



**HAL**  
open science

# Caractérisation in-situ et simulation numérique de la croissance de cavités dans un élastomère sous décompression de gaz

Julien Jaravel

► **To cite this version:**

Julien Jaravel. Caractérisation in-situ et simulation numérique de la croissance de cavités dans un élastomère sous décompression de gaz. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012. Français. NNT : 2012ESMA0020 . tel-00785129

**HAL Id: tel-00785129**

**<https://theses.hal.science/tel-00785129>**

Submitted on 5 Feb 2013

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

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

# THESE

Pour l'obtention du Grade de  
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE  
MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

*Ecole doctorale :*

*Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique*

*Secteur de recherche:* Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par :

**Julien JARAVEL**

\*\*\*\*\*

*Caractérisation in-situ et simulation numérique de la croissance  
de cavités dans un élastomère sous décompression de gaz*

\*\*\*\*\*

Directeurs de thèse: Sylvie CASTAGNET & Jean-Claude GRANDIDIER

Soutenue le 18 décembre 2012

devant la Commission d'Examen

## Jury

M. Jean-Jacques Marigo	Professeur à l'Ecole Polytechnique	Président du jury
M. Costantino Creton	Directeur de Recherche CNRS à l'ESPCI Paris	Rapporteur
M. Erwan Verron	Professeur à l'Ecole Centrale de Nantes	Rapporteur
M. Alexander Lion	Professeur à l'Universität der Bundeswehr de Munich	Examineur
M. Laurent Cangemi	Ingénieur de Recherche à l'IFPEN	Examineur
M. Jean-Claude Grandidier	Professeur à l'ISAE-ENSMA	Examineur
Mme Sylvie Castagnet	Chargée de Recherche CNRS (HDR)	Examineur

## Résumé

Cette thèse a porté sur l'endommagement par cavitation des élastomères soumis à une décompression de gaz. Des études ont montré qu'à partir d'un niveau de chargement hydrostatique, des cavités se forment dans un élastomère. Des cavités peuvent aussi apparaître dans un élastomère saturé en gaz lorsque la pression est brusquement supprimée. Les critères développés dans un cadre purement mécanique ont été utilisés pour essayer de prédire le phénomène observé sous chargement de gaz.

La première étape du travail a consisté à caractériser expérimentalement les conditions spatiales et temporelles d'apparition de l'endommagement. Une pression macroscopique de gaz ou une contrainte hydrostatique critique ne peuvent pas pleinement prédire tous les cas observés. La diffusion de gaz ajoute un aspect temporel non négligeable.

Ces résultats justifient l'étude numérique diffusio-mécanique couplée à l'échelle de la cavité qui a été conduite en considérant une cavité au centre d'un échantillon hyperélastique incompressible soumis à un chargement mécanique et à une diffusion de gaz. Ce modèle de sphère creuse a permis d'observer la croissance stable de la cavité pendant un cycle complet de chargement en gaz, avec un gonflement pendant la décompression. Ce gonflement a été couplé à un critère en allongement critique de la cavité pour reproduire les courbes donnant l'instant de cavitation pour les différents essais expérimentaux réalisés. Le modèle construit au aussi permis de reproduire qualitativement et quantitativement l'effet des paramètres du cycle en gaz sur le temps d'apparition des cavités, ainsi que l'effet de l'épaisseur des échantillons, ce qui n'avait pas été fait auparavant.

**Mots clés : Cavitation, Endommagement, Mécanique des milieux continus, Pression, Diffusion, Elasticité, Couplage, Stabilité, Hyperélasticité**

## Abstract

This thesis was focused on cavitation damage in rubbers submitted to gas decompression. Previous studies have shown cavities appearance in elastomers when a level of hydrostatic loading is reached. Cavitation may also occur on rubbers saturated with a gas pressure when this pressure is suddenly removed. Purely mechanical criterions were used in order to predict cavitation damage observed under gas-loading.

The first step of the study consisted in a temporal and spatial experimental characterization of the of the damage appearance conditions. A macroscopic pressure or a critical hydrostatic stress were not able to fully predict all experimental results. Gas diffusion adds a non-negligible temporal aspect.

These results justify the coupled diffuso-mechanical study with a numerical model at the scale of the cavity. This model consisted in a cavity placed at the center of an incompressible hyperelastic sample submitted to both mechanical loading and gas saturation. This hollow sphere model has allowed observing a stable growth of the cavity during an entire cycle, with a swelling phase during decompression. A critical elongation criterion was used during this swelling phase to qualitatively and quantitatively reproduce experimental results concerning the effect of the gas cycle on the time of appearance of the first cavity. In addition, the numerical model was able taking into account the distance from the cavity to the free surface of the sample, which has never been modeled before.

***Keywords : Cavitation, Continuum damage mechanics, Pressure, Diffusion, Elasticity, Coupling, Stability, Hyperelasticity***



*« Un bon compromis laisse toujours tout le monde en colère. »*  
*Bill Watterson, extrait de Calvin et Hobbes – Que de misère humaine*



## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier toute ma famille et plus particulièrement mes parents qui m'ont laissé faire les études que je voulais et qui m'ont toujours soutenu même lorsqu'ils ne comprenaient plus grand-chose à ce que je faisais. Merci aussi à mon frère et à Clara pour leur soutien.

Je remercie aussi particulièrement Sylvie et Jean-Claude qui m'ont permis de découvrir l'importance des interactions entre joints de salle de bain et hydrogène ou CO<sub>2</sub>. Merci pour tout ce que vous m'avez appris, pour votre disponibilité malgré vos emplois du temps chargés, et pour votre gentillesse. Merci aussi de m'avoir donné la possibilité de présenter mes travaux à de nombreuses occasions, et de travailler quelques mois dans l'équipe du Pr. Nishimura.

Merci à Guillaume pour avoir réparé la cocotte lors des manip un peu trop critiques pour la machine et à Mikaël pour l'aide lors des blocages sur la partie numérique. Un grand merci aussi à tous les membres du labo qui ont participé de près ou de loin au déroulement de ma thèse dans de bonnes conditions.

«本当にありがとうございました» à la JSPS pour m'avoir accordé une bourse et au professeur Nishimura et à toute son équipe pour m'avoir accueilli l'été dernier et fait découvrir un pays et une culture formidable.

Bien entendu merci à tous les doctorants et stagiaires avec qui j'ai travaillé pendant ces trois ans pour les bons moments passés ensemble, pour les sorties et soirées de l'ATEM et la coinche du midi. Plus particulièrement, merci aux membres du bureau 39 qui se sont succédés pendant le temps que j'ai passé au labo. Merci aussi aux volleyeurs du jeudi midi pour les « entraînements » toujours à fond.

Et pour finir, je voudrais demander pardon à Jean-Claude car je n'ai pas pu satisfaire sa devise : « Tac Tac 3 jours ». J'ai seulement réussi à faire avancer un peu le Schmilblick en 3 ans. J'espère que tu pourras te contenter d'un « Tac Tac 3 ans », qui se prolonge avec Ouseynou pour les 3 ans à venir ?



# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE 1 .....</b>	<b>19</b>
INTRODUCTION .....	20
1    STRUCTURE ET COMPORTEMENT MECANIQUE DES ELASTOMERES .....	20
1.1 <i>Structure moléculaire</i> .....	20
1.2 <i>Propriétés mécaniques</i> .....	21
1.2.1    Modélisation de l'hyperélasticité .....	21
1.2.1.1    Modèles statistiques .....	22
1.2.1.2    Modèles phénoménologiques .....	23
1.2.2    Comportement visqueux .....	25
2    CAVITATION DES ELASTOMERES .....	26
2.1 <i>Mise en évidence expérimentale</i> .....	26
2.2 <i>Modélisation</i> .....	30
2.2.1    Croissance d'un défaut préexistant .....	30
2.2.2    Apparition d'une cavité .....	34
2.2.2.1    Passage aux limites du cas de la sphère creuse .....	34
2.2.2.2    Instabilité et bifurcation d'un matériau sain .....	35
2.2.2.3    Approche moléculaire .....	35
2.2.3    Critère d'apparition .....	36
3    INTERACTION GAZ ET ELASTOMERES .....	38
3.1 <i>Propriétés des gaz étudiés</i> .....	39
3.2 <i>Diffusion de gaz dans les élastomères</i> .....	40
3.2.1    Coefficient de diffusion et de solubilité .....	40
3.2.2    Etat du gaz dans l'élastomère .....	42
3.3 <i>Dilatation due à la présence de gaz</i> .....	43
3.4 <i>Influence du gaz sur les propriétés des élastomères</i> .....	44
3.5 <i>Cavitation des élastomères sous décompression explosive</i> .....	45

