in the central zone of the sample, which is dependant on the maximum imposed deformation. This global evaluation is also required because:

- the rise of temperature, measured at the skin, is an average value of the dissipation sources that are located in the volume underneath;
- the defect volumic density is also defined as an average value for a given volume.

From equations 1, 3 and 4, it would then come:

$$\text{CDE} = N_i \cdot A \cdot \varpi_d \cdot V \cdot B \cdot \Theta_{nd} \quad (5)$$

Which can also be written as:

$$N_i \cdot \varpi_d \cdot \Theta_{nd} = c^{ste} \quad (6)$$

for a given volume.

3.4. Experimental validation of our approach

In the following we will use the figure 13, 14 and 15 in order to evaluate the numerical values of the terms in equation 6. The initiation lifetime is taken from the Wöhler curve, the defect volumic density is obtained from the curve fitted on the X-ray tomography measurements and the rise of temperature is obtained from the heat-build up curve. The first step is to identify the value of the constant of equation 6, that is given in table 2. In

ε_{max}	N_i	ϖ_d	Θ_{nd}	$N_i \cdot \varpi_d \cdot \theta_{nd}$
30%	10^6 cycles	0.2 mm^{-3}	2.2°C	440000
70%	$3.5 \cdot 10^4$ cycles	1.5 mm^{-3}	8.2°C	430500
110%	$6.5 \cdot 10^3$ cycles	4.5 mm^{-3}	15.2°C	444600

Table 2: Evaluation of the constant (equation 6)

order to validate the approach, we then evaluate the product of equation 6 for several maximum local strains. It can be observed from table 2 that the values obtained are very similar. The second step of validation was to build an initiation curve from equation 6, using one of the constant evaluated (for example 440000, obtained for a 2 mm displacement) and power laws fitted on

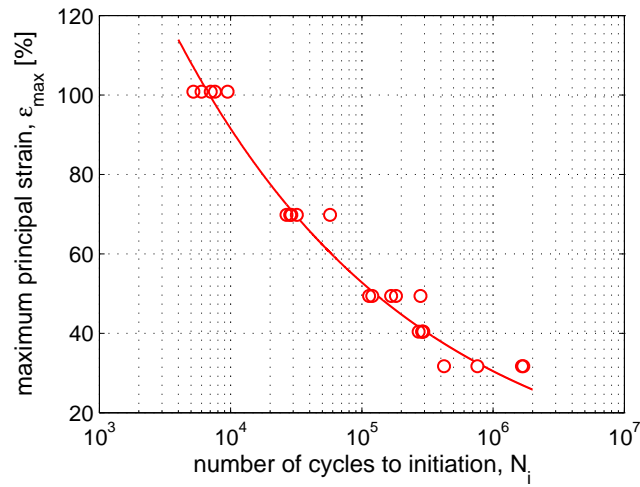


Figure 14: Wöhler curve of the studied polychloroprene rubber.

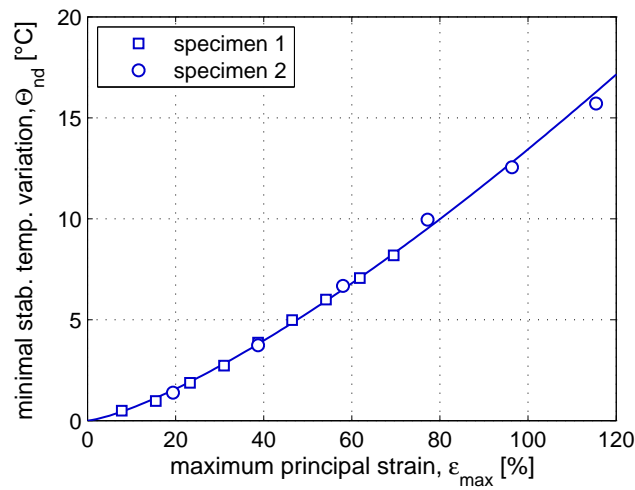


Figure 15: Heat build-up curve of the studied polychloroprene rubber.

the curves of figure 13 (defect volumic density) and 15 (stabilized minimum temperature rise). The curve obtained is plotted on figure 16 and exhibits a very good correlation with the other experimental points. As the value obtained from equation 6 was varying a little from a condition to another, we also plot the same curve, obtained with a variation of 15% from the value of the constant used to build the curve. It illustrates that the variations observed in table 2 lead to very few differences of the reconstructed initiation

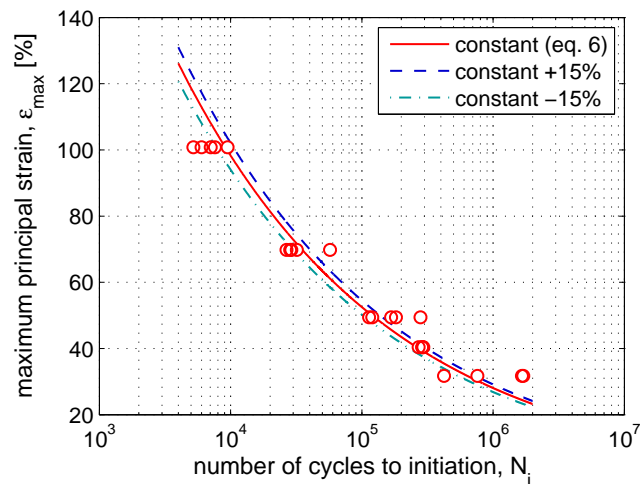


Figure 16: Prediction of the Wöhler curve using the proposed approach.

lifetime curve.

Despite the very strong hypotheses used here and that need to be further investigated, this approach leads to convincing results and seems therefore very promising because it could shorten very much the determination of the fatigue properties of an elastomeric material. With about 6 samples in order to propose a reliable fit of the evolution of the defect population along the maximum strain (5 submitted to an interrupted heat build-up protocol and then analysed by X-ray tomography, 1 that is pushed until the initiation in order to have a value for the energy constant) and within 3 days (one day for mechanical testing and 2 for X-ray measurements and analysis) it could be possible to evaluate the full initiation lifetime curve. The dispersion observed for fatigue tests might also be deduced from the dispersion on the defect density, as the rise of temperature is very repeatable. Nevertheless, the proposed approach is of course to be validated on several materials, which is currently undertaken.

Conclusions

In this study we focused on the development of a heat build-up test, which relates the maximum principal strain to the temperature rise. A very first step was to propose an accurate measurement protocol suitable for large displacements and that could discriminate the temperature rise induced by cumulative dissipation from the thermo-elastic contribution. More than fif-

teen industrial materials were tested in order to experiment the ability of that kind of test to be representative of the fatigue resistance of elastomers. These tests provided promising results but a quick analysis is still made delicate by the highly viscous nature of these materials . In order to propose a physically based evaluation of the dissipated energy related to the fatigue defects, we used here the results from another paper [1]. The defect volumic density was used to evaluate the ratio of the total dissipated energy, deduced from the heat build-up measurements, that could be related to the damage. An energy based fatigue criterion is then proposed and validated for a polychloroprene rubber. The correlation between the fatigue results obtained from a classical Wöhler curve and those from the proposed approach is excellent and clearly calls further developments and validations on other materials. This study also illustrated that the heat build-up test seems to be an appropriate tool to identify the parameters of constitutive models including dissipation, as both mechanical and thermal responses are analysed. It also proved how valuable micro-tomography measurements can be in order to understand what happens during the heat build-up tests and to feed the mechanical models with damage kinetics.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Brittany region for its financial support and all the actors of the FEMEM project. A special thank to P. Laguillaumie for his careful reading.

References

- [1] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, P. Charrier, Evaluation of the fatigue defect population in an elastomer using X-ray computed micro-tomography, *Journal of Polymer Engineering and Science* Submitted (October 2009).
- [2] C. Doudard, S. Calloch, P. Cugy, A. Galtier, F. Hild, A probabilistic two-scale model for high-cycle fatigue life predictions, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* 28 (2005) 279–288.
- [3] M. Luong, Infrared thermography of fatigue in metals, *SPIE* 1682 (1992) 222–233.
- [4] J. Joule, On some thermodynamics properties of solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859) 91–131.
- [5] R. Anthony, R. Caston, E. Guth, Equations of state for natural and synthetic rubber-like materials. I. Unaccelerated natural soft rubber, *The Journal of Physical Chemistry* 46 (1942) 826–840.
- [6] L. Treloar, *The physics of rubber elasticity* (third edition), Oxford (UK) : Oxford University Press, 1975.

- [7] S. Cadwell, R. Merrill, C. Sloman, F. Yost, Dynamic fatigue life of rubber, *Industrial and Engineering Chemistry* 12 (1940) 19–23.
- [8] B. Roberts, J. Benzies, The relationship between uniaxial and equibiaxial fatigue in gum and carbon black filled vulcanizates, *Proceedings of Rubbercon'77* (1977) 2.1–2.13.
- [9] E. Ostoja Kuczynski, Comportement en fatigue des élastomères : application aux structures antivibratoires pour l'automobile, Ph.D. thesis, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2005.
- [10] E. Ostoja Kuczynski, P. Charrier, E. Verron, L. Gornet, G. Marckmann, Crack initiation in filled natural rubber: experimental database and macroscopic observations, in: *Constitutive Model for Rubber III*, London (UK), 3–10, 2003.
- [11] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, A review on the Mullins effect, *European Polymer Journal* 45 (2009) 601–612.
- [12] J. Marchal, Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contraintes : effet sur les chaînes amorphes, Ph.D. thesis, Université de Paris XI Orsay, 2006.
- [13] J. Bergström, M. Boyce, Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46 (1998) 931–954.
- [14] C. Miehe, J. Keck, Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48 (2000) 323–365.
- [15] J. Grandcoin, Contribution à la modélisation du comportement dissipatif des élastomères chargés : d'une modélisation micro-physiquement motivée vers la caractérisation de la fatigue, Ph.D. thesis, Université d'Aix-Marseille II, 2008.
- [16] W. Mars, A. Fatemi, A literature survey on fatigue analysis approaches for rubbers, *International Journal of Fatigue* 24 (2002) 949–961.
- [17] C. Lu, Etude du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des élastomères en fatigue et en fissuration par fatigue, Ph.D. thesis, CNAM, 1991.
- [18] F. Abraham, T. Alshuth, S. Jerrams, The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers, *Materials & Design* 26 (2005) 239–245.
- [19] N. Saintier, G. Cailletaud, R. Piques, Multiaxial fatigue life prediction for a natural rubber, *International Journal of Fatigue* 28 (2006) 530–539.
- [20] F. Lacroix, S. Méo, G. Berton, F. Chalon, A. Tougui, N. Ranganathan, A local criterion for fatigue crack initiation on chloroprene rubber : approach in dissipation, in: *ECCMR IV*, Stockholm (Sweden), 77–82, 2005.
- [21] F. Ellyin, K. Golos, Multiaxial fatigue damage criterion, *Journal of Engineering Materials and Technology* 110 (1988) 63–68.
- [22] G. Fargione, A. Geraci, G. La Rosa, A. Risitano, Rapid determination of the fatigue curve by the thermographic method, *International Journal of Fatigue* 24 (2002) 11–19.
- [23] E. Charkaluk, A. Bigonnet, A. Constantinescu, K. Dang Van, Fatigue design of structures under thermomechanical loadings, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures* 25 (12) (2002) 1199–1206.
- [24] I. Papadopoulos, Fatigue polycyclique des métaux: une nouvelle approche, Ph.D.

-
- thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1987.
- [25] J. Lemaitre, J. Chaboche, Aspect phénoménologique de la rupture par endommagement, *Journal de Mécanique Appliquée* 2 (3) (1978) 317–365.
 - [26] W. Mars, Multiaxial fatigue of rubber, Ph.D. thesis, University of Toledo, 2001.
 - [27] J. Busfield, A. Thomas, M. Ngah, Application of fracture mechanics for the fatigue life prediction of carbon black filled elastomers, in: *Constitutive Model for Rubber*, Rotterdam (The Netherlands), 249–256, 1999.
 - [28] N. Saintier, Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d’endommagement et critère local d’amorçage de fissure, Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
 - [29] J. Le Cam, B. Huneau, E. Verron, L. Gornet, Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled rubber, *Macromolecules* 37 (2004) 5011–5017.
 - [30] J. Le Cam, E. Verron, B. Huneau, L. Gornet, Micro-mechanism of fatigue crack growth: comparison between carbon black filled NR SBR, in: *Constitutive model for rubber IV*, Stockholm (Sweden), 115–120, 2005.
 - [31] N. Saintier, G. Cailletaud, R. Piques, Crack initiation and propagation under multi-axial fatigue in a natural rubber, *International Journal of Fatigue* 28 (2006) 61–72.
 - [32] K. Le Gorgu Jago, Fatigue life of rubber components: 3D damage evolution from X-ray computed microtomography, in: *Constitutive Model for Rubber V*, Paris (France), 173–177, 2007.
 - [33] Y. Fukahori, W. Seki, Stress analysis of elastomeric materials at large extensions using the finite elements methods. II: Stress and strain distribution around rigid spherical particles, *Journal of Materials Science* 28 (1993) 4471–4482.
 - [34] B. Omnès, S. Thuillier, P. Pilvin, G. Gillet, Non-linear mechanical behavior of carbon black reinforced elastomers: experiments and multiscale modelling, *Plastics, Rubber and Composites* 37 (2008) 251–258.