3.5.1	Morphologie de l'endommagement .....	46
3.5.2	Effet de la nature du gaz.....	47
3.5.3	Effet de la pression de saturation.....	48
3.5.4	Effet de la vitesse de décompression .....	49
3.5.5	Origine des cavités.....	50
3.5.6	Modélisation de la cavitation .....	53
4	SYNTHESE ET PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE.....	56
<b>CHAPITRE 2</b>	.....	<b>61</b>
INTRODUCTION	.....	62
1	CARACTERISATION DE L'ELASTOMERE .....	62
1.1	<i>Composition chimique</i> .....	62
1.2	<i>Mise en forme et réticulation</i> .....	62
1.3	<i>Analyse mécanique dynamique</i> .....	64
1.4	<i>Essai de traction uniaxiale</i> .....	67
2	CARACTERISATION DU SYSTEME MATERIAU/GAZ.....	69
2.1	<i>Mesure du coefficient de diffusion et de la solubilité de l'hydrogène dans l'élastomère</i> .....	69
2.1.1	Principe de la mesure .....	69
2.1.2	Campagne d'essais .....	72
2.1.3	Détermination des paramètres matériau par algorithme génétique .....	72
2.1.4	Paramètres matériau retenus .....	72
2.2	<i>Essais couplés mécanique/diffusion de gaz</i> .....	73
2.2.1	Dispositif HYCOMAT .....	73
2.2.2	Système de suivi temporel et spatial.....	78
2.2.3	Détection de l'apparition de l'endommagement .....	79
2.3	<i>Application à la mesure de dilatation</i> .....	81
2.3.1	Mesure sur le polyvinyltrimetoxysilane.....	81
2.3.2	Mesure en utilisant des sphères.....	84
<b>CHAPITRE 3</b>	.....	<b>89</b>
INTRODUCTION	.....	90
1	PRINCIPE DES ESSAIS .....	90

2	MORPHOLOGIE DE L'ENDOMMAGEMENT .....	91
2.1	<i>Chronologie du phénomène sous H<sub>2</sub></i> .....	91
2.2	<i>Irréversibilité du phénomène</i> .....	95
2.3	<i>Notion de couche limite</i> .....	98
2.4	<i>Effet de la nature du gaz</i> .....	98
3	EFFET DU CYCLE DE CHARGEMENT EN GAZ .....	99
3.1	<i>Vitesse de décompression</i> .....	99
3.1.1	Temps d'apparition des cavités .....	99
3.1.2	Existence d'une pression hydrostatique critique à la cavitation .....	101
3.1.3	Existence d'une concentration en gaz critique à la cavitation.....	102
3.1.4	Epaisseur non endommagée .....	106
3.2	<i>Pression de saturation</i> .....	110
3.2.1	Temps d'apparition des cavités .....	110
3.2.2	Existence d'une pression hydrostatique critique à la cavitation .....	111
3.2.3	Existence d'une concentration en gaz critique à la cavitation.....	112
3.2.4	Epaisseur non endommagée .....	112
3.3	<i>Effet de la quantité de gaz à chargement mécanique identique</i> .....	114
4	EFFET D'UN CHARGEMENT MECANIQUE SUPERPOSE .....	116
4.1	<i>Traction</i> .....	117
4.1.1	Protocole expérimental .....	117
4.1.2	Détermination du niveau de contraintes dans l'éprouvette .....	117
4.1.3	Résultats .....	119
4.2	<i>Compression</i> .....	124
4.2.1	Protocole expérimental .....	124
4.2.2	Détermination du niveau de contraintes et de la concentration en gaz dans l'éprouvette .....	124
4.2.3	Résultats .....	127
5	CONCLUSIONS .....	134
	<b>CHAPITRE 4 .....</b>	<b>137</b>
	INTRODUCTION .....	138

1	MODELISATION DIFFUSO-MECANIQUE COUPLEE D'UNE CAVITE .....	139
1.1	<i>Description générale du modèle</i> .....	139
1.2	<i>Etapas du calcul</i> .....	141
1.3	<i>Conditions aux limites du problème de sphère creuse</i> .....	144
1.4	<i>Résolution du problème de sphère creuse</i> .....	145
1.4.1	Equilibre mécanique de la sphère creuse.....	145
1.4.1.1	Calcul des dimensions de la sphère creuse .....	145
1.4.1.2	Mise à jour de la pression et de la concentration dans la cavité .....	149
1.4.2	Diffusion du gaz .....	150
2	ANALYSE ENERGETIQUE ET TEMPORELLE ET CRITERE DE CAVITATION .....	152
2.1	<i>Analyse énergétique et stabilité du système</i> .....	152
2.2	<i>Analyse temporelle sur un cycle</i> .....	156
3	IDENTIFICATION DE L'ALLONGEMENT CRITIQUE ET PREDICTION DE L'INFLUENCE DE LA VITESSE DE DECOMPRESSION .....	160
3.1	<i>Etude sur une taille de cavité fixée</i> .....	160
3.2	<i>Effet de la taille initiale de la cavité</i> .....	163
4	INFLUENCE DE LA PRESSION DE SATURATION .....	166
5	INFLUENCE DE LA QUANTITE DE GAZ .....	167
6	INFLUENCE DU CHARGEMENT MECANIQUE.....	170
7	PREDICTION DE L'EPAISSEUR NON ENDOMMAGEE EN SURFACE .....	173
8	INFLUENCE DU MATERIAU ET DU GAZ.....	180
8.1	<i>Influence de la rigidité du matériau</i> .....	180
8.2	<i>Influence de la solubilité</i> .....	181
8.3	<i>Influence du coefficient de diffusion</i> .....	183
9	CONCLUSIONS .....	185
	<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>189</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>195</b>





# Introduction générale

Les élastomères sont constitués de chaînes d'atomes liées entre elles par des liaisons chimiques et formant une structure enchevêtrée. Les liaisons chimiques et les enchevêtrements confèrent à la structure une faible rigidité ainsi qu'une capacité du matériau à se déformer de plusieurs centaines de pourcents de façon réversible lors de l'application d'efforts extérieurs. Une autre caractéristique de ces matériaux est leur quasi incompressibilité. Ces propriétés permettent leur utilisation en tant que joint d'étanchéité. Lorsque c'est le cas, le matériau est sollicité mécaniquement tout en étant en contact avec des liquides ou des gaz. Un exemple concret d'utilisation de matériaux élastomériques dans des conditions de sollicitation complexes concerne les véhicules dits à hydrogène. Ces véhicules se servent de l'hydrogène soit dans un moteur à explosion, soit avec une pile à combustible pour produire de l'électricité qui est ensuite utilisée pour alimenter un moteur électrique. Cela nécessite d'avoir un réservoir à hydrogène dont un exemple de système de rechargement est donné en Figure 1.

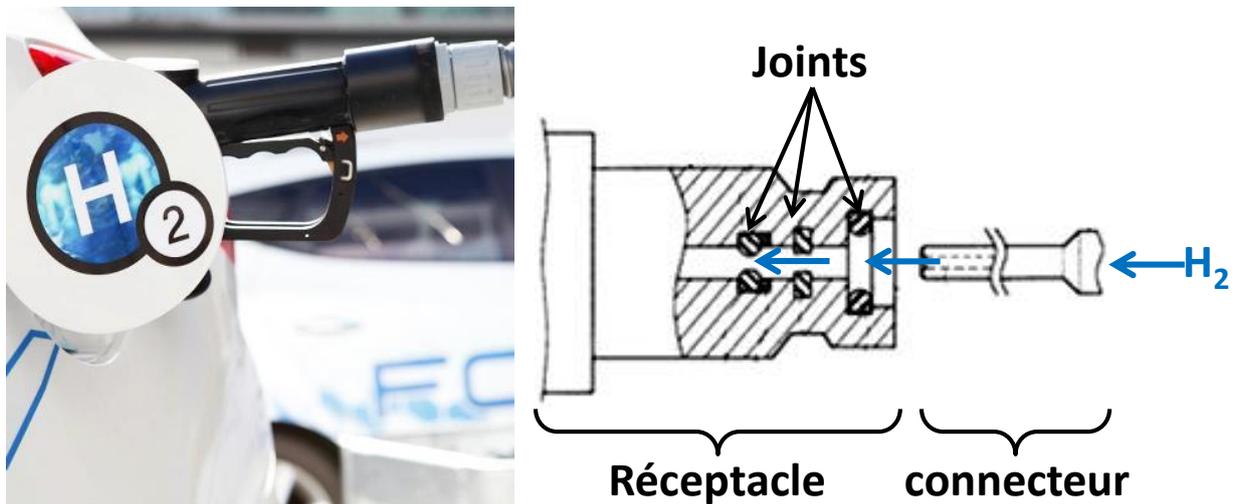


Figure 1 : Dispositif de recharge de réservoir à hydrogène pour véhicules [1].