A. Compound specifications

Reference	Polymer	Fillers	Vulc. System	Parts
A	NR	0	Conv.	research only
B	NR	CB (22 phr)	Conv.	PTMS
C	NR	CB (21 phr)	S-EV	PTMS
D	NR	CB (28 phr)	EV	PTMS
E	NR	CB (39 phr)	EV	PTMS
F	NR	CB (55 phr) Si (12 phr)	EV-S-EV	PTMS
G	NR	CB (43 phr)	Conv.	PTMS
H	CR	CB (3 phr) Si (23 phr)	Conv.	Offshore
I	NR	CB (56 phr)	S-EV-Conv.	PSS
J	NR	CB (50 phr)	S-EV-Conv.	PSS
K	NR	CB (25 phr)	S-EV-Conv.	PSS
L	NR	CB (55 phr)	S-EV-Conv.	PSS
M	NR	CB (50 phr)	S-EV-Conv.	PSS
N	NR	CB (55 phr) Si (12 phr)	EV-S-EV	PTMS

Table 3: Compound specifications. NR (Natural Rubber), CR (Polychloroprene Rubber), CB (Carbon Black), Si (Silica), Conv. (Conventional), S-EV (Semi-efficient), EV (Efficient), PTMS (Power Train Mounting System), PSS (Power Strut System).

Article sur la description des populations de défauts

Dans cette annexe, nous présentons un article publié par Le Saux et al. (2010a) dans le journal Polymer Engineering & Science. Celui-ci traite de la description des populations sous sollicitations cycliques que nous avons évoquées dans le paragraphe 3.3 du chapitre 3. L'article a été accepté en Août 2010 et est donné sous la forme d'un preprint.

Evaluation of the fatigue defect population in an elastomer using X-ray computed micro-tomography

V. Le Saux^a, Y. Marco^{*,a}, S. Calloch^a, P. Charrier^b

^a*Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes (EA 4325), ENSIETA/Université de Brest/ENIB, 2 rue F. Verny 29806 Brest Cedex 9, France*

^b*Trelleborg Modyn, Z.I. Nantes Carquefou BP 419, 44474 Carquefou Cedex, France*

Abstract

As elastomeric materials are heterogeneous by nature, their fatigue behavior is strongly driven by the initiation and the growth of cavities. In this study X-ray micro-tomography is used to describe the fatigue mechanisms at a micro-scale. This non destructive method has already been widely applied to elastomeric materials to control the fillers size and dispersion or to analyze the cavitation induced under high hydrostatic pressure fatigue loading, for example. Here, this technique is used with a good resolution to analyse the evolution of the defects population during a fatigue campaign on hourglass shaped axisymmetric specimens. The initiation and propagation mechanisms are clearly shown on 3D observations, and the influences of the maximum principal strain and of the number of cycles on several parameters (size repartition, porosity, defect volumic density) are investigated. A scenario for the fatigue damage evolution is proposed and some fatigue initiation criteria are finally discussed, using the results obtained at the microscopic scale.

Key words: fatigue analysis, microstructure, X-ray, elastomers

Introduction

Rubber-like materials are extensively used in many industrial fields, imposing their ability to undergo large deformations, their resistance to aggressive environments, and their damping behaviour often coupled with a

*Corresponding author. Tel.: 33 (0)2 98 34 89 11; Fax: 33 (0)2 98 34 87 30
Email address: Yann.Marco@ensieta.fr (Y. Marco)

good fatigue resistance. This latter property is still not well understood for several reasons: the deformations encountered are extremely large, the material is obtained from a recipe mixing several components, its properties depend on the curing and injection parameters and the phenomena involved couple mechanical, thermal and chemical effects, etc. [1, 2]. In this paper, the influence of the mechanical parameters on the fatigue resistance is investigated, with as less as possible coupled effects like ageing or crystallization. Coming from the heterogeneous nature of elastomeric materials (fillers, oxides, additives helping the processing, natural inclusions, etc.) the fatigue properties are strongly dependant on the existing flaws, that can be considered as the main damage initiation locations [3, 4]. The roles of these flaws are usually studied by SEM analysis [5–7], which provides interesting data but can hardly be representative of the global damage [8]. In this study, we will use X-ray micro-tomography (X-ray CT). X-ray CT is a method used for a long time in the medical field and which has been increasingly utilized in recent years in the field of materials science. This non-destructive observation technique enables to study 3D imaging of material microstructures [9–11] as well as pores distribution [12, 13]. The technique has also proven to be a useful tool in assessing the micromechanisms of fatigue crack growth [14] and damage evolution [15]. Dealing with elastomeric materials, a few studies already exists either focused on the observation of inclusions dispersion or on the study of the damage evolution. Remarkable works were done on the latter point during the last years, proving how useful this technique could be to study cavitations at a mesoscopic scale for high hydrostatic fatigue conditions [2] or to detect local changes of physical and chemical properties by measuring X-ray attenuation [16–20]. Unfortunately, the quite low resolution (about $200\ \mu\text{m}$) of the medical scanner usually used prevented the detection of small defects (about $40\ \mu\text{m}$) that are associated to the fatigue initiation [3, 21–23]. One of the most interesting article on the use of X-ray CT to follow the damage evolution has been published recently [8] and provides very useful information on the fatigue mechanisms with a higher resolution (detection of defects with a diameter of about $15\ \mu\text{m}$). Nevertheless, quantitative data describing the dependency of the defect population on the fatigue parameters are still missing, which limit the proposal and validation of models trying to describe the initiation and the growth of fatigue cavities. The purpose of this paper is therefore to use computed X-ray micro-tomography with a high enough resolution (detection of defects with a radius of about $13\ \mu\text{m}$) to describe in a 3D manner

the fatigue mechanisms and to propose a description of the evolution of the defect population in a polychloroprene rubber submitted to fatigue loading. This technique is used here to analyse hourglass shaped samples previously submitted to several fatigue loading conditions. The initiation and propagation mechanisms are investigated. Then, the influences of the maximum local strain and of the number of cycles on representative parameters (cavities distribution, average volume, porosity, volumic number of defects) are studied and a scenario is proposed for the damage evolution. Based on these results, an evaluation of some basic fatigue criteria is proposed.

1. Materials and testing

1.1. Materials and specimen

The material used here is a polychloroprene rubber (CR) formulated with silica and a low percentage of carbon black. The main idea was to use a material with a not too high fatigue durability in order to reduce the tests duration and with a low carbon black ratio in order to make the X-ray tomography analysis easier (the density of the carbon blacks is nearly the same as the elastomeric matrix). Table 1 gives a few elements on the considered material. Hourglass shaped specimens were manufactured from

density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	shore (A) hardness	UTS (MPa)	Strain at break (%)
1.4	68	17.4	670

Table 1: Room temperature properties

a single batch in order to ensure the reliability of mixing and moulding conditions. The geometry of the specimen is given on figure 1. This kind of specimen (called AE2 in the following) was chosen for three main reasons: it is classically used to obtain Wöhler curves; the initiation and break zone is well mastered and is located in the thinner section; its complex geometry leads to different strain and stress states along its axis, even under uniaxial tensile tests, and will make the X-ray CT analysis richer.

1.2. Micro-tomography measurements and analysis

The goal here was clearly not to achieve nano-tomography measurements, as may be found elsewhere [24], using a synchrotron beam, but to study the fatigue phenomena in larger samples. The device used here is powerful but more industrial for two reasons: synchrotron devices are not

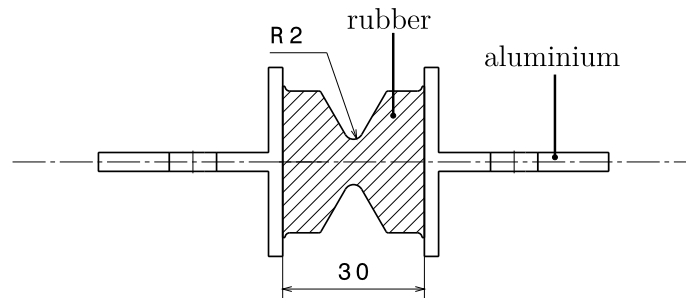


Figure 1: AE2 specimen

very accessible (limited beam time) and the analyzed volumes are very limited, which involves to cut the specimens. Thus, we used a X-ray CT device whose resolution is high enough compared to the defect sizes classically measured by SEM measurements (range from 10 to 400 μm). The experimental settings of the Phoenix device used (v|tome|x L 240) are given in table 2. The samples were placed at a distance of 828 mm from a Perkin-Elmer CCD

X-ray tube voltage	180 kV
current	116 μA
scan time	≈ 30 min
rotation	360° by step of 0.45°
resolution	1 px = 21 μm

Table 2: X-Ray micro-tomography experimental settings

detector with a 1024×1024 pixel array. Eight thousands radiographs were taken at regular increments over a 360° rotation, the exposure time was 400 ms/image and for each radiography, the first image was excluded in order to avoid the detector remanence, and 4 images were then averaged. The spatial resolution of the technique, *i.e.* the volume of the smallest element (isotropic voxel) in the reconstructed 3D images was $9.2 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3$. The volume of material investigated for each sample was around 2700mm^3 . A dedicated commercial software (myVGL 2.0) performing 3D image analysis was then used to study the inclusions and the defects population of the samples. The grey level images obtained after reconstruction were thresholded in order to separate the pores from the rest of the material. The resulting binary images were automatically analysed and the concentration in the studied volume as well as individual parameters such as volume, surface, aspect ratios, axis of inertia were computed. A special care was taken

to reduce measurement artifacts. The minimal size detected for defects was adjusted to 4 voxels (*i.e.* an equivalent radius of $13\ \mu\text{m}$) to ensure an effective detection. All the specimens were slightly stretched (relative displacement of 2 mm of the inserts) in order to open the cavities and to make them easier to detect. This stretching was carefully achieved just before the measurement in order to prevent the opening of the cavities under static conditions during the time left between the mechanical test and the X-ray CT observation.

It is important to notice that, in this study, no samples were submitted again to fatigue loading after the X-ray CT measurements. This choice implies that no specific defects can be followed as the number of cycles increases, but makes sure that the exposition to X-ray is not influencing the material behaviour (chains scission and crosslinking) and to therefore take into account the intrinsic dispersion.

1.3. Fatigue campaign

Fatigue tests were achieved at room temperature, on an INSTRON 1342 hydraulic machine, equipped with hydraulic grips. The frequency of the tests was 2 Hz in order to limit the heat build-up effect and the experiments were displacement controlled. The temperature of the specimens were measured by an infrared camera and the maximum rise of temperature encountered was 15°C . This value, coupled with a low number of cycles should limit any coupled thermal or chemical effect during the test. The load ratio was fixed to $R=0$ in order to limit the low crystallization effect that may be encountered for polychloroprene rubber [2].

First, several fatigue tests were conducted to build a Wöhler curve with AE2 specimens, with the formerly detailed settings. Five specimens were tested at five strain levels. During the tests, the stiffness and the specimen temperature were recorded and a classical criterion on the stiffness loss rate [25] was used to detect the initiation. The Wöhler curve obtained is given on figure 2. Then, 3 macroscopic maximum displacements ($X = 2, 4$ and $6\ \text{mm}$) were chosen, associated with the respective numbers of cycles that lead to initiation (referenced Ni in the following). For each of these displacements, at least 5 interrupted tests were achieved (some of them were made twice). The tests were stopped after 5 cycles and after 10, 25, 50, 100% of Ni (obtained from the Wöhler curve). Figure 3 illustrates this fatigue campaign.

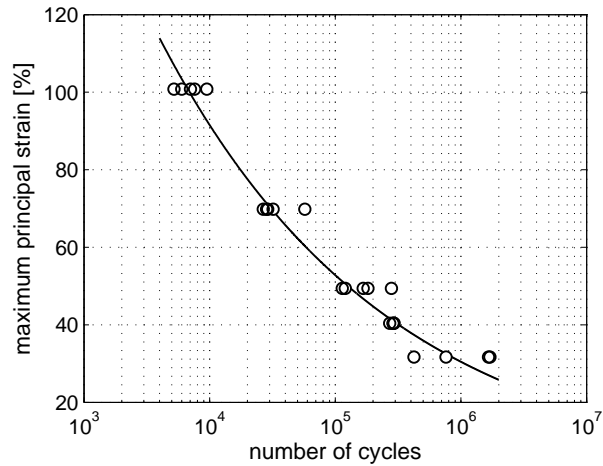


Figure 2: Wöhler curve of the studied materials.