Comme le montre la Figure 1, des joints assurent l'étanchéité entre le connecteur fournissant l'hydrogène et le réceptacle lié au réservoir. Ces joints sont soumis à une brusque montée en pression jusqu'à 90 MPa au début du chargement puis à une toute aussi rapide décompression jusqu'à la pression atmosphérique. Pendant ce cycle en gaz que subissent les joints, la température varie entre -30 °C et 85 °C. Pendant la phase de remplissage du réservoir, une partie de l'hydrogène se diffuse dans l'élastomère. Ensuite, lorsque le connecteur est enlevé et que la pression revient à la pression atmosphérique, le gaz présent dans le matériau peut, sous certaines conditions, endommager le joint par la formation de cavités et de fissures. Le joint ne peut alors plus assurer sa fonction d'étanchéité. Il est donc capital de comprendre ce phénomène pour l'éviter et s'assurer de la sécurité du grand public lors du déploiement de ce type de véhicules dans les années à venir.

Ce même phénomène de formation de cavités à la suite d'une décompression rapide en gaz ne se produit pas uniquement sous hydrogène. Un autre exemple de ce phénomène est donné en Figure 2. La Figure 2b représente une vue en coupe du stator d'une pompe rotative axiale (aussi connue sous le nom de pompe Moineau). Ces pompes sont constituées d'un stator métallique recouvert d'une structure hélicoïdale faite dans un élastomère et d'un rotor métallique. Comme cela est visible sur la Figure 2a, l'ensemble permet de pomper un fluide ou un gaz. Ce dispositif est utilisé comme système de pompage dans les puits de forage car il peut facilement être inséré dans les puits. En phase d'utilisation, le stator est en contact avec l'espèce pompée qui se diffuse dans le matériau. En cas de retrait de la pompe du puits ou d'une chute brutale de pression, l'endommagement par cavitation peut se produire ce qui peut entraîner la nécessité de changer le dispositif de pompage. Cette opération peut être très coûteuse car elle implique l'arrêt de l'extraction et le retrait de la pompe du puits.

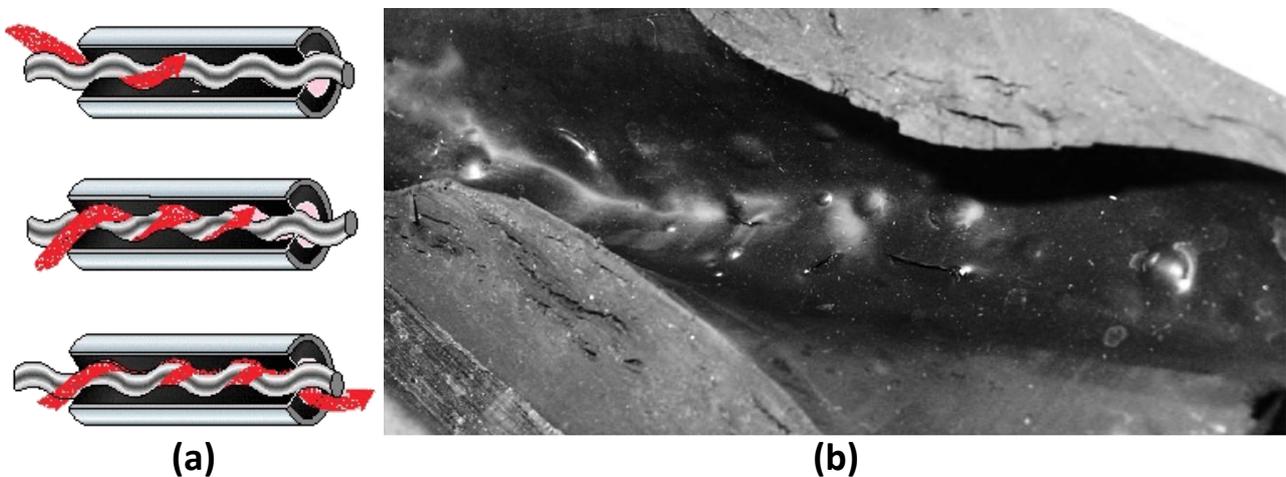


Figure 2 : (a) schéma de fonctionnement d'une pompe rotative axiale [2] et (b) exemple d'endommagement par cavitation d'un stator [3].

Ces deux exemples concrets mettent en lumière la nécessité de comprendre le phénomène de formation de cavités lors d'une décompression de gaz qualifiée d'explosive pour pouvoir le prévoir et l'empêcher.

Le phénomène de cavitation des élastomères n'est pas nouveau puisqu'il a été mis en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Les premiers essais de mise en évidence ont consisté à placer un échantillon d'élastomère cylindrique entre deux plaques métalliques et à mettre l'ensemble en traction pour générer au centre de l'éprouvette une dépression hydrostatique. Lorsque le chargement appliqué dépasse un certain seuil, une cavité se forme au centre de l'élastomère. Des critères ont été mis en place pour relier le chargement critique aux paramètres mécaniques du matériau étudié.

En parallèle des études sur la cavitation des élastomères induite par un chargement purement mécanique, des travaux ont porté sur la cavitation induite par une décompression de gaz après une phase de saturation. En plus de l'effet de la nature du gaz et de l'élastomère, le principal

paramètre étudié est le niveau de pression de saturation qui, s'il est suffisamment faible, permet d'éviter l'endommagement des éprouvettes. Le niveau de pression de saturation en dessous duquel aucune cavité n'est visible correspond au niveau de dépression hydrostatique nécessaire pour faire caviter le même matériau sous chargement purement mécanique. Quelques études ont montré que les observations concernant la cavitation induite par du gaz ne pouvaient pas entièrement être expliquées avec des considérations purement mécaniques et que la diffusion de gaz avait un rôle dans l'endommagement : la densité de cavités diminue lorsque la vitesse de décompression devient faible et il existe une zone en proche paroi et au centre d'échantillons non saturés qui ne s'endommage pas. Ainsi, la cavitation sous décompression explosive ne peut pas entièrement être expliquée par des modèles purement mécaniques et il est capital de comprendre le rôle de la diffusion de gaz dans la cavitation des élastomères.

L'objectif du travail présenté ici est d'étudier, expérimentalement et numériquement la cavitation d'un élastomère sous décompression de gaz pour comprendre le rôle du chargement mécanique et de la diffusion de gaz sur le phénomène. Les essais présents dans la littérature ont montré l'influence de ces deux paramètres mais aucun critère n'est actuellement capable de prédire la cavitation d'un élastomère soumis à une situation réelle telle qu'un cyclage, une décompression partielle, ou une décompression d'un matériau non saturé.

Ce manuscrit s'articule en quatre parties. La première partie présente brièvement les élastomères avant de s'attarder sur la cavitation sous chargement mécanique ainsi que pendant une décompression de gaz. Il présente aussi plus généralement les interactions entre gaz et élastomères.

La deuxième partie présente le matériau utilisé pour la partie expérimentale. Dans ce chapitre sont présentés les paramètres mécaniques de l'élastomère et de diffusion de l'hydrogène dans le matériau, l'hydrogène étant le principal gaz d'étude.

La troisième partie développe les résultats expérimentaux du travail. Cette partie expérimentale a consisté à étudier les effets des différents paramètres du cycle en gaz tels que la pression de saturation, la vitesse de décompression ou le temps de maintien à pression maximale pour comprendre le rôle du gaz sur l'aspect temporel et spatial de la cavitation. Cette étude s'accompagne d'une série d'essais portant sur l'effet d'un chargement mécanique superposé au cycle en gaz pour étudier l'effet d'une composante purement mécanique sur l'endommagement.