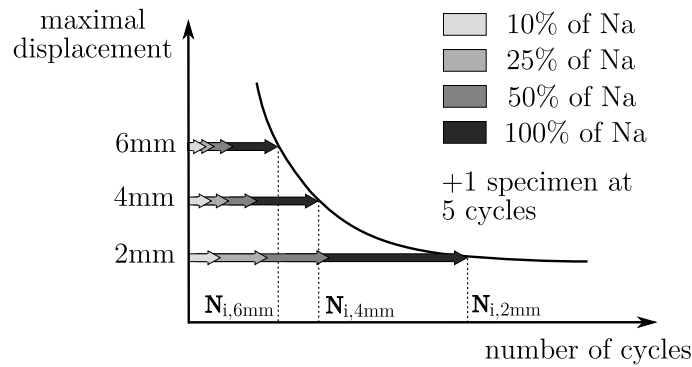


Figure 3: Interrupted fatigue tests.

2. Results

2.1. Illustration of initiation and propagation mechanisms for fatigue loading

2.1.1. Initiation mechanisms

Figure 4 shows a typical result obtained by X-ray CT on a sample with no clear cracks but exhibiting a large number of cavities. In this paragraph, the defects created for samples at early stages of degradation (5 cycles or 10% of Ni) are specifically studied in order to evaluate the initiation mechanisms. Cavities were found to initiate from flaws of the material, either inclusions or agglomerates, which is a classical result for fatigue. The most often encountered inclusions and agglomerates in the studied material

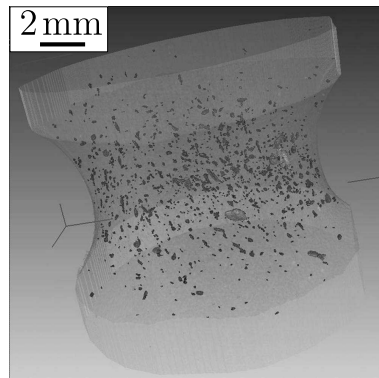


Figure 4: Example of cavities mapping obtained with computed X-ray micro-tomography.

are composed of ZnO (white spots, density = 5.6 g/cm^3), SiO₂ (gray agglomerates, density = 2.2 g/cm^3) and carbon black based ones (dark spots, density = 1.9 g/cm^3). The observations lead to identify the main damage processes.

The most often encountered mechanism is related to voids creation between two or more close flaws oriented along the tensile direction. These voids occurred whatever the nature of the involved particles (ZnO, SiO₂ and carbon black), as illustrated on figure 5. In a few cases, one can ask if the

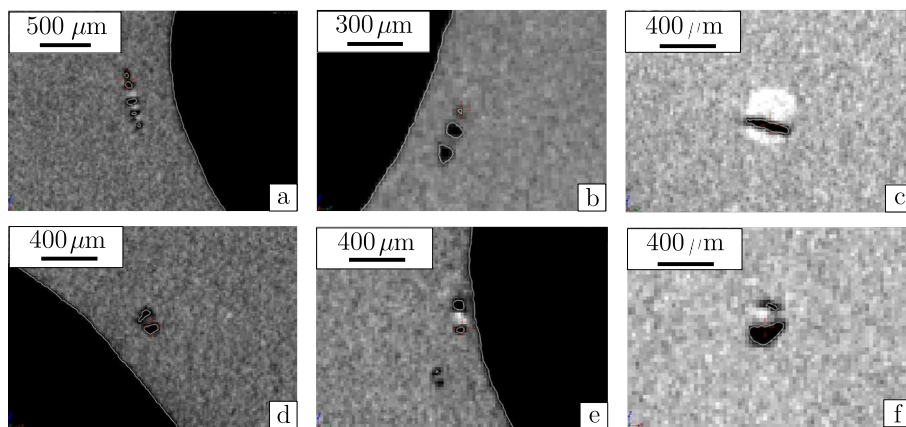


Figure 5: Creation of voids between close flaws (a, b, c) or in the polar zones of inclusion (d, e, f).

voids are created, not from the cavitation mechanism but from the break of the agglomerates. Voids also very clearly appear in the polar zones of inclu-

sions (Fig. 5), especially in the case of isolated inclusions. Some voids are also observed without any clear agglomerates or inclusions in their neighbourhood. This could either be explained by flaws with a radius smaller than $13\ \mu\text{m}$ that are not detected due to the resolution of the Phoenix device or from carbon black agglomerates that are always difficult to point out clearly because they have nearly the same density as the matrix. Some authors also propose that these voids could be generated by over-cured zones of the elastomeric matrix [26] resulting in a local higher modulus and a local inclusion-like behaviour. The global overview accessible by X-ray CT exhibits that no preferential zones (for example a ring near the surface sample or specific location due to the location of the injection pin point) are to be seen and that no clear influence of the process can be involved (except for the presence of agglomerates that can hardly be avoided by any type of mixing process). This last point will be further investigated as the injection point location, the flow history and the mould parting zone are likely to influence the inclusions spatial repartition.

The present observations meet the conclusions obtained from SEM measurements [4, 26]. Depending on the strength of the link between the inclusion and the matrix [27], the voids will be created at the interface (decohesion) or in the matrix (cavitation). It also shows that the probability to observe cavitation between close particles, well aligned with the solicitation axis, is higher than around large size inclusions. This is confirming a recent study achieved on carbon black filled NR [8] using the same technique. This observation underlines that fatigue damage modelling by the mean of finite elements has to consider several inclusions to be representative [28] (not talking about shape or gradient effects). It is interesting to note that the sizes of these big defects, early created, are well correlated to the size of the initiation defects evaluated using inverse approaches based on fracture mechanics [21–23].

2.1.2. Propagation mechanisms

In paragraph 2.2, a specific study of the defects population, dealing with its evolution along the number of cycles, will be presented. The birth and growth of cavities will therefore not be detailed here but rather the already created cracks that were observed in several samples, either stopped right after the initiation or a little bit later. As underlined in paragraph 1.2, a single crack is not followed for several fatigue cycles as the X-ray CT measurements were always achieved on different samples. Figure 6 is consequently showing several radial spatial slices of the same cracks and not

the evolution of some cracks along time.

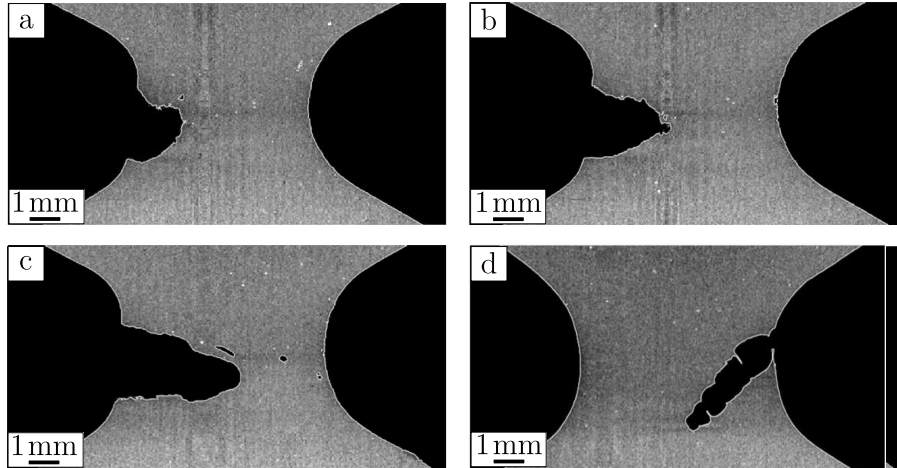


Figure 6: Propagation of the crack at right angle to the tensile direction (a-b-c) or along a different direction (d).

Still, the pictures presented on figure 6 are very interesting and help to understand what the main propagation mechanism looks like. The observations made on the different samples correlate well with what has been explained in the literature based on SEM observations. The cracks start usually from a single defect that is big enough or from the coalescence of several small cavities, with preferential location near the specimen surface. Once started, the crack propagates usually at right angle to the tensile direction. The crack then meets formerly created cavities that are disturbing the crack tip orientation, even if the main propagation direction is kept unchanged. A notable exception is illustrated on figure 6d and shows that the existing cavities may guide the propagation along a different direction for fatigue tests imposing a low displacement. The rough surface usually observed by SEM observations is clearly explained here by the progressive opening of preexisting cavities, following a mechanism already proposed by Gent and Pulford [29]. Moreover, some ligaments remaining on the border of the cracks are also observed, coming from the cavities geometry and that may be explained by locally induced crystallization [7]. One important point is that we have not observed any specific porosity at the crack tip. It therefore seems that the crack is just helping the existing cavities to open until they break and that the crack does not create any new defects, as it was proposed by Tsunoda *et al.* [30]. Nevertheless, this observation

is limited by the fact we are comparing several samples and could also be induced by the size of the smallest defect we can detect. No conical shaped cracks were observed in our samples, as related recently for filled NR and non relaxing loading conditions [8] and explained as a consequence of strain induced crystallization. This observation seems coherent with the fact that CR is less able to crystallize than NR and a null displacement ratio was imposed in order to avoid any cumulated crystallization.

2.2. Dependency of the features of the cavities population on the maximum local strain and on the number of cycles

The goal is here to relate the X-ray CT measurements to a local state of stress and strain. The material was therefore tested by the mean of standard tensile, compression and pure shear tests. The experimental data were used to identify a constitutive law and to achieve finite elements simulation of the AE2 samples, computed for the displacements imposed during the fatigue campaign. The parameters of the Mooney-Rivlin law used here were $C_1 = 0.34$, $C_2 = 0.058$ and $D = 0.000761$. As expected, the evolution of mechanical values for such sample geometry, usually used for tension-torsion testing, is complex. The best approach would therefore be to relate the observed defects to several specific zones of the measured specimen and exhibiting a nearly constant mechanical value (either strain, stress, elastic or dissipated energy for example). Still, this task requires both some numerical development and experimental validation and is scheduled as a middle term perspective. As a first evaluation, the maximum local deformation encountered in several volumes of interest will be used in the following. The choice of the maximum local strain was guided by the fact it is a classic initiation criterion [31, 32] and because the tests were displacement controlled. The use of a maximum stress criterion would lead to the same ratio between the core and the skin (about 3). The maximum value was chosen as it seemed to be the more representative of initiation, which was in most of the cases detected on the skin of the specimens. The volumes considered are defined as several slices (that will be referenced as S_i in the following, see figure 7).

Except for the central slice, the data of the defect populations used in the following are the average of the values measured on symmetrical slices (S_2 and S_2' for example). This protocol was chosen for its simplicity and because the defect populations seemed to show no clear dependency on the radial position (as illustrated by the figure 4 for example).

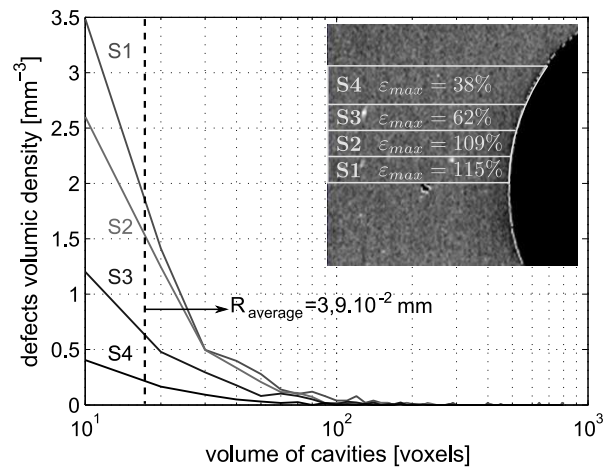


Figure 7: Comparison of the defect volumic density population of the four studied slices (referenced S1 to S4).

2.2.1. Defect population description

The obtained data are very rich and will obviously call further analysis (repartition of the defects depending on the distance to the skin, evaluation of the process influence, variation of the aspect ratio of the critical defects, etc.). In this paper, we aim at giving a first analysis based on classical features. For each samples, a statistical study was led on the defect populations. As the slices considered are not of the same volume, the volumic density of defects, *i.e.* the number of defects divided by the analyzed volume, is followed rather than the number of defects. Figure 7 shows an example of the results obtained for a sample submitted to fatigue loading (0-6 mm displacement under 2 Hz during 650 cycles, *i.e.* 10% of Ni). This description of the defect populations is useful to quickly evaluate their shape but makes the comparison between several samples difficult. This is the reason why, for each slice of each sample, we will focus on 4 parameters : the average radius of a sphere, which volume is calculated as the average volume of the defects population; the defect volumic density, *i.e.* the number of defects in a slice, divided by the volume of the slice; the porosity, calculated as the ratio between the sum of the cavity volume in a slice and the volume of the slice; the maximum size of a defect (given in mm^3) encountered in the slice. What should also be pointed out is that all the samples were obtained from the same batch. They therefore should exhibit the same initial average population of inclusions and agglomerates. Moreover, as the

samples were stretched up to the same displacement during the X-ray CT, this is not disturbing the evaluation of the defect sizes. In some cases, the samples presented some clear cracks. The defects features were then evaluated from (and rated to) the remaining not cracked volume. The critical zone is therefore ignored but this still gives a good evaluation of the defects encountered in the sample. The choice of the local maximum strain is there again enforced as it depends much less on the remaining tested section than stress, as the tests were displacement controlled.

2.2.2. Population features dependency on elongation and number of cycles

The size of the paper prevented from including the data tables (which can be supplied by the corresponding author), and in the following the analysis will be based on the charts from figures 8, 9 and 10. Figure 8 is

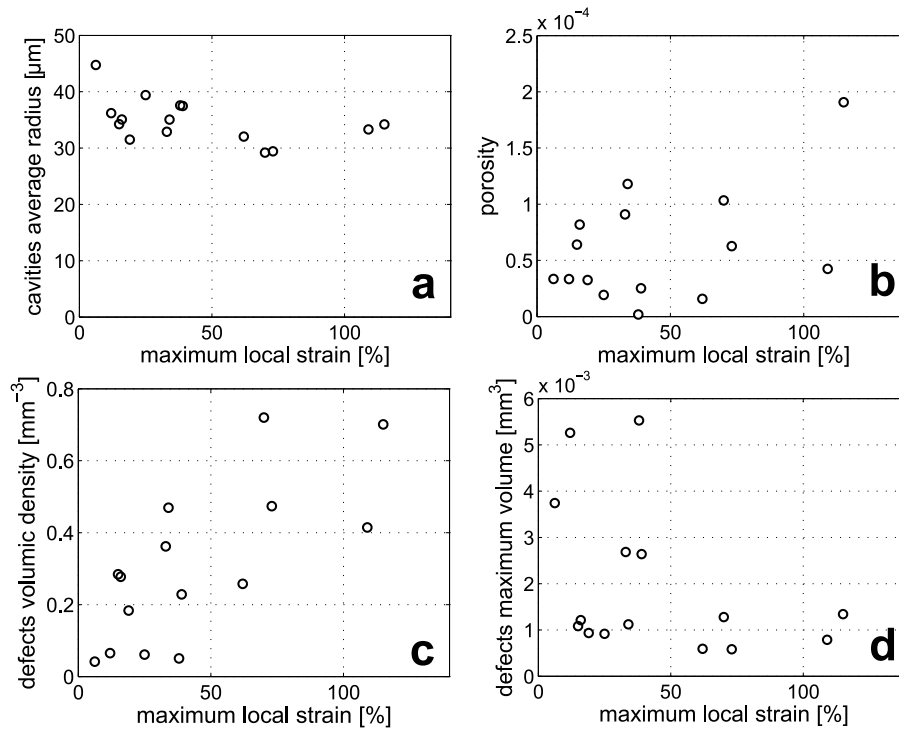


Figure 8: Evolution of the average radius of the cavities (a), the porosity (b), the defect volumic density (c) and the defect maximum volume (d) as a function of the local maximum principal strain for specimen submitted to only 5 cycles.

dedicated to the tests that lasted 5 cycles (for 0-1, 0-2, 0-3, 0-4 mm ranges of displacement) and gives the evolution of the four parameters with respect

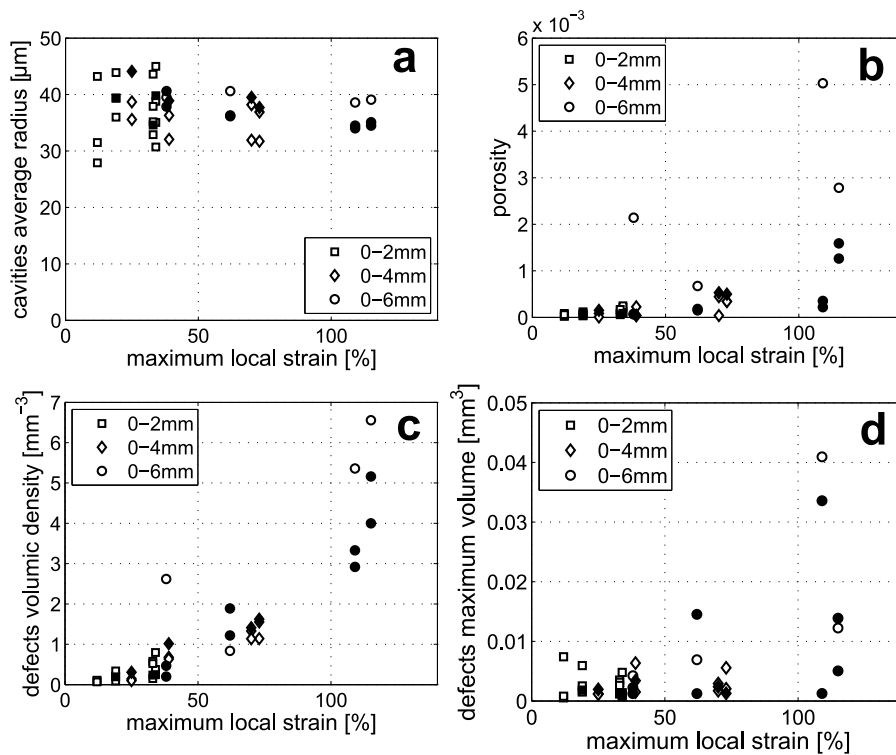


Figure 9: Evolution of the average radius of the cavities (a), the porosity (b), the defect volumic density (c) and the defect maximum volume (d) as a function of the local maximum principal strain for specimen submitted to various numbers of cycles. Filled symbols correspond to cracked samples.

to the maximum local strain. Figure 9 presents the same curves but for all the other specimens (number of cycles > 5), whatever the number of cycles imposed. Finally, Figure 10 presents the evolution of the four parameters with respect to the number of cycles, for all the tested samples, for the central slice S1 only, in order to be readable. If one first considers the defect volumic density, one can observe that it is strongly dependent on the maximum local strain, for a low number of cycles (figure 8c) as well as for high number of cycles (figure 9c). It is worth noting that on figure 9c, all the slices for all the tested samples are put together, showing a very good agreement for a same local maximum strain. It also evolves along the fatigue cycles but after a fast evolution period, it seems to saturate and to grow at a lower rate, for all the imposed displacements (figure 10c). A logarithmic scale is used here to be able to compare all the results but this observation is even clearer for non-logarithmic scaled plots and is confirmed on the other

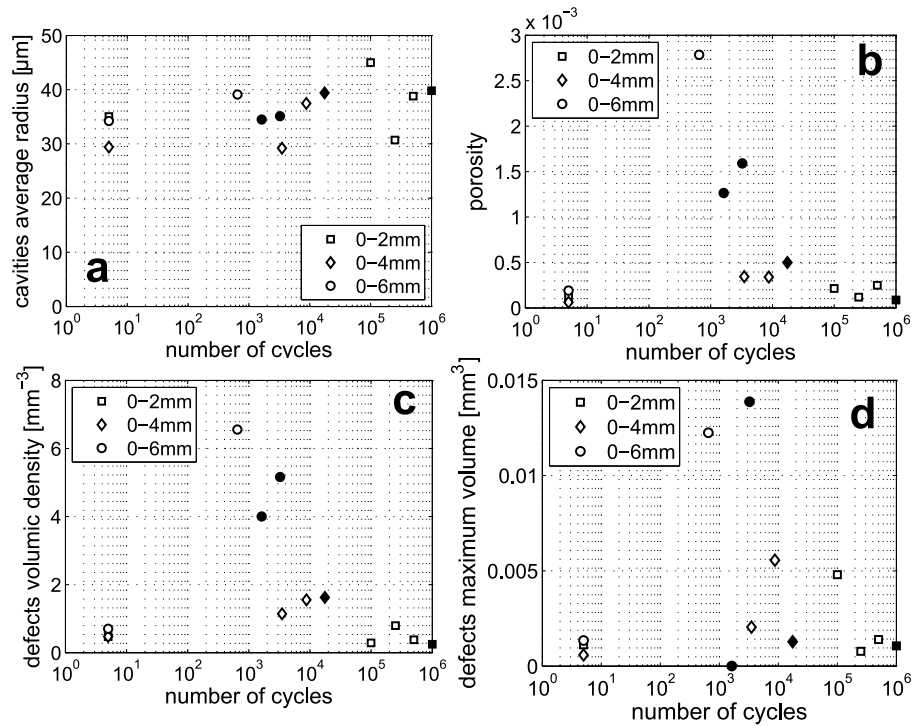


Figure 10: Evolution of the average radius of the cavities (a), the porosity (b), the defect volumic density (c) and the defect maximum volume (d) as a function of the number of cycles for the slice S1 only. Filled symbols correspond to cracked samples.

slices (only S1 is shown on figure 10c), as illustrated on figure 11 for the slices of the samples submitted to a displacement of 4 mm. Dealing with the average defect radius, it can be observed that it is not much dependent on the local strain encountered, neither for a limited number of cycles (figure 8a) nor for a high number of cycles (figure 9a) and that it increases slowly with the number of cycles (figure 10a). The average radius observed after 5 cycles is close to the one observed several decades of cycles later (average rise of 15%). The values obtained are closed from the ones observed in the literature [5, 7, 8]. It also seems that increasing the elongation reduces the dispersion observed between the different samples. This last observation is only a consequence of the averaged nature of that parameter : as the defects are less numerous for low elongations, large sized cavities have a higher influence. The fact that the average radius remains nearly constant means that the size distribution keeps the same shape (see figure 7 for example). This also means that one can not conclude, from a first sight

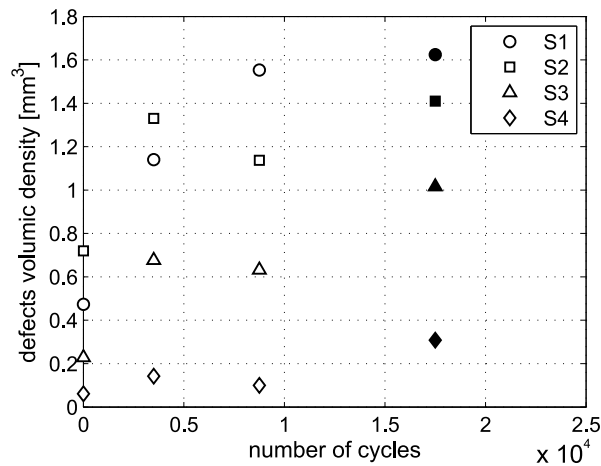


Figure 11: Evolution of the defects volumic density with respect to the number of cycles of the different slices for a displacement of 4 mm. Filled symbols correspond to cracked samples.

analysis, that the equivalent radius of the cavities is not evolving along the fatigue cycles because in a sample presenting numerous defects, the growth, even important, of a few of them will not influence much the average radius. As the same cavities are not followed from a number of cycles to another, the answers about the growth of the cavities are not as clear as for defects initiation. Still some observations on the growth of the cavities can already be done from the existing measurements.

The comparison of figures 8d and 10d shows that the maximum volume encountered changes a lot. This growth occurs mainly during the first 10% of the initiation lifetime and the growth rates of these big defects are clearly very dependant on the global displacement or maximum local elongation. Figure 10a shows that the average radius is almost the same after 5 cycles or after 10% of the initiation lifetime, with a very much lower number of defects. It means that the average size of the created defects is not evolving much and that the size repartition keeps the same shape. Between 10% and 50%, the average radius is slowly increasing, with stabilized values of the defect volumic density and of the maximum defect volume.

The evolution of the porosity is related both to the number and to the size of the defects and the logical induced evolutions are observed on figures 8b, 9b and 10b. Thus, it seems that the porosity is less sensible to the maximum size than to the number of defects. This conclusion can be

drawn for a low number of cycles (comparison of figures 8b, 8c and 8d) as well as for a high number of cycles (comparison of figures 9b, 9c and 9d).

3. Discussion

3.1. Discussion on the evolution of the population along the fatigue tests

The results presented in section 2 first confirm the initiation mechanisms observed from SEM observations. Some specific comments can be pointed out such as the high proportion of cavities initiated between close inclusions, whatever their nature and the fact that the defect volumic density does not seem to be higher at the crack tip, even if the existing cavities are opened wider. Some defects are created very early during the fatigue tests: 5 cycles are enough to initiate them, but they do not propagate yet. A clear dependency of the number of defects initiated on the global displacement (and on the local maximum strain) is observed. During the following step of the fatigue tests (until 10% of the initiation lifetime), three main observations can be done : the maximum size encountered drastically increased showing an important growth of some big cavities, the number of defects also increases very much and the average radius remains the same. This first step can therefore be considered as a fast growing period for a few defects, but also as an initiation period for the cavity populations, with only a slow growth, if any, of the large majority of the defects. These results are correlating the observations from SEM observations [26] and for X-ray CT measurements on interrupted fatigue tested specimen [8].