Enfin, la quatrième partie vise à étudier numériquement la réponse temporelle d'une cavité pré existante située au centre d'une éprouvette soumise aux différents cycles en gaz et mécaniques réalisés expérimentalement. L'objectif est d'étudier les échanges gazeux entre cette cavité et son milieu environnant pour comprendre quel est l'élément moteur de la formation de cavités visibles à l'œil nu à partir de pré cavités.



# **CHAPITRE 1**

## **Eléments bibliographiques**

## Introduction

Cette thèse s'intéresse à la problématique de l'endommagement des élastomères sous un chargement couplant mécanique et diffusion de gaz. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser à l'endommagement par cavitation. Ce type d'endommagement sous chargement purement mécanique a été un sujet de recherche important avec de nombreuses études expérimentales et modèles développés pour le comprendre et le prédire. Cependant, très peu d'études ont porté sur la cavitation induite par un chargement en gaz et a fortiori si l'on superpose à la pression de gaz un chargement mécanique. Ceci s'explique par la complexité de mise en œuvre d'essais et de modèles couplés.

Ce chapitre va introduire brièvement les concepts qui seront nécessaires à la compréhension de la cavitation des élastomères sous environnement gazeux et qui seront repris dans la suite du manuscrit pour discuter du choix des hypothèses de cette étude et confronter les résultats obtenus à la littérature existante. Après une description de quelques caractéristiques et propriétés des élastomères, nous allons nous intéresser à l'endommagement par cavitation de ces matériaux puis à leurs interactions avec des gaz.

### 1 Structure et comportement mécanique des élastomères

Bien que ramené en Europe par des explorateurs de l'Amérique du Sud au 16<sup>ème</sup> siècle, le latex sécrété par l'hévéa ne trouve pas tout de suite d'application industrielle, ce matériau n'étant pas stable car collant lorsque exposé au soleil et cassant sous basses températures. Ce matériau est étudié par de La Condamine et Fresneau de La Gataudière entre 1736 et 1750. De La Condamine est à l'origine du mot caoutchouc, formé des mots « Cao » et « tchu » qui signifient respectivement « bois » et « pleure » en queshua. Cependant, jusqu'à l'invention du procédé de réticulation par vulcanisation par Charles Goodyear en 1839, ce matériau ne trouvera que quelques applications industrielles telle que l'imperméabilisation de tissus ou la confection des premières gommes. Le procédé de réticulation consiste à lier l'enchevêtrement de chaînes avec des liaisons fortes qui confèrent une stabilité au matériau tout en lui permettant de se déformer de plusieurs centaines de pourcents sans se rompre.

#### 1.1 Structure moléculaire

Un élastomère est formé de longues chaînes enchevêtrées et liées entre elles lors du processus de réticulation qui vise à créer des liaisons chimiques entre ces chaînes pour obtenir un réseau ayant une certaine rigidité. Ces liaisons appelées points de réticulation ne sont pas créées de façon totalement homogène et le réseau peut comporter des inhomogénéités de densité et de points de réticulation (Figure 1.1). Par ailleurs, les élastomères sont, à température ambiante, des polymères amorphes au-dessus de leur température de transition vitreuse ce qui entraîne, de par la mobilité des chaînes les unes par rapport aux autres, des changements aisés de conformation.

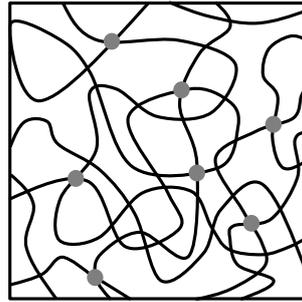


Figure 1.1 : représentation schématique d'un réseau de chaînes carbonées réticulées (représentées avec les ronds gris).

La densité de points de réticulation est relativement faible ce qui permet des mouvements relativement importants des chaînes les unes par rapport aux autres, entraînant la possibilité de déformer de façon réversible le matériau sur plusieurs centaines de pourcents. Des changements de propriétés physiques et mécaniques sont aussi possibles par l'ajout de renforts tels que les noirs de carbone ou les particules de silices.

## 1.2 Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des élastomères est généralement modélisé dans le cadre des grandes déformations, souvent à partir des allongements  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , et  $\lambda_3$  suivant les trois directions principales.

Les modélisations faites visent à reproduire deux caractéristiques importantes de ce type de matériau, à savoir la grande déformabilité du réseau tridimensionnel de chaînes et les changements possibles de conformation des liaisons atomiques. La première caractéristique se traduit par une élasticité du matériau dont le moteur est la variation d'entropie liée à l'orientation des chaînes. La seconde caractéristique se situe à l'échelle inférieure, à savoir à l'échelle d'une chaîne dont les atomes peuvent bouger les uns par rapport aux autres avec une certaine fréquence qui dépend de la température et qui ajoute une contribution visqueuse sous certaines conditions de températures et vitesses de chargement.

### 1.2.1 Modélisation de l'hyperélasticité

Comme décrit ci-dessus, le réseau de chaînes constituant un élastomère a la possibilité de se déformer de plusieurs centaines de pourcents.

Deux approches sont possibles pour modéliser ce comportement hyperélastique des élastomères : l'approche phénoménologique ou l'approche statistique. Ces deux approches consistent à écrire la densité d'énergie de déformation du matériau  $w$  qui relie la contrainte  $\bar{\sigma}$  à l'allongement  $\bar{\lambda}$  dans un matériau :

$$\bar{\sigma} = \frac{\partial w}{\partial \bar{\lambda}} \quad 1.3$$

### 1.2.1.1 Modèles statistiques

Les modèles statistiques ont une base physique et décrivent la réponse d'un réseau de blocs élémentaires de chaînes. Pour cela, les modèles décrivent l'entropie d'une chaîne isolée en fonction des conformations possibles de cette chaîne lorsque ses extrémités sont à une distance  $r$  donnée, puis l'entropie globale du système constitué de plusieurs chaînes. Le lien entre  $r$  et les déformations principales macroscopiques est décrit à l'aide d'une schématisation périodique dont le motif élémentaire présente différentes géométries et fait intervenir un nombre variable de chaînes selon le modèle (Figure 1.2).

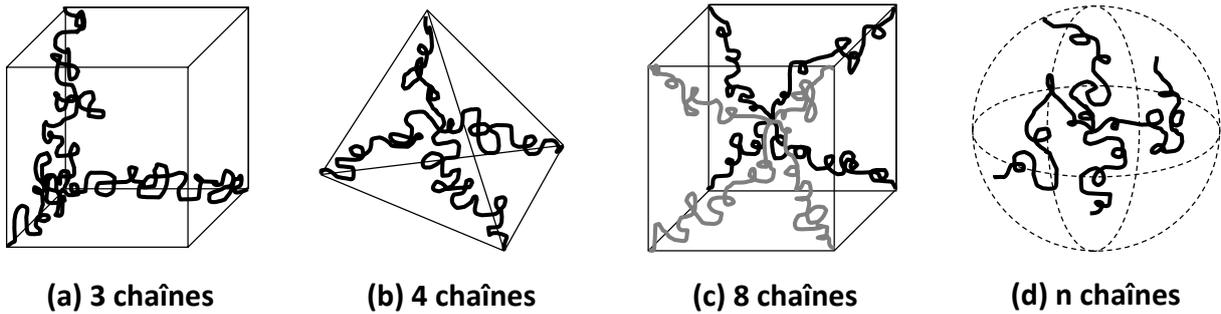


Figure 1.2 : représentation schématique du bloc élémentaire des principaux modèles statistiques de modélisation de l'hyperélasticité.

Le modèle à 3 chaînes de James et Guth [4, 5] (Figure 1.2a) privilégie les trois axes de déformation principaux et induit donc une anisotropie inhérente, pouvant être supprimée par un système constitué d'un grand assemblage de chaînes. Le modèle à 4 chaînes de Flory et Rehner [6, 7] (Figure 1.2b) développé 30 ans plus tard est similaire au précédent et a les mêmes inconvénients.