It therefore seems that the number of activated defects in a volume strongly depends on the experienced local strain and reaches a nearly stabilized value in a number of cycles lower than 10% of the initiation lifetime. The growth rates of the big defects as well as the rate of initiation are strongly dependant on the maximum local strain and the dependency of the defects volumic density on this local value is clearly established for different slices taken from different samples. After that first step, the average radius grows slowly, with stabilized values of the defect volumic density and of the maximum volume. It can be concluded that between 10% and 50% of the initiation time (as some samples already present some cracks, it is even 100%), the defects are slowly growing, until a local macro-crack appears. There again, clear conclusions on the growth history of the cavities will be only accessible by following a single sample submitted to several interrupted tests, which is to be done in our next investigations by going on with the already interrupted samples tested in this study. Still, a global coalescence

is not probable to happen during 50% of the initiation time as no drop of the defect volumic density is observed and because the increase of the average radius remains small: coalescence would in the same time reduces the number of defects and increases their size, and the rise of the average radius along the fatigue cycles would have been much clearer. These observations consequently confirm that coalescence of the defects is occurring very lately [8].

3.2. Discussion on some simple initiation criteria

The number of fatigue cycles leading to "initiation" is usually the one used to design massive samples (for thin samples like H2 specimens, the break follows the initiation almost immediately). From a macroscopic point of view, this number of fatigue cycles could be classically identified either as the one leading to an observable crack of 1 to 2 mm on the skin of the sample [33, 34], either as the one leading to a sudden drop of the sample stiffness [25, 34]. From X-ray CT measurements, it is clear that these criteria are limited because enormous inside cavities can be seen, very likely created before the external crack and not associated with a major drop of stiffness, as they did not appear in the thinner zone.

In this paragraph, some local initiation criteria are compared to the measurements achieved. As the values presented here are averaged on a given volume, they can not be representative of local situations leading to the creation of cavity, and illustrated in paragraph 3.1.a. Nevertheless, we may draw some conclusions. The initiation criteria based on the idea of a critical void ratio is to be excluded because the porosity and the defect volumic density measured for the different testing conditions are very different but are all leading to the appearance of a macroscopic crack. As the defect maximum size is also very different for various global displacements, one could also be tempted to exclude it as well but a single crack might propagate at a very high growth rate [35], preventing the others to grow [36], which might finally explain the discrepancy in the maximum volumes observed. From these observations, it seems to us that more convincing criteria could be based on the dissipated energy summed along the fatigue test, either as a global criterion or as a local indicator of the matrix dissipation [32, 33, 36, 37]. Here, the (low) evolution of the defect density along the fatigue cycles is measured, and so is its dependency on the global displacement or on averaged mechanical local values. The only data missing to apply a global energetic criterion would be to evaluate the energy dissipated by each defect. Finite element simulations could be achieved in

order to evaluate this energy and its dependency on the mechanical parameters but they meet the complexity of these materials (shape of inclusions, visco-hyperelastic matrix, low compressible behaviour, difficulty to identify the interphase behaviour, etc.). In another fold of our study, a global point of view was chosen to evaluate the dissipated energy, based on the measurement of the heat build-up, which is described elsewhere [38].

Conclusions

The results presented in section 2 and discussed in section 3 first confirm the initiation mechanisms proposed from SEM observations. Two specific points can be underlined: the observation that there is no specifically high density of defects at the crack tip and the high proportion of cavities initiated between close inclusions, whatever their nature. A scenario for the evolution of the defect population can be proposed as the following. The initiations of the cavities happen very early. After only 5 cycles, the final defect density is almost reached for the fatigue tests achieved under a low displacement. Then, within a number of cycles lower than 10% of the initiation lifetime, an increase in the amount of defects is observed, with no clear increase of their volumes, except for a few of them if the specimen is submitted to high elongations. This rise of the number of cavities is strongly related to the global displacement and to the maximum local strain. After that step, the number of defects increases very slowly along the fatigue test and is coupled with an overall slow growth of the cavities. No sudden coalescence of the cavities seems to happen, except locally, helping the growth of a low number of defects that becomes micro-cracks, which do not affect the average radius of the global population. The rate growth of these cracks is very dependant on the global displacement, which can be related to the much higher density of defects already created. During this propagation phase, a shielding process of already created voids may happen.

The comparison of the results obtained for several global displacements shows that no global criteria can be related to a critical void ratio, as both porosity and number of defects are very different for specimens exhibiting macro-cracks. An energy based criterion seems to be the best choice, even if a critical size based criteria can not be excluded. The perspectives of this work are very numerous, ranging from validation of Finite Element simulations at a microscopic scale to experimental investigations for several load ratio variations, several kind of elastomers, etc.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Brittany region for its financial support and all the partners involved in the FEMEM project. The authors also acknowledge G. Bourbouze (CRT Morlaix) for performing the tomography measurements. A special thank to P. Laguillaumie for his careful reading.

References

- [1] I. Choi, C. Roland, Intrinsic defects and the failure properties of cis-1,4-polyisoprenes, *Rubber Chemistry and Technology* 69 (4) (1996) 591–599.
- [2] K. Legorgu-jago, C. Bathias, Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers, *International Journal of Fatigue* 24 (2002) 85–92.
- [3] J. Le Cam, E. Verron, B. Huneau, L. Gornet, Micro-mechanism of fatigue crack growth: comparison between carbon black filled NR SBR, in: *Constitutive model for rubber IV*, Stockholm (Sweden), 115–120, 2005.
- [4] N. Saintier, G. Cailletaud, R. Piques, Crack initiation and propagation under multi-axial fatigue in a natural rubber, *International Journal of Fatigue* 28 (2006) 61–72.
- [5] J. Busfield, A. Thomas, M. Ngah, Application of fracture mechanics for the fatigue life prediction of carbon black filled elastomers, in: *Constitutive Model for Rubber*, Rotterdam (The Netherlands), 249–256, 1999.
- [6] N. Saintier, Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure, Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [7] J. Le Cam, B. Huneau, E. Verron, L. Gornet, Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled rubber, *Macromolecules* 37 (2004) 5011–5017.
- [8] K. Le Gorgu Jago, Fatigue life of rubber components: 3D damage evolution from X-ray computed microtomography, in: *Constitutive Model for Rubber V*, Paris (France), 173–177, 2007.
- [9] L. Salvo, P. Cloetens, E. Maire, S. Zabler, J. Blandin, J. Buffière, W. Ludwig, E. Boller, D. Bellet, C. Josserond, X-ray micro-tomography: an attractive characterisation technique in materials science, *Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research B* 200 (2003) 273–286.
- [10] K. Khor, J. Buffière, W. Ludwig, H. Ubhi, P. Gregson, I. Sinclair, In situ high resolution synchrotron X-ray tomography of fatigue crack closure micromechanisms, *Journal of Physics, Condensed Matter* 16 (2004) 3511–3515.
- [11] A. Moffat, B. Mellor, I. Sinclair, P. Reed, The mechanisms of long fatigue crack growth behaviour in Al-Si casting alloys at room and elevated temperature, *Materials Science and Technology* 23 (12) (2007) 1396–1401.
- [12] J. Buffière, S. Savelli, P. Jouneau, E. Maire, R. Fougieres, Experimental study of porosity and its relation to fatigue mechanisms of a model Al-Si7-Mg0.3 cast Al alloy, *Materials Science and Engineering A* 316 (2001) 115–126.
- [13] R. Hamilton, D. See, S. Butler, P. Lee, Multiscale modeling for the prediction of casting defects in investment cast aluminum alloys, *Materials Science and Engineering A* 343 (2003) 290–300.

-
- [14] E. Ferrié, J. Buffière, W. Ludwig, A. Gravouil, L. Edwards, Fatigue crack propagation: In situ visualization using X-ray microtomography and 3D simulation using the extended finite element method, *Acta Materialia* 54 (4) (2006) 1111–1122.
- [15] M. Horstemeyer, K. Gall, K. Dolan, A. Waters, J. Haskins, D. Perkins, A. Gokhale, M. Dighe, Numerical, experimental, nondestructive, and image analyses of damage progression in cast A356 aluminum notch tensile bars, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 39 (2003) 23–45.
- [16] S. Persson, How computed X-ray tomography can be used to study crosslink density in non-filled peroxide cured polyisoprene rubber, *Polymer* 29 (1988) 802–807.
- [17] B. Mattson, B. Stenberg, S. Persson, E. Oestman, Thermo-oxidative degradation of thick-walled rubber materials studied by IR-technique and computed X-ray tomography scanning, *Rubber Chemistry and Technology* 63 (1990) 23–31.
- [18] E. Bayraktar, F. Montebault, C. Bathias, Multiscale observation of polymer materials in order to explain mechanical behaviour and damage mechanism by X-ray computed tomography, *Journal of Materials Science and Technology* 20 (2004) 27–31.
- [19] E. Bayraktar, S. Antolonovich, C. Bathias, Multiscale study of fatigue behaviour of composite materials by X-ray computed tomography, *International Journal of Fatigue* 28 (2006) 1322–1333.
- [20] E. Bayraktar, S. Antolonovich, C. Bathias, New developments in non-destructive controls of the composite materials and applications in manufacturing engineering, *Journal of Materials Processing Technology* 206 (2008) 30–44.
- [21] H. Greensmith, Rupture of rubber. X. The change in stored energy on making a small cut in a test piece held in simple extension, *Journal of Applied Polymer Science* 7 (1963) 993–1002.
- [22] A. Gent, P. Lindley, A. Thomas, Cut growth and fatigue of rubbers. I. The relationship between cut growth and fatigue, *Journal of Applied Polymer Science* 8 (1964) 455–466.
- [23] G. Lake, P. Lindley, The mechanical fatigue limit for rubber, *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965) 1233–1251.
- [24] A. Moffat, P. Wright, J. Buffière, I. Sinclair, S. Spearing, Micromechanisms of damage in 0° splits in a [90/0]s composite material using synchrotron radiation computed tomography, *Scripta materialia* 59 (10) (2008) 1043–1046.
- [25] E. Ostoja Kuczynski, P. Charrier, E. Verron, L. Gornet, G. Marckmann, Crack initiation in filled natural rubber: experimental database and macroscopic observations, in: *Constitutive Model for Rubber III*, London (UK), 41–48, 2003.
- [26] J. Le Cam, Endommagement en fatigue des élastomères, Ph.D. thesis, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2005.
- [27] A. Gent, B. Park, Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion, *Journal of Materials Science* 19 (6) (1984) 1947–1956.
- [28] Y. Fukahori, W. Seki, Stress analysis of elastomeric materials at large extensions using the finite elements methods. II: Stress and strain distribution around rigid spherical particles, *Journal of Materials Science* 28 (1993) 4471–4482.
- [29] A. Gent, C. Pulford, Micromechanisms of fracture in elastomers, *Journal of Materials Science* 19 (6) (1984) 3612–3619.
- [30] K. Tsunoda, J. Busfield, C. Davies, A. Thomas, Effect of materials variables on

- the tear behaviour of a non-crystallising elastomer, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 5187–5198.
- [31] S. Cadwell, R. Merrill, C. Sloman, F. Yost, Dynamic fatigue life of rubber, *Industrial and Engineering Chemistry* 12 (1940) 19–23.
- [32] E. Ostoja Kuczynski, Comportement en fatigue des élastomères : application aux structures antivibratoires pour l’automobile, Ph.D. thesis, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2005.
- [33] C. Lu, Etude du comportement mécanique et des mécanismes d’endommagement des élastomères en fatigue et en fissuration par fatigue, Ph.D. thesis, CNAM, 1991.
- [34] W. Mars, A. Fatemi, A literature survey on fatigue analysis approaches for rubbers, *International Journal of Fatigue* 24 (2002) 949–961.
- [35] P. Charrier, E. Ostoja-Kuczynski, E. Verron, G. Marckmann, L. Gornet, G. Chagnon, Theoretical and numerical limitations for the simulation of crack propagation in natural rubber components, in: *Constitutive Model for Rubber III*, London (UK), 3–10, 2003.
- [36] W. Mars, Multiaxial fatigue of rubber, Ph.D. thesis, University of Toledo, 2001.
- [37] J. Le Cam, E. Verron, B. Huneau, Description of fatigue damage in carbon black filled natural rubber, in: *Constitutive model for rubber V*, Paris (France), 215–220, 2007.
- [38] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, C. Doudard, P. Charrier, Fast evaluation of the fatigue lifetime of elastomers based on a heat build-up protocol and microtomography measurements, *International Journal of Fatigue* 32 (2010) 1582–1590.



Bibliographie

- [Ab-Malek et Stevenson 1986] K. Ab-Malek et A. Stevenson. The effect of 42 years immersion in sea-water on natural rubber. *Journal of Materials Science*, 21 : 147–154, 1986.
- [Abraham *et al.* 2005] F. Abraham, T. Alshuth, et S. Jerrams. The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers. *Materials & Design*, 26 : 239–245, 2005.
- [Andrieux 1996] F. Andrieux. *Sur les milieux visco-hyperélastiques endommageables*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1996.
- [Andriyana 2006] A. Andriyana. *Définition d'une nouvelle grandeur prédictive pour la durée de vie en fatigue des matériaux élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2006.
- [Anthony *et al.* 1942] R.L. Anthony, R.H. Caston, et E. Guth. Equations of state for natural and synthetic rubber-like materials. I. Unaccelerated natural soft rubber. *The Journal of Physical Chemistry*, 46 : 826–840, 1942.
- [Antunes *et al.* 2007] J.M. Antunes, J.V. Fernandes, L.F. Menezes, et B.M. Chaparro. A new approach for reverse analysis in depth-sensing indentation using numerical simulation. *Acta Materialia*, 55 : 69–81, 2007.
- [Antunes *et al.* 2006] J.M. Antunes, L.F. Menezes, et J.V. Fernandes. Three-dimensional numerical simulation of vickers indentation tests. *International Journal of Solids and Structures*, 43 : 784–806, 2006.
- [Antunes *et al.* 2007] J.M. Antunes, L.F. Menezes, et J.V. Fernandes. Influence of vickers tip imperfection on depth sensing indentation tests. *International Journal of Solids and Structures*, 22 : 2732–2747, 2007.

- [Arruda et Boyce 1993] E.M. Arruda et M.C. Boyce. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 41(2) : 389–412, 1993.
- [Bathias et Bailon 1997] C. Bathias et J.-P. Bailon. *La fatigue des matériaux et des structures (seconde édition)*. Hermès, 1997.
- [Bayraktar et al. 2006] E. Bayraktar, S. Antolonovich, et C. Bathias. Multiscale study of fatigue behaviour of composite materials by X-ray computed tomography. *International Journal of Fatigue*, 28 : 1322–1333, 2006.
- [Beatty 1964] J.R. Beatty. Fatigue of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(5) : 1341–1364, 1964.
- [Belytschko et al. 2000] T. Belytschko, W.K. Liu, et B. Moran. *Nonlinear finite elements for continua and structures*. Wiley, 2000.
- [Bennani 2006] A. Bennani. *Elaboration, comportement et durée de vie du caoutchouc naturel renforcé de silice*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [Bergström et Boyce 1998] J.S. Bergström et M.C. Boyce. Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46 : 931–954, 1998.
- [Bernstein et al. 1963] B. Bernstein, E.A. Kearsley, et L.J. Zapas. A study of stress relaxation with finite strain. *Transaction of the Society of Rheology*, 7 : 391–410, 1963.
- [Bernstein et al. 2005] R. Bernstein, D.K. Derzon, et K.T. Gillen. Nylon 6.6 accelerated ageing studies : thermal-oxydative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 480-488 : 80, 2005.
- [Bolland et Gee 1946] J.L. Bolland et G. Gee. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxydation in unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society*, 42 : 236–243, 1946.
- [Bonet 2001] J. Bonet. Large stain viscoelastic constitutive models. *International Journal of Solids and Structures*, 38 : 2953–2968, 2001.
- [Bonet et Wood 1997] J. Bonet et R.D. Wood. *Nonlinear continuum mechanics for finite element analysis*. Cambridge University Press, 1997.
- [Bouasse et Carrière 1903] H. Bouasse et Z. Carrière. Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse 2^e série*, 5(3) : 257–283, 1903.

-
- [Boulanger *et al.* 2004] T. Boulanger, A. Chrysochoos, C. Mabru, et A. Galtier. Calorimetric analysis of dissipative and thermoelastic effects associated with the fatigue behavior of steels. *International Journal of Fatigue*, 26 : 221–229, 2004.
- [Bowditch et Stannard 1985] M.R. Bowditch et K.J. Stannard. Effects of water absorption on the properties of a filled elastomer. Dans *Polymers in Marine Environments*, pages 117–119, London (Great-Britain), October 31th - November 2nd 1985.
- [Brown et Soulagnet 2001] R.P. Brown et G. Soulagnet. Microhardness profiles on aged rubber compounds. *Polymer testing*, 20 : 295–303, 2001.
- [Bucaille 2001] J.L. Bucaille. *Simulation numérique de l'indentation et de la rayure des verres organiques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [Budrugeac et Ciutacu 1991] P. Budrugeac et S. Ciutacu. Thermal degradation of polychloroprene rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 33 : 377–386, 1991.
- [Buffière *et al.* 2001] J.Y. Buffière, S. Savelli, P.H. Jouneau, E. Maire, et R. Fougères. Experimental study of porosity and its relation to fatigue mechanisms of a model Al-Si7-Mg0.3 cast Al alloys. *Materials Science and Engineering A*, 316 : 115–126, 2001.
- [Cadwell *et al.* 1940] S.M. Cadwell, R.A. Merrill, C.M. Sloman, et F.L. Yost. Dynamic fatigue life of rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*, 12(1) : 19–23, 1940.
- [Caston 1942] R.H. Caston. *Equation of state of rubber*. Thèse de doctorat, University of Notre Dame, 1942.
- [Cazaud 1959] R. Cazaud. *La fatigue des métaux*. Dunod, Paris (France), 1959.
- [Celina *et al.* 2005] M. Celina, K.T. Gillen, et R.A. Assink. Accelerated aging and lifetime prediction : review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability*, 90 : 395–404, 2005.
- [Celina *et al.* 2000] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, et R.L. Clough. Correlation of chemical and mechanical property changes during oxydative degradation of neoprene. *Polymer Degradation and Stability*, 68 : 171–184, 2000.
- [Chagnon 2004] G. Chagnon. *Modélisation de l'effet Mullins dans les élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2004.
- [Chagnon *et al.* 2004] G. Chagnon, E. Verron, L. Gornet, G. Marckmann, et P. Charrier. On the relevance of Continuum Damage Mechanics as applied to the Mullins effect in elastomers. *International Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52 : 1627–1650, 2004.

- [Charrier *et al.* 2003] P. Charrier, E. Ostoja-Kuczynski, E. Verron, G. Marckmann, L. Gornet, et G. Chagnon. Theoretical and numerical limitations for the simulation of crack propagation in natural rubber components. Dans *Constitutive Model for Rubber III*, London (UK), September 15-17th 2003.
- [Chenal *et al.* 2007] J.-M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy, et Y. Bomal. Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber. *Polymer*, 48 : 6893–6901, 2007.
- [Cheymol *et al.* 2006] A. Cheymol, B. Haidar, G. Riess, et A. Vidal. *Mise en oeuvre des élastomères*, volume 1. Hermès – Lavoisier, 2006.
- [Choi et Roland 1996] I.S. Choi et C.M. Roland. Intrinsic defects and the failure properties of cis-1,4-polyisoprenes. *Rubber Chemistry and Technology*, 69 : 591–599, 1996.
- [Coleman et Noll 1961] B.D. Coleman et W. Noll. Foundations of linear viscoelasticity. *Reviews of Modern Physics*, 33 : 239–249, 1961.
- [Colin *et al.* 2007] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, et M. Le Huy. Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 2 : Effect of sulfur vulcanization on mass changes and thickness distribution of oxidation products during thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 92 : 898–905, 2007.
- [Collin 2008] J.-M. Collin. *Indentifiabilité des paramètres de lois de comportement de matériaux par essais d'indentation continue*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2008.
- [Crank 1975] J. Crank. *The mathematics of diffusion (second edition)*. Oxford University Press, 1975.
- [Curà *et al.* 2005] F. Curà, G. Curti, et R. Sesana. A new iteration method for the thermographic determination of fatigue limit in steels. *International Journal of Fatigue*, 27 : 453–459, 2005.
- [Dart et Guth 1945] S.L. Dart et E. Guth. Rise of temperature on fast stretching of butyl rubbers. *The Journal of Chemical Physics*, 13(1) : 28–36, 1945.
- [Davies et Evrard 2007] P. Davies et G. Evrard. Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications. *Polymer Degradation and Stability*, 92 : 1455–1464, 2007.
- [Dawes *et al.* 2007] K. Dawes, L.C. Glover, et D.A. Vroom. Chapter 52 - The effects of electron beam and γ -irradiation on polymeric materials. Dans J.E. Mark, éditeur, *Physical properties of polymers handbook*. Springer New York, 2007.
- [De Gennes 1971] P.G. De Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *Journal of Chemical Physics*, 55 : 572–579, 1971.

-
- [De Monredon-Senani 2004] S. De Monredon-Senani. *Interaction organosilanes/silice de précipitation – du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [Delor *et al.* 1996] F. Delor, J. Lacoste, J. Lemaire, N. Barrois-Oudin, et C. Cardinet. Photo- and thermal ageing of polychloroprene : effect of carbon black and crosslinking. *Polymer Degradation and Stability*, 53 : 361–369, 1996.
- [Denardin *et al.* 2003] E.L.G. Denardin, P.R. Janissek, et D. Samios. Time-temperature dependance of the thermo-oxydative aging of polychloroprene rubber. The time-temperature-transformation (TTT) superposition method and the life-time prediction. *Thermochimica Acta*, 395 : 159–167, 2003.
- [Diani *et al.* 2006] J. Diani, M. Brieu, et P. Gilormini. Observation and modeling of the anisotropic visco-hyperelastic behavior of a rubberlike material. *International Journal of Solids and Structures*, 43 : 3044–3056, 2006.
- [Diani *et al.* 2009] J. Diani, B. Fayolle, et P. Gilormini. A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, 45 : 601–612, 2009.
- [Doll et Schweizerhof 2000] S. Doll et K. Schweizerhof. On the development of volumetric strain energy functions. *J. Appl. Mech. T. ASME*, 67 : 17–21, 2000.
- [Doudard 2004] C. Doudard. *Détermination rapide des propriétés en fatigue à grand nombre de cycles à partir d'essais d'échauffement*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.
- [Doudard *et al.* 2005] C. Doudard, S. Calloch, P. Cugy, A. Galtier, et F. Hild. A probabilistic two-scale model for high-cycle fatigue life predictions. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 28 : 279–288, 2005.
- [Drozdov 2007] A.D. Drozdov. Constitutive equations in finite elasticity of rubbers. *International Journal of Solids and Structures*, 44 : 272–297, 2007.
- [Edwards et Vilgis 1986] S.F. Edwards et T. Vilgis. The effect of entanglements in rubber elasticity. *Polymer*, 27 : 483–492, 1986.
- [Ezanno *et al.* 2010] A. Ezanno, C. Doudard, S. Calloch, T. Millot, et J.-L. Heuzé. Fast characterization of high-cycle fatigue properties of a cast copper-aluminium alloy by self-heating measurements under cyclic loadings. *Procedia Engineering*, 2 : 967–976, 2010.
- [Fayolle et Verdu 2005] B. Fayolle et J. Verdu. Vieillessement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur*, COR 108 : 1–19, 2005.
- [Ferrié *et al.* 2006] E. Ferrié, J.Y. Buffière, W. Ludwig, A. Gravouil, et L. Edwards. Fatigue crack propagation : in situ visualization using X-ray microtomography and 3D simulation using the extended finite element method. *Acta Materialia*, 54(4) : 1111–1122, 2006.