Le modèle à 8 chaînes de Arruda et Boyce [8] (Figure 1.2c) est basé sur un bloc composé de 8 chaînes et a l'avantage de ne nécessiter que deux paramètres, le module initial et le taux d'extension limite des chaînes  $N$  :

$$w = Nk_B T \left[ \beta \sqrt{\frac{I_1}{3}} - \sqrt{n} \ln \left( \frac{\sinh(\beta)}{\beta} \right) \right] \quad 1.4$$

Avec  $\beta$  défini comme suit :

$$\beta = \mathcal{L}^{-1} \left( \sqrt{\frac{I_1}{3n}} \right) \quad 1.5$$

$\mathcal{L}^{-1}$  est l'inverse de la fonction de Langevin,  $n$  le nombre de chaînes du réseau,  $k$  la constante de Boltzmann et  $I_1$  le premier invariant du tenseur gauche de Cauchy-Green.

Les invariants  $I_1$ ,  $I_2$ , et  $I_3$  sont indépendants du choix des axes pour la mesure des allongements. Ils s'expriment en fonction des allongements dans les trois directions principales :

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad 1.6$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad 1.7$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \quad 1.8$$

L'utilisation de ces invariants permet de s'affranchir du système d'axes et d'avoir une écriture condensée avec une facilité de visualisation des cas incompressibles ou non par l'intermédiaire du troisième invariant  $I_3$  qui vaut 1 dans les cas incompressibles.

Le modèle d'Arruda-Boyce ne nécessitant que 2 paramètres, il est donc simple à identifier et permet de mieux approcher la traction équibiaxiale que les modèles à 3 ou 4 chaînes tout en restant dans le cadre d'un matériau hyperélastique.

Enfin, le modèle à nombre aléatoire de chaîne de Wu et Van der Giessen [9] (Figure 1.2d) basé sur les travaux de Treloar [10] considère une distribution uniforme de chaînes sur une sphère unité. Ce modèle, plus précis que celui d'Arruda et Boyce du point de vue des considérations physiques et dans sa capacité à reproduire les courbes expérimentales, est cependant plus complexe à utiliser car il nécessite des intégrations numériques.

Tous ces modèles, aussi sophistiqués qu'ils soient, ne prennent pas en compte des enchevêtrements entre les chaînes. Ces derniers participent, dans une moindre mesure que les points de réticulation, à la résistance mécanique du réseau. Ce manque est comblé avec le modèle proposé par Edwards et Vilgis [11] qui intègre cette influence avec une distribution d'enchevêtrements en plus des points de réticulation.

### 1.2.1.2 Modèles phénoménologiques

Comme précisé ci-dessus, le modèle à nombre aléatoire de chaînes se base sur les travaux de Treloar qui a mis au point un des premiers modèles hyperélastique incompressible basé sur une approche physique et utilisant uniquement le premier invariant [12, 13] :

$$w = C_1(I_1 - 3) \quad 1.9$$

Ce modèle est valable pour décrire la réponse d'un système stable (pas de post-réticulation, dégradation, cristallisation,...) constitué de chaînes indépendantes idéales (sans barrière de potentiel entre conformations), flexibles, assez longues pour un traitement par statistique Gaussienne. Ces chaînes doivent former un réseau idéal sans enchevêtrement piégé, chaîne ou cycle pendant, molécule libre. Les chaînes doivent être liées par une distribution équilibrée entre nœuds de réticulation et le réseau doit se déformer affinement. Ce modèle phénoménologique et non pas statistique s'appuie donc sur une justification moléculaire et est simple à identifier car il ne contient qu'une seule inconnue à déterminer par un simple essai de traction.

Il existe de nombreux autres modèles phénoménologiques plus ou moins complexes qui sont résumés dans le schéma non exhaustif suivant [14] qui contient aussi des modèles statistiques :

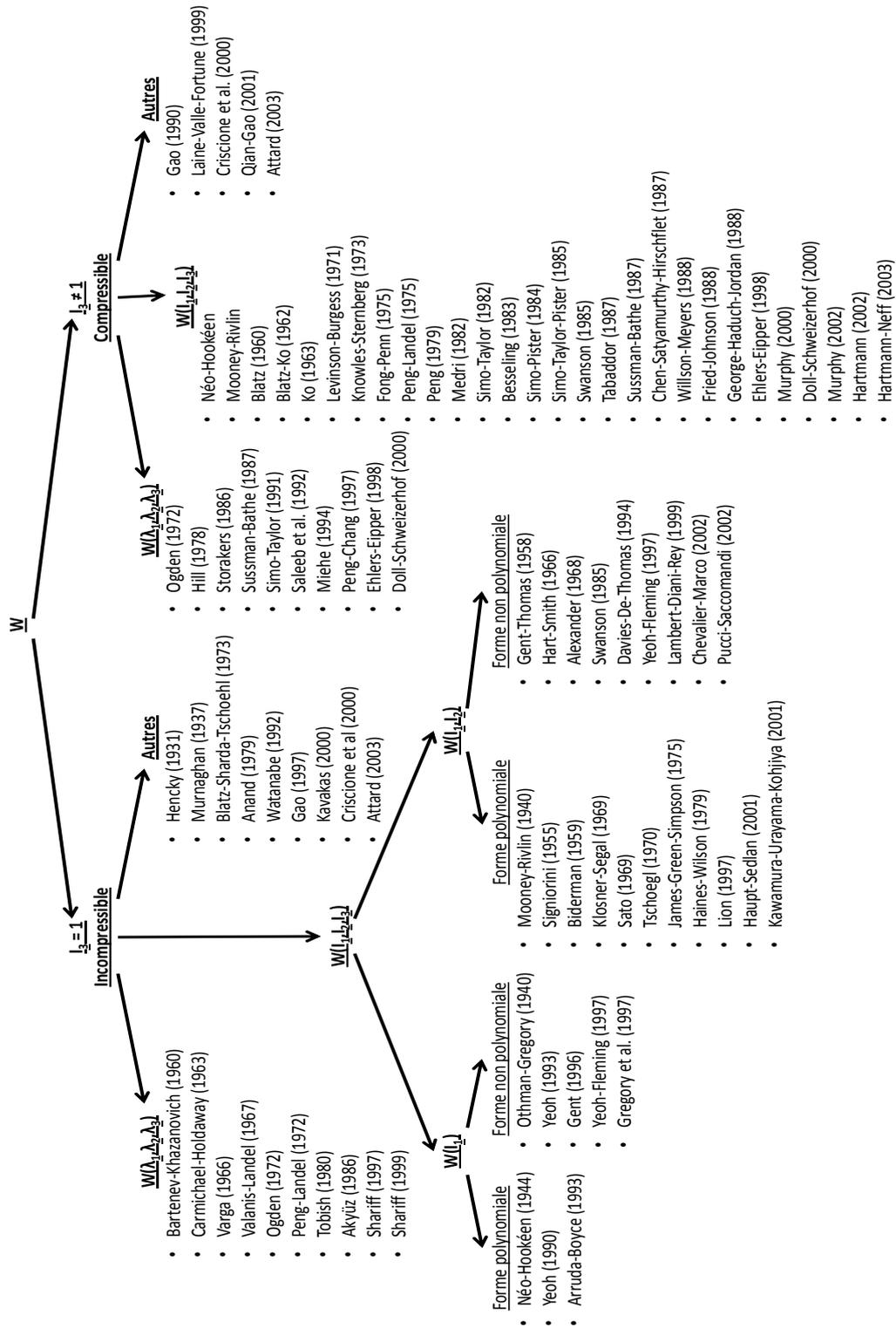


Figure 1.3 : Classement des densités d'énergie de déformation de modèles statistiques et phénoménologiques [14].

Les modèles référencés dans la Figure 1.3 sont classés suivant l'utilisation ou non des invariants  $I_1$ ,  $I_2$ , et  $I_3$ .

Comme le montre la figure ci-dessus, les modèles phénoménologiques sont nombreux et certains sont des enrichissements de modèles plus anciens. Cela est par exemple le cas du modèle hyperélastique de Mooney-Rivlin [15, 16] (Equation 1.10) qui est un enrichissement du modèle Néo-Hookéen, modèle dont l'écriture de l'énergie de déformation du matériau est identique au modèle de Treloar (Equation 1.9).

$$w = \sum_{m,n,p=0}^{\infty} C_{mnp} (I_1 - 3)^m (I_2 - 3)^n (I_3 - 3)^p \quad (C_{000} = 0) \quad 1.10$$

La prise en compte du terme en  $I_2$  permet de reproduire de façon plus précise le comportement biaxial des élastomères et le terme en  $I_3$  permet de gérer l'incompressibilité. Cette prise en compte ou non de la compressibilité est d'ailleurs le premier niveau de distinction des modèles de la Figure 1.3. La deuxième distinction concerne l'utilisation ou non des invariants dans l'écriture de la densité d'énergie de déformation. Le recours à ce formalisme, bien que pratique car indépendant du repère d'écriture et permettant de facilement identifier la prise en compte de la compressibilité du matériau, n'est cependant pas systématique et des modèles tel que celui d'Ogden, valable pour un matériau incompressible, n'y ont pas recours [17] :

$$w = \sum_{n=0}^{\infty} C_n (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3) \quad 1.11$$

### 1.2.2 Comportement visqueux

Tous les modèles hyperélastiques présentés ci-dessus ont comme point commun la non prise en compte d'une composante visqueuse. Cette part visqueuse, qui est due à des changements de conformations dans les chaînes, devient non négligeable sous certaines conditions de températures et vitesses de sollicitation. Les modèles visco-hyperélastiques permettent entre autres de prendre en compte un comportement différent lors d'une sollicitation plus ou moins rapide. Pour les élastomères, cette caractéristique est importante lors d'essais cycliques mais aussi lors de chargements rapides à fort taux d'extension. Des chercheurs ont proposé des modèles intégrant ce comportement visqueux [18, 19] pour reproduire les résultats observés expérimentalement [20-22].

Une méthode couramment utilisée pour appréhender un comportement visco-hyperélastique ou viscoélastique passe par l'utilisation de modèles rhéologiques. Ceux-ci sont basés sur la schématisation du comportement d'un matériau à l'aide de ressorts, amortisseurs, et d'autres composants de base reliés en parallèle et/ou en série. Pour les modèles viscoélastiques, chaque ressort possède une rigidité et chaque amortisseur ajoute une composante visqueuse avec un temps caractéristique donné. Les modèles visco-hyperélastiques sont identiques sur le principe, le ressort étant cette fois associé à une densité d'énergie de déformation pouvant avoir une écriture plus ou moins complexe. Un exemple de modèle rhéologique dit de Maxwell généralisé (c'est-à-dire mettant en parallèle une série de ressorts reliés à des amortisseurs) est donné ci-dessous.

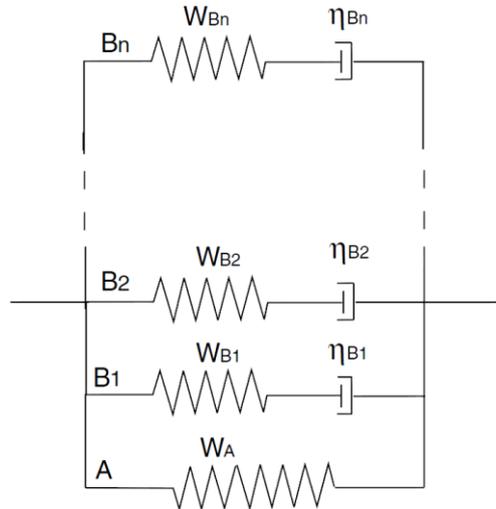


Figure 1.4 : représentation schématique d'un modèle rhéologique utilisable pour mettre en place un modèle visco-hyperélastique [19].

Ces modèles conduisent donc à une écriture de la relation entre la réponse du matériau et le chargement imposé plus complexe que les modèles hyperélastiques, ils sont donc à utiliser que lorsque cela est nécessaire.

## 2 Cavitation des élastomères

Une dépression hydrostatique suffisamment importante sur un élastomère peut entraîner dans certains cas l'apparition d'un endommagement sous forme de cavités (Figure 1.5). Ce phénomène appelé cavitation [23] peut conduire à la ruine du matériau par coalescence des cavités et développement de fissures.



(a :  $h = 2,5 \text{ mm}$ ) (b :  $h = 5 \text{ mm}$ ) (c :  $h = 10 \text{ mm}$ ) (d :  $h = 25 \text{ mm}$ )

Figure 1.5 : exemple d'endommagement dans des cylindres de 100 mm de diamètre et différentes épaisseurs  $h$  en styrène-butadiène et soumis à une traction suivant leurs faces circulaires [24].

### 2.1 Mise en évidence expérimentale

Une des premières expériences de mise en évidence du phénomène de cavitation dans les élastomères date de 1959 [25]. Elle consiste à mettre en traction un échantillon cylindrique collé entre deux cylindres métalliques afin de générer une contrainte hydrostatique au centre de celui-ci (Figure 1.6).

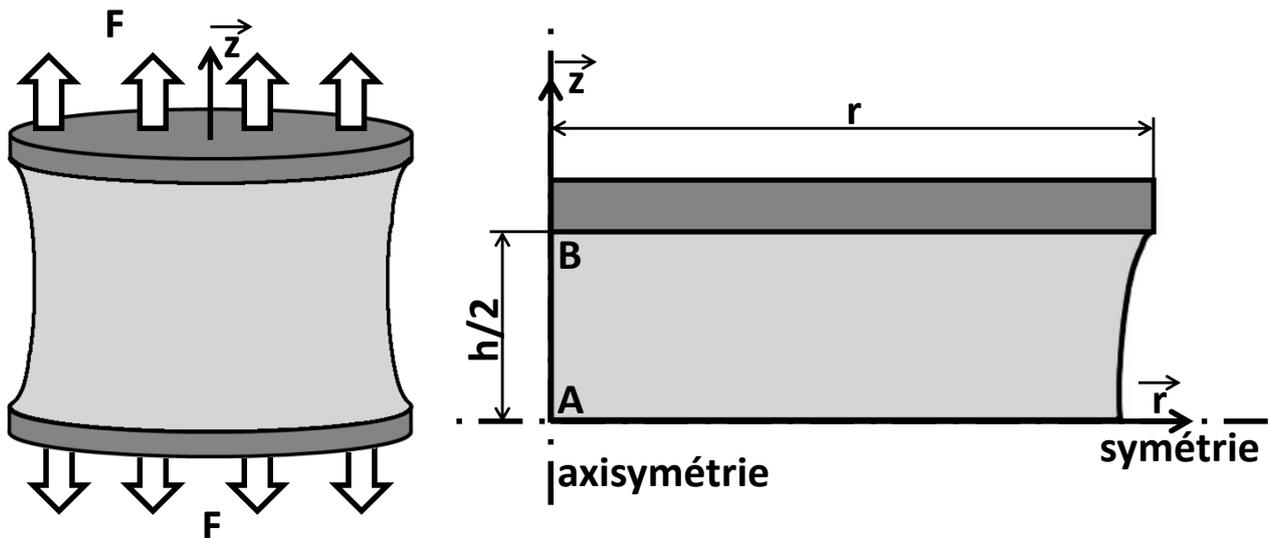


Figure 1.6 : représentation schématique et en coupe de l'essai du "Poker Chip Test" d'après [25].

La dépression hydrostatique au centre de l'échantillon (en A sur la Figure 1.6) est maximale et peut être reliée à la contrainte de traction exercée par la relation suivante :

$$\frac{F}{S} = \frac{1}{2} Tr(\bar{\sigma}) \left( 1 + \frac{2h^2}{r^2} \right) \text{ pour } h < r \quad 1.12$$

avec F l'effort de traction exercé sur les cylindres métalliques de surfaces supérieure et inférieure S, r et h le rayon et la hauteur initiaux de l'échantillon, et  $Tr(\bar{\sigma})$  la trace du tenseur des contraintes  $\bar{\sigma}$  au centre de l'échantillon.

L'apparition des cavités au centre de l'échantillon est détectée par un changement de pente sur la courbe de traction, illustré avec la Figure 1.7.