- [Gasa *et al.* 2005] J.V. Gasa, Z. Liu, et M.T. Shaw. Relationship between density and elongation-at-break of naturally and artificially aged cable materials used in nuclear power plants. *Polymer Degradation and Stability*, 87 : 77–85, 2005.
- [Gaussorgues 1984] G. Gaussorgues. *La thermographie infrarouge. Principes, technologie, applications (seconde édition)*. Technique et Documentation (Lavoisier), 1984.
- [Gent 1992] A.N. Gent. *Engineering with rubber*. Hanser, 1992.
- [Gent 1996] A.N. Gent. A new constitutive relation for rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 69 : 59–61, 1996.
- [Gent *et al.* 1964] A.N. Gent, P.B. Lindley, et A.G. Thomas. Cut growth and fatigue of rubbers. I. The relationship between cut growth and fatigue. *Journal of Applied Polymer Science*, 8 : 455–466, 1964.
- [Gent et Pulford 1984] A.N. Gent et C. Pulford. Micromechanisms of fracture in elastomers. *Journal of Materials Science*, 19 : 3612–3619, 1984.
- [Giannakopoulos et Panagiotopoulos 2009] A.E. Giannakopoulos et D.I. Panagiotopoulos. Conical indentation of incompressible rubber-like materials. *International Journal of Solids and Structures*, 46 : 1436–1447, 2009.
- [Giannakopoulos et Triantafyllou 2007] A.E. Giannakopoulos et A. Triantafyllou. Spherical indentation of incompressible rubber-like materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55 : 1196–1211, 2007.
- [Gillen *et al.* 2005] K.T. Gillen, R. Bernstein, et D.K. Derzon. Evidence of non-arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials. *Polymer Degradation and Stability*, 87 : 57–67, 2005.
- [Gillen et Celina 2001] K.T. Gillen et M. Celina. The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials. *Polymer Degradation and Stability*, 71 : 15–30, 2001.
- [Gillen *et al.* 1998] K.T. Gillen, M. Celina, et R.L. Clough. Limitations of the Arrhenius methodology. Dans *26th Water Reactor Safety Information Meeting*, Bethesda (Maryland, USA), October 26-28th 1998.
- [Gillen *et al.* 1999] K.T. Gillen, M. Celina, et R.L. Clough. Density measurements as a condition monitoring approach for following the aging of nuclear power plant cable materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 56 : 429–447, 1999.
- [Gillen *et al.* 1987] K.T. Gillen, R.L. Clough, et C.A. Quintana. Modulus profiling of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 17 : 31–47, 1987.
- [Gillen *et al.* 1995] K.T. Gillen, J. Wise, et R.L. Clough. General solution for the basic autoxydation scheme. *Polymer Degradation and Stability*, 47 : 149–161, 1995.

-
- [Gough 1805] J. Gough. A description of a property of caoutchouc or indian rubber. *Memories of the Literacy and Philosophical Society of Manchester*, 1 : 288–295, 1805.
- [Govindgee et Simo 1991] S. Govindgee et J.C. Simo. A micro-mechanically continuum damage model for carbon black filled rubber incorporating Mullins' effect. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 39 : 87–112, 1991.
- [Grassie et Scott 1985] N. Grassie et G. Scott. *Polymer degradation and stabilisation*. Cambridge University Press, 1985.
- [Griffith 1920] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 221 : 163–198, 1920.
- [G'Sell et Coupard 1997] C. G'Sell et A. Coupard. *Génie mécanique des caoutchoucs et les élastomères thermoplastiques*, chapitre "Formulation des élastomères - M.-N. Bouchereau". Apollor, INPL, LRCCP, FIRTECH, 1997.
- [Ha-Anh et Vu-Khanh 2005] T. Ha-Anh et T. Vu-Khanh. Effects of thermal aging on fracture performance of polychloroprene. *Journal of Materials Science*, 40 : 5243–5248, 2005.
- [Hamed et Zhao 1999] G.R. Hamed et J. Zhao. Tensile behaviour after oxydative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR. *Rubber Chemistry and Technology*, 72 : 721–730, 1999.
- [Holzapfel et Simo 1996] G.A. Holzapfel et J.C. Simo. A new viscoelastic constitutive model for continuous media at finite thermomechanical changes. *International Journal of Solids and Structures*, 33(20-22) : 3019–3034, 1996.
- [Horstemeyer *et al.* 2003] M.F. Horstemeyer, K. Gall, K.W. Dolan, A. Waters, J.J. Haskins, D.E. Perkins, A.M. Gokhale, et M.D. Dighe. Numerical, experimental, nondestructive, and image analyses of damage progression in cast A356 aluminum notch tensile bars. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 39 : 23–45, 2003.
- [Huang *et al.* 2001] D. Huang, B.J. LaCount, J.M. Castro, et F. Ignatz-Hoover. Development of a service-simulating, accelerated aging test method for exterior tire rubber compounds. I. Cyclic aging. *Polymer Degradation and Stability*, 74 : 353–362, 2001.
- [Huber et Tasakmakis 2000] N. Huber et C. Tasakmakis. Finite deformation viscoelasticity laws. *Mechanics of Materials*, 32 : 1–18, 2000.
- [Jean 2009] A. Jean. *Etude d'un élastomère chargé : de la nanostructure au macro-comportement*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.

- [Johnson *et al.* 1995] A.R. Johnson, C.J. Quigley, et C.E. Freese. A viscohyperelastic finite element model for rubber. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 127 : 163–180, 1995.
- [Johnson et Beatty 1993] M.A. Johnson et M.F. Beatty. A constitutive equation for the Mullins effect in stress controlled extension experiments. *Continuum Mech. Therm.*, 5 : 301–318, 1993.
- [Joule 1859] J.P. Joule. On some thermodynamics properties of solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 : 91–131, 1859.
- [Kaliske et Heinrich 1999] M. Kaliske et G. Heinrich. An extended-tube model for rubber elasticity : statistical-mechanical theory and finite element implementation. *Rubber Chemistry and Technology*, 72 : 602–632, 1999.
- [Katzanevas 1994] F. Katzanevas. La vulcanisation. *IFOCA*, Septembre 1994 : 1–33, 1994.
- [Kim *et al.* 2004] W.D. Kim, H.J. Lee, J.Y. Kim, et S.-K. Koh. Fatigue life estimation of an engine rubber mount. *International Journal of Fatigue*, 26 : 553–560, 2004.
- [Kopp 2008] J. Kopp. Efficient numerical diagonalization of hermitian 3x3 matrices. *International Journal of Modern Physics*, 26 : 523–548, 2008.
- [Kumar *et al.* 2004] A. Kumar, S. Commereuc, et V. Verney. Ageing of elastomers : a molecular approach based on rheological characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 85 : 751–757, 2004.
- [La Rosa et Risitano 2000] G. La Rosa et A. Risitano. Thermographic methodology for rapid determination of the fatigue limit of materials and mechanical components. *International Journal of Fatigue*, 22(1) : 65–73, 2000.
- [Lake et Lindley 1965] G.J. Lake et P.B. Lindley. The mechanical fatigue limit for rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 9 : 1233–1251, 1965.
- [Larsson et Giannakopoulos 1998] P.-L. Larsson et A.E. Giannakopoulos. Tensile stresses and their implication to cracking at pyramid indentation of pressure-sensitive hard metals and ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 254 : 268–281, 1998.
- [Le Cam *et al.* 2004] J.-B. Le Cam, B. Huneau, E. Verron, et L. Gornet. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. *Macromolecules*, 37 : 5011–5017, 2004.
- [Le Cam 2005] J.-B. Le Cam. *Endommagement en fatigue des élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2005.

-
- [Le Chenadec 2008] Y. Le Chenadec. *Auto-échauffement, fatigue thermomécanique des élastomères (Confidentiel 2008-2013)*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2008.
- [Le Chenadec *et al.* 2007] Y. Le Chenadec, I. Raoult, C. Stolz, T.M.-L. Nguyen, B. Delattre, et P. Charrier. A novel approach to the heat build-up problem of rubber. Dans *Constitutive Model for Rubber V*, pages 345–350, Paris (France), September 4-7th 2007.
- [Le Gorju Jago 2007] K. Le Gorju Jago. Fatigue life of rubber components : 3D damage evolution from X-ray computed microtomography. Dans *Constitutive Model for Rubber V*, pages 173–178, Paris (France), September 4-7th 2007.
- [Le Saux *et al.* 2010] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, et P. Charrier. Evaluation of the fatigue defect population in an elastomer using X-ray computed microtomography measurements. *Polymer Engineering & Science*, accepté, 2010.
- [Le Saux *et al.* 2010] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, C. Doudard, et P. Charrier. An energetic criterion for the fatigue of rubbers : an approach based on a heat build-up protocol and μ -tomography measurements. *Procedia Engineering*, 2 : 949–958, 2010.
- [Le Saux *et al.* 2010] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, C. Doudard, et P. Charrier. Fast evaluation of the fatigue lifetime of rubber-like materials based on a heat build-up protocol and micro-tomography measurements. *International Journal of Fatigue*, 32 : 1582–1590, 2010.
- [Legorju-jago et Bathias 2002] K. Legorju-jago et C. Bathias. Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers. *International Journal of Fatigue*, 24 : 85–92, 2002.
- [Lemaitre et Chaboche 2004] J. Lemaitre et J.L. Chaboche. *Mécanique des matériaux solides (seconde édition)*. Dunod, 2004.
- [Li *et al.* 2009] Q. Li, J.-c. Zhao, et B. Zhao. Fatigue life prediction of a rubber mount based on test of material properties and finite element analysis. *Engineering Failure Analysis*, 16 : 2304–2310, 2009.
- [Liaw *et al.* 2000] P.K. Liaw, H. Wang, L. Jiang, B. Yang, J.Y. Huang, R.C. Kuo, et J.C. Huang. Thermographic detection of fatigue damage of pressure vessel steels at 1000 hz and 20 hz. *Scripta Materiala*, 42(4) : 389–395, 2000.
- [Lin et Schomburg 2003] R.C. Lin et U. Schomburg. A finite elastic-viscoelastic-elastoplastic material law with damage : theoretical and numerical aspects. *Computational Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 192 : 1591–1627, 2003.

- [Lindley 1973] P.B. Lindley. Relation between hysteresis and the dynamic crack growth resistance of natural rubber. *International Journal of Fracture*, 9(4) : 449–462, 1973.
- [Lion 1996] A. Lion. A constitutive model for carbon black filled rubber : experimental investigations and mathematical representation. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 8(3) : 153–169, 1996.
- [Lion 1997] A. Lion. On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 45(11/12) : 1805–1834, 1997.
- [Lu 1991] C. Lu. *Etude du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des élastomères en fatigue et en fissuration par fatigue*. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 1991.
- [Luo et al. 2009] R.K. Luo, W.J. Mortel, et X.P. Wu. Fatigue failure investigation on anti-vibration springs. *Engineering Failure Analysis*, 16 : 1366–1378, 2009.
- [Luong 1992] M.P. Luong. Infrared thermography of fatigue in metals. *SPIE*, 1682 : 222–233, 1992.
- [Marchal 2006] J. Marchal. *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contraintes : effet sur les chaînes amorphes*. Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 2006.
- [Marckmann 2004] G. Marckmann. *Contribution à l'étude des élastomères et des membranes soufflées*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2004.
- [Marckmann et al. 2002] G. Marckmann, E. Verron, L. Gornet, G. Chagnon, P. Charrier, et P. Fort. A theory of network alteration for the Mullins effect. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50 : 2011–2028, 2002.
- [Marco et al. 2010] Y. Marco, V. Le Saux, S. Calloch, et P. Charrier. X-ray μ -tomography : a tool for the characterization of fatigue defect population in a polychloroprene rubber. *Procedia Engineering*, 2 : 2131–2140, 2010.
- [Mars 2001] W.V. Mars. *Multiaxial fatigue of rubber*. Thèse de doctorat, University of Toledo, 2001.
- [Martin Borret 1998] G. Martin Borret. *Sur la propagation de fissures dans les élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 1998.
- [Méo 2000] S. Méo. *Modélisation numérique du comportement mécanique de structures en élastomère : de l'élasticité à la thermo-visco-hyperélasticité*. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille II, 2000.

-
- [Meyer et Ferri 1935] K.H. Meyer et C. Ferri. Sur l'élasticité du caoutchouc. *Helvetica Chimica Acta*, 18 : 570–589, 1935.
- [Miehe 1993] C. Miehe. Computation of isotropic tensor function. *Communications in Numerical Methods in Engineering*, 9 : 889–896, 1993.
- [Miehe 1995] C. Miehe. Discontinuous and continuous damage evolution in Ogden-type large-strain elastic materials. *European Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 14 : 697–720, 1995.
- [Miehe et Keck 2000] C. Miehe et J. Keck. Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48 : 323–365, 2000.
- [Mooney 1940] M. Mooney. A theory of large elastic deformation. *Journal of Applied Physics*, 582-592 : 11, 1940.
- [Moore et Kommers 1921] H.F. Moore et J.B. Kommers. Fatigue of metals under repeated stress. *Chemical and Metallurgical Engineering*, 1141-1144 : 25, 1921.
- [Morman 1988] K.N. Morman. Original contributions : an adaptation of finite linear viscoelasticity theory for rubber-like materials by use of the generalized strain measure. *Rheologica Acta*, 27 : 3–14, 1988.
- [Mott et Roland 2001] P.H. Mott et C.M. Roland. Aging of natural rubber in air and seawater. *Rubber Chemistry and Technology*, 74 : 79–88, 2001.
- [Mullins 1947] L. Mullins. Effect of stretching on the properties of rubber. *Journal of Rubber Research*, 16(12) : 275–289, 1947.
- [Mullins 1969] L. Mullins. Softening of rubber by deformation. *Rubber Chemistry and Technology*, 42 : 339–362, 1969.
- [Munier *et al.* 2010] R. Munier, C. Doudard, S. Calloch, et B. Weber. Towards a faster determination of high cycle fatigue properties taking into account the influence of a plastic pre-strain from self-heating measurements. *Procedia Engineering*, 2 : 1741–1750, 2010.
- [Murakami 2002] Y. Murakami. *Metal fatigue : effects of small defects and nonmetallic inclusions*. Elsevier, 2002.
- [Observatoire Français des Techniques Avancées 2003] Observatoire Français des Techniques Avancées. *Vieillessement et durabilité des matériaux*, volume 2 de *Arago 28*. OFTA, 2003.
- [Ogden 1972] R.W. Ogden. Large deformation isotropic elasticity - On the correlation of theory and experiment for incompressible rubber like solids. *Proceedings of the Royal Society A*, 386 : 565–584, 1972.

- [Ogden et Roxburgh 1999] R.W. Ogden et D.G. Roxburgh. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber. *Proceedings of the Royal Society A*, 455 : 2861–2877, 1999.
- [Oldfield et Symes 1996] D. Oldfield et T. Symes. Long term natural ageing of silicone rubber. *Polymer Testing*, 15 : 115–128, 1996.
- [Oliver et Pharr 1992] W.C. Oliver et G.M. Pharr. A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6) : 1564–1582, 1992.
- [Olivier *et al.* 2008] L. Olivier, N.Q. Ho, J.C. Grandidier, et M.C. Lafarie-Frenot. Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer : correlation with the predictions of a kinetic model of oxydation. *Polymer Degradation and Stability*, 93 : 489–497, 2008.
- [Ostoja-Kuczynski 2005] E. Ostoja-Kuczynski. *Comportement en fatigue des élastomères : application aux structures antivibratoires pour l'automobile*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2005.
- [Ostoja Kuczynski *et al.* 2003] E. Ostoja Kuczynski, P. Charrier, E. Verron, L. Gornet, et G. Marckmann. Crack initiation in filled natural rubber : experimental database and macroscopic observations. Dans *Constitutive Model for Rubber III*, pages 3–10, London (UK), September 15-17th 2003.
- [Papini et Gallet 1994] F. Papini et P. Gallet. *Thermographie infrarouge : image et mesure*. Masson, 1994.
- [Parenteau 2009] T. Parenteau. *Modélisation micromécanique de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, 2009.
- [Pegram et Andrady 1989] J.E. Pegram et A.L. Andrady. Outdoor weathering of selected polymeric materials under marine exposure conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 26 : 333–345, 1989.
- [Peterson 1942] L.E. Peterson. *The equation of state of some synthetic rubbers*. Thèse de doctorat, University of Notre Dame, 1942.
- [Polovková *et al.* 2006] J. Polovková, Kortišová, A. Gatial, et M. Breza. On the dehydrogenation of *N,N'*-substituted *p*-phenylenediamine antioxidants. I. *N*-Phenyl-*N'*-isopropyl-*p*-phenylenediamine (IPPD). *Polymer Degradation and Stability*, 91 : 1775–1780, 2006.
- [Poncelet 2007] M. Poncelet. *Multiaxialité, hétérogénéité intrinsèque et structurales des essais d'auto-échauffement et de fatigue à grand nombre de cycles*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007.

-
- [Reese 2003] S. Reese. A micromechanically motivated material model for the thermo-viscohyperelastic material behaviour of rubber-like materials. *International Journal of Plasticity*, 19 : 909–940, 2003.
- [Reese et Govindjee 1998] S. Reese et S. Govindjee. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects. *International Journal of Solids and Structures*, 35(26-27) : 3455–3482, 1998.
- [Remouchamps et Radovicic 2003] A. Remouchamps et Y. Radovicic. Boss/quattro – theoretical aspects about optimisation methods and algorithms. *BOSS Quattro V5*, V5 : 1–21, 2003.
- [Rivlin 1948] R.S. Rivlin. Large elastic deformation of isotropic materials - IV. Further developments of the general theory. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 241 : 379–397, 1948.
- [Rivlin et Thomas 1953] R.S. Rivlin et A.G. Thomas. Rupture of rubber - I. Characteristic energy for tearing. *Journal of Polymer Science*, 10(3) : 291–318, 1953.
- [Roberts et Benzies 1977] B.J. Roberts et J.B. Benzies. The relationship between uniaxial and equibiaxial fatigue in gum and carbon black filled vulcanizates. Dans *Proceedings of Rubbercon'77*, pages 2.1–2.13, Brighton (UK), May 16-20th 1977.
- [Robinson et Trum 1977] W.H. Robinson et S.D. Trum. Stress-strain curve for aluminium from a continuous indentation test. *Journal of Materials Science*, 12 : 1961–1965, 1977.
- [Robisson 2000] A. Robisson. *Comportement viscohyperélastique endommageable d'élastomères SBR et PU : prévision de la durée de vie en fatigue*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [Roland et Smith 1985] C.M. Roland et C.R. Smith. Defect accumulation in rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 58 : 806–814, 1985.
- [Sae-oui *et al.* 2007] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, et K. Hatthapanit. Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings. *European Polymer Journal*, 43 : 185–193, 2007.
- [Saintier 2001] N. Saintier. *Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [Salmon *et al.* 1997] L. Salmon, F. Thominet, M.F. Pays, et J. Verdu. Hydrolytic degradation of model networks simulating the interfacial layers in silane-coupled epoxy/glass composites. *Composites Science and Technology*, 57 : 1119–1127, 1997.

- [Salvo *et al.* 2003] L. Salvo, P. Cloetens, E. Maire, S. Zabler, J.J. Blandin, J.Y. Buffière, W. Ludwig, E. Boller, D. Bellet, et C. Jossierond. X-ray micro-tomography : an attractive characterisation technique in materials science. *Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research B*, 200 : 273–286, 2003.
- [Septanika et Ernst 1998] E.G. Septanika et L.J. Ernst. Application of the network alteration theory for modeling the time-dependent constitutive behavior of rubbers. Part I. and Part II. *Mechanics of Materials*, 30 : 253–263/265–273, 1998.
- [Sidoroff 1974] F. Sidoroff. Un modèle viscoélastique non linéaire avec configuration intermédiaire. *Journal de Mécanique*, 13 : 679–713, 1974.
- [Simo 1987] J.C. Simo. On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model : formulation and computational aspects. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 60 : 153–173, 1987.
- [Simo 1988] J.C. Simo. A framework for finite strain elastoplasticity based on maximum plastic dissipation and the multiplicative decomposition : Part I. Continuum formulation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 66 : 199–219, 1988.
- [Simo et Hughes 1998] J.C. Simo et T.J.R. Hughes. *Computational inelasticity*. Springer, 1998.
- [Simo et Taylor 1991] J.C. Simo et R.L. Taylor. Quasi-incompressible finite elasticity in principal stretches. Continuum basis and numerical implementation. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 85 : 273–310, 1991.
- [Socrates 2005] G. Socrates. *Infrared and raman characteristic group frequencies : tables and charts (third edition)*. Wiley, 2005.
- [Stevenson 1984] A. Stevenson. *Rubber in offshore engineering*. Adam Hilger Ltd, 1984.
- [Svanberg 1995] K. Svanberg. A globally convergent version of MMA without linesearch. Dans *Proceedings of the First World Congress of Structural and Multidisciplinary Optimization*, Goslar (Germany), May-June 1995.
- [Sweeney 1999] J. Sweeney. A comparison of three polymer network models in current use. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 9 : 27–33, 1999.
- [Thiery et Gerstenmayer 2002] C. Thiery et J.L. Gerstenmayer. Tomographie à rayons X. *Techniques de l'ingénieur*, P 950 : 1–24, 2002.
- [Thomas 1958] A.G. Thomas. Rupture of rubber. V. Cut growth in natural rubber vulcanizates. *Journal of Polymer Science*, 31 : 467–480, 1958.

-
- [Toki *et al.* 2000] S. Toki, T. Fujimaki, et M. Okuyama. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide angle X-ray diffraction technique. *Polymer*, 41 : 5423–5429, 2000.
- [Treloar 1943] L.R.G. Treloar. The elasticity of a network of long chain molecules I/II. *Transaction of the Faraday Society*, 39 : 36–41/241–246, 1943.
- [Treloar 1975] L.R.G. Treloar. *The physics of rubber elasticity (third edition)*. Oxford (UK) : Oxford University Press, 1975.
- [Unsworth et Ng 1985] J. Unsworth et Y.S. Ng. Effects of immersion in sea water on the properties of polymers used in special marine cable. Dans *Polymers in Marine Environments*, pages 73–76, London (Great-Britain), October 31th - November 2nd 1985.
- [Verdu 1990] J. Verdu. Vieillissement physique des plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, A 3 150 : 1–17, 1990.
- [Verdu et Audouin 1997] J. Verdu et L. Audouin. Vieillissement des élastomères hydrocarbonés - aspects cinétiques. *Matériaux & Techniques*, 85(3-4) : 31–38, 1997.
- [Verron et Andriyana 2008] E. Verron et A. Andriyana. Definition of a new predictor for fatigue crack nucleation in rubber. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56 : 417–443, 2008.
- [Vilgis 2005] T.A. Vilgis. Time scales in the reinforcement of elastomers. *Polymer*, 46 : 4223–4229, 2005.
- [Warley et Halladay 2005] R. L. Warley et J. R. Halladay. Effect of ambient temperature and cure state on the age stiffening of a cured NR/BR blend. *Polymer Testing*, 24 : 678–683, 2005.
- [Wise *et al.* 1997] J. Wise, K.T. Gillen, et R.L. Clough. Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxydation profiles. *Polymer*, 38(8) : 1929–1944, 1997.
- [Zeng *et al.* 1995] K. Zeng, A.E. Giannakopoulos, et D.J. Rowcliffe. Vickers indentation in glass – II. Comparison of finite element analysis and experiment. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(5) : 1945–1954, 1995.
- [Zine 2006] A. Zine. *Fatigue multiaxiale des élastomères : vers un critère de dimensionnement unifié*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, 2006.

FATIGUE ET VIEILLISSEMENT DES ÉLASTOMÈRES EN ENVIRONNEMENTS MARIN ET
THERMIQUE : DE LA CARACTÉRISATION ACCÉLÉRÉE AU CALCUL DE STRUCTURE

Cette étude concerne la fatigue et le vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique. Elle consiste plus particulièrement à proposer des outils applicables à l'échelle industrielle permettant d'intégrer les effets du vieillissement sur l'évolution des propriétés mécaniques, en particulier sur les propriétés en fatigue. Une vaste campagne expérimentale a ainsi été lancée pour deux matériaux industriels et pour deux types d'environnements (marin et thermique). Le vieillissement est caractérisé à toutes les échelles, depuis l'étude des mécanismes de dégradation (causes) jusqu'aux évolutions du comportement mécanique (conséquences). Les méthodes classiques d'extrapolation de la durée de vie sont ensuite appliquées et confrontées à des données issues de structures vieilles en service. Le second aspect de cette étude concerne la proposition d'une méthode d'identification rapide des propriétés à la fatigue. Pour cela, une méthode spécifique, dédiée aux matériaux élastomères, est proposée. Elle repose sur l'utilisation de mesures d'auto-échauffement par thermographie infrarouge, sur la description des populations de défauts sous chargement cyclique par micro-tomographie aux rayons X et sur l'utilisation d'un modèle de terme source pour alimenter un critère d'endurance énergétique. Enfin, dans la dernière partie, nous présentons les outils manquants à l'extension de ces résultats aux structures industrielles permettant de prendre en compte les gradients de propriétés induits par le vieillissement.

Mots-clés : élastomère, fatigue, vieillissement, caractérisation thermomécanique et physique, tomographie par rayons X, critère d'endurance énergétique, micro-dureté.

FATIGUE AND AGEING OF RUBBERS UNDER MARINE AND THERMAL ENVIRONMENTS :
FROM ACCELERATED TESTS TO STRUCTURE NUMERICAL SIMULATIONS

This study deals with fatigue and ageing of elastomers under marine and thermal environments. We focused more specifically on the proposal of tools that can be applied at an industrial scale and permit the integration of the ageing effects on the evolution of the mechanical properties, especially for the fatigue properties. A large experimental campaign has been performed on two industrial materials and for two kinds of environments (marine and thermal environments). The ageing is characterized at different scales, from the identification of the ageing mechanisms (ageing causes) to the evolutions of the mechanical properties (ageing consequences). The classical extrapolation methods for the lifetime prediction are then applied and compared to results that come from naturally aged industrial structures. The second aspect of this study concerns the proposal of a specific method for the rapid estimation of the fatigue properties of rubber-like materials. This method relies on the use of heat build-up measurements (using infrared thermography), on the description of the defects population under cyclic loadings (using X-ray computed micro-tomography) and on the use of a heat sources model to feed an energetic fatigue criterion. Finally, we present some tools that allow the extension of the previous method to industrial structures taking into account the properties gradients induced by ageing.

Keywords : rubber, fatigue, ageing, physical and thermomechanical characterization, X-ray tomography, energetic fatigue criterion, micro-hardness.