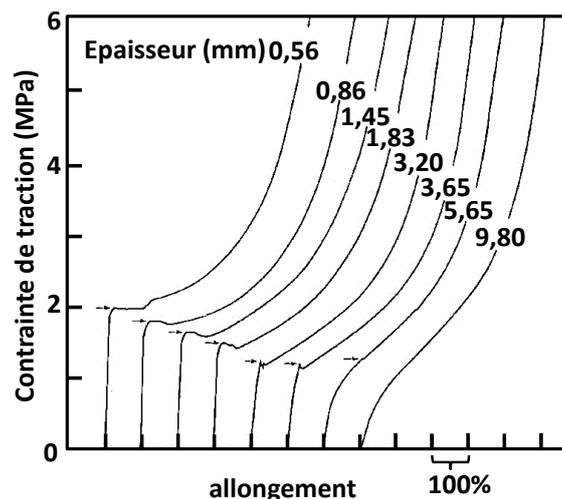


Figure 1.7 : dépression hydrostatique au centre de l'échantillon en fonction de l'allongement vertical pour un élastomère vulcanisé avec un cylindre de 10mm de rayon et différentes épaisseurs [25].

Cette figure présente l'évolution de la contrainte de traction en fonction de l'allongement de l'échantillon pour différentes épaisseurs de cylindre. Cette dernière grandeur influe sur la courbe relevée ainsi que sur la morphologie d'endommagement (Figure 1.5) car la répartition des contraintes dans l'échantillon est influencée par la géométrie de l'éprouvette, et plus particulièrement par le rapport entre le rayon et la hauteur du cylindre (Figure 1.8). Les éprouvettes très fines ont leur zone centrale dilatée de façon homogène avec une dépression hydrostatique homogène, et, plus l'épaisseur de l'éprouvette est importante, plus la dépression hydrostatique va diminuer au centre de l'échantillon pour une même contrainte de traction imposée. Cela explique la diminution de la force de traction nécessaire pour générer la cavitation, l'équation 1.3 n'étant pas valide pour les échantillons trop fins.

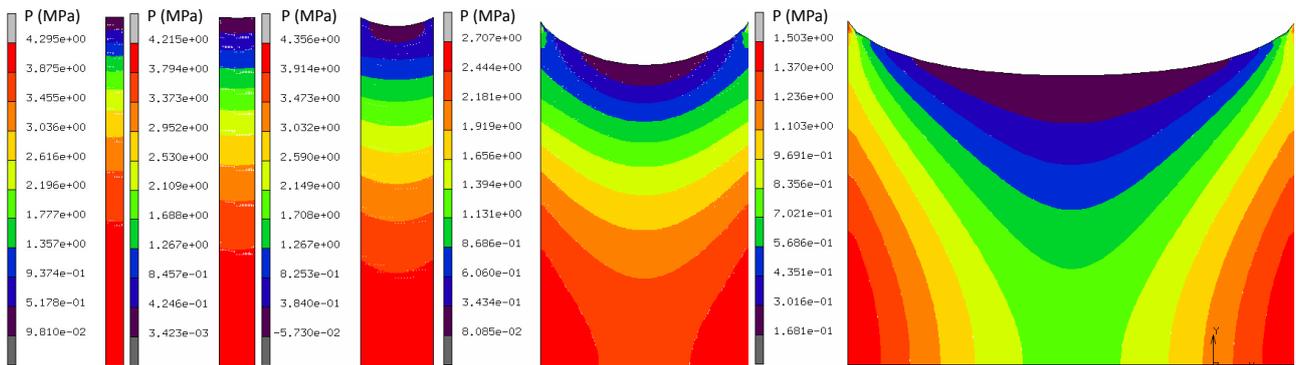


Figure 1.8 : influence de la géométrie d'échantillon sur la répartition de la pression hydrostatique dans les échantillons à la déformation correspondant à la cavitation [24].

A partir d'essais avec plusieurs matériaux et dans le but de mettre en place un critère de cavitation dans les élastomères, il est possible de relier la dépression nécessaire pour avoir un endommagement au module d'Young du matériau (Figure 1.9).

La courbe obtenue fait apparaître une relation linéaire entre la dépression nécessaire pour amorcer la cavitation  $P_c$  et le module d'Young  $E$  du matériau :

$$P_c = \frac{5}{6}E \quad 1.13$$

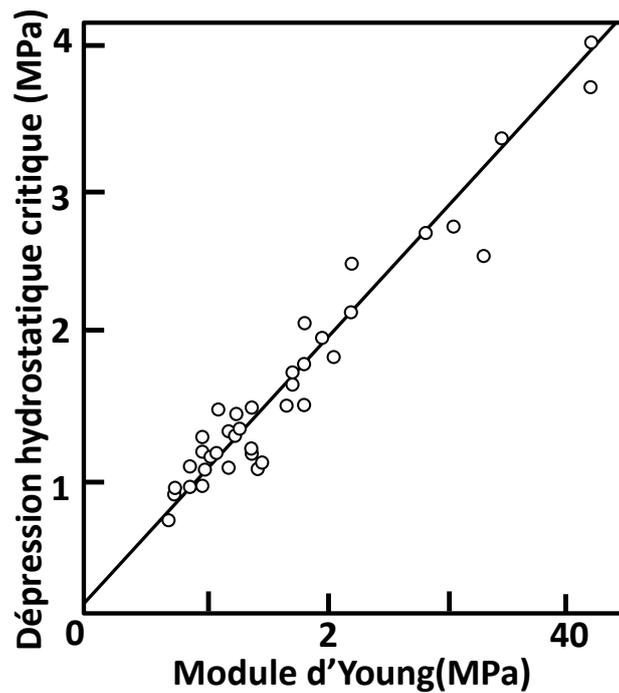


Figure 1.9 : dépression hydrostatique nécessaire pour avoir cavitation de l'élastomère en fonction du module d'Young du matériau [25].

Les essais présentés permettent donc de détecter un changement de pente dans la courbe de la contrainte en fonction de l'allongement mais ne permettent pas de suivre visuellement son développement dans l'éprouvette et de s'assurer que le changement de pente constaté correspond bien à la formation de cavité(s). Les travaux de Lindsey [26], et plus récemment la thèse de Cristiano [27, 28], ont levé cette limite en visualisant l'endommagement par cavitation dans des échantillons en polyuréthane transparent soumis à une contrainte hydrostatique (Figure 1.10).

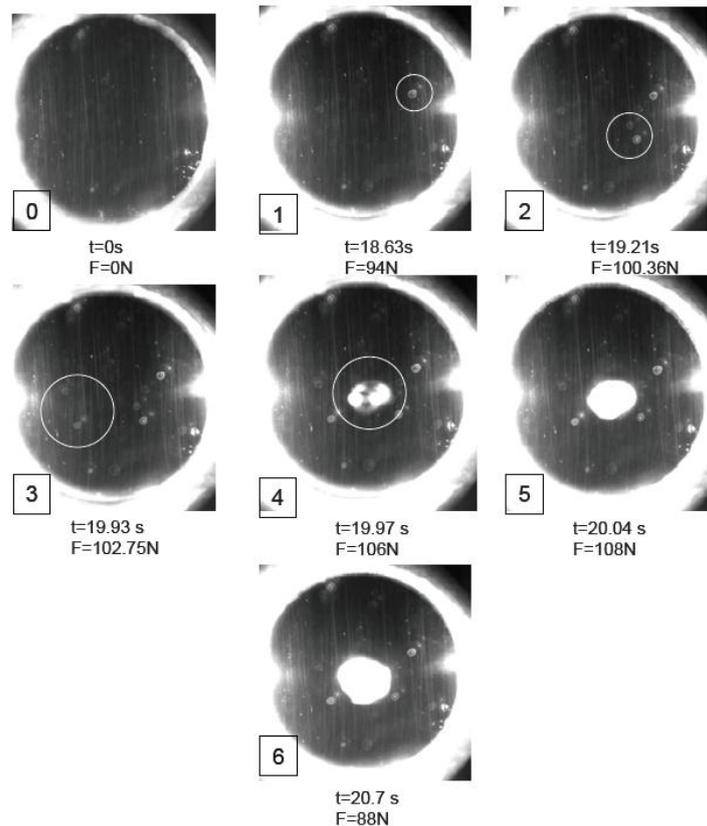


Figure 1.10 : exemple de suivi de la cavitation sous chargement mécanique dans un polyuréthane transparent [29].

Pour prédire et modéliser ce phénomène, deux approches ont été développées en décrivant soit l'apparition d'une cavité à partir d'un matériau sain, soit le développement d'une macro cavité à partir d'un défaut préexistant.

## 2.2 Modélisation

### 2.2.1 Croissance d'un défaut préexistant

Pour expliquer les résultats obtenus expérimentalement lors du Poker Chip Test, Gent et Lindley ont supposé l'existence d'un défaut sphérique présent dans le matériau avant chargement et ont étudié le développement de celui-ci lorsqu'il est placé dans un matériau hyperélastique incompressible soumis à une dépression hydrostatique [25]. La fonction de densité d'énergie de déformation utilisée est celle donnée en équation 1.9. Ce modèle, mis en place par Green et Zerna [30], permet de déterminer la dépression hydrostatique en fonction de l'allongement du défaut sphérique. La courbe obtenue permet de retrouver la relation entre dépression critique et module d'Young du matériau décrite avec l'équation 1.13 en supposant un déchirement de la paroi de la cavité pour un allongement compris entre 4 et 10.

De nombreux modèles ont porté sur ce sujet et sont basés sur la théorie de la sphère creuse développée par Ball [31]. Une sphère creuse constituée d'un matériau présentant un comportement non linéaire est soumise à un chargement hydrostatique sur sa surface extérieure (Figure 1.11).

La réponse de celui-ci admet une bifurcation d'équilibre qui se traduit par une augmentation rapide du diamètre de la cavité associée à l'apparition expérimentale d'une cavité visible.

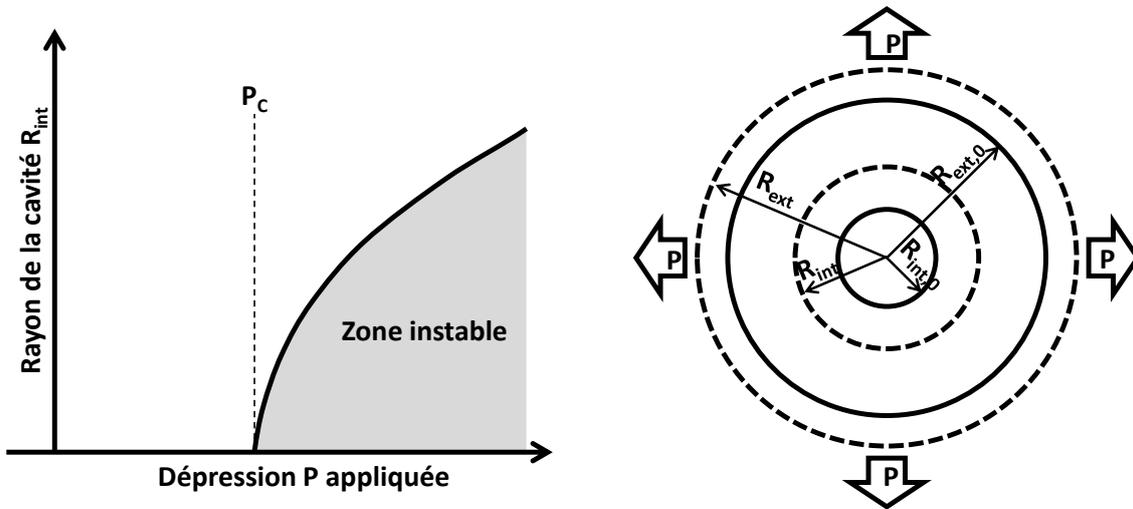


Figure 1.11 : évolution du rayon intérieur d'une cavité sphérique (à gauche et représentation schématique de l'évolution des dimensions de la sphère creuse soumise à une dépression hydrostatique  $P$  [31].

Dans le cas hyperélastique incompressible avec prise en compte de la tension de surface qui tend à refermer la cavité si elle est suffisamment petite [32], il est possible de calculer l'évolution de l'énergie potentielle  $E_{pot}$  d'une sphère creuse de rayon intérieur initial  $R_{int,0}$  soumise à une dépression hydrostatique  $P$  en fonction de l'allongement tangentiel du rayon intérieur  $\lambda = R_{int}/R_{int,0}$ , et de déterminer la ou les dimensions admissibles pour la cavité.

L'énergie potentielle est calculée à partir du travail d'un effort de traction sur la surface externe de la sphère creuse, de la contribution de la tension de surface qui tend à empêcher l'ouverture de la cavité, et de la densité d'énergie définie à l'équation 1.9 :

$$E_{pot} = W + E_{\gamma} - W_{p_{ext}} \quad 1.14$$

avec  $W$  l'énergie de déformation calculée comme l'intégrale sur la sphère creuse de la densité d'énergie de déformation (Equation 1.9),  $E_{\gamma}$  l'énergie de tension de surface et  $W_{p_{ext}}$  le travail de l'effort extérieur :

$$W = \iiint_{R_{int}}^{R_{ext}} w dR \quad 1.15$$

$$E_{\gamma} = 4\pi\gamma R_{int}^2 \quad 1.16$$

$$W_{p_{ext}} = P_{ext} S_{ext} (R_{int} - R_{int,0}) \quad 1.17$$

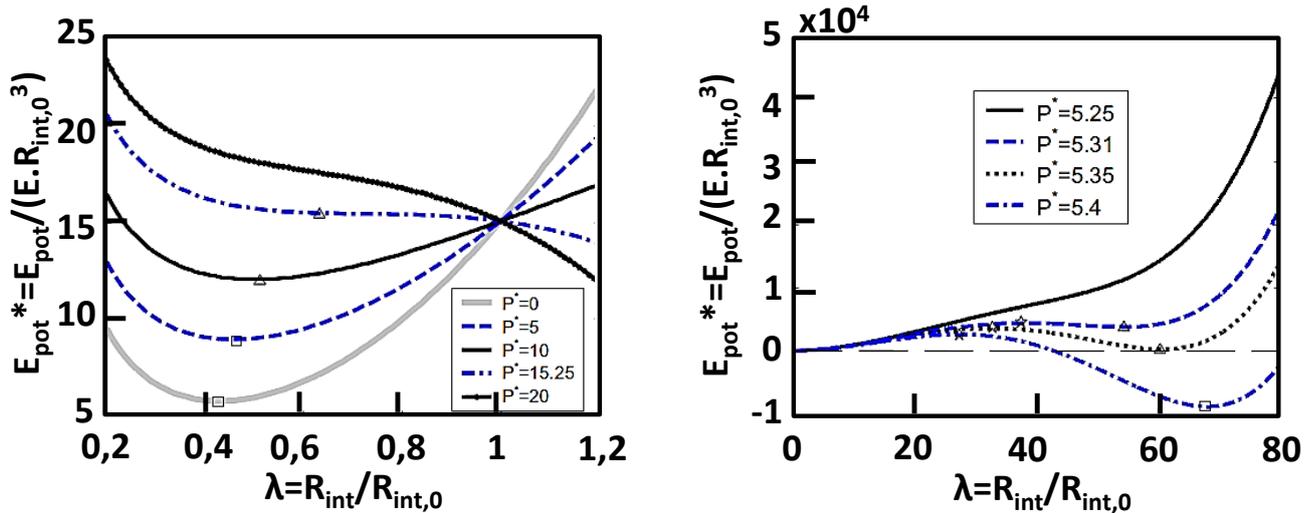


Figure 1.12 : énergie potentielle de la sphère creuse normalisée par  $(E.R_{int,0}^3)$  fonction de l'allongement du rayon intérieur pour différentes dépressions  $P$  normalisées par  $E/6$ . Rayon initial de la cavité  $R_{int,0} = 0,5 \mu\text{m}$  [32].

Pour des pressions mécaniques imposées faibles (Figure 1.12a), cette énergie présente uniquement un minimum global qui correspond à la seule taille de cavité possible. Pour un chargement plus important (Figure 1.12b), il y a, en plus de ce minimum global (carrés sur la Figure 1.13), un maximum local (étoiles) et, dans certains cas, un minimum local (triangles) ce qui implique plusieurs tailles possibles de cavité. Ces différentes configurations trouvent leurs origines dans la contribution des non linéarités matériau et géométrique. La tension de surface joue notamment un rôle prépondérant : le calcul effectué avec une cavité de  $50 \mu\text{m}$  de rayon initial, et donc avec une contribution de la tension de surface moindre par rapport à une cavité 100 fois plus petite, a montré la stabilité du système avec une seule taille de cavité possible pour n'importe quelle dépression hydrostatique imposée.

Les extrema peuvent être tracés en fonction du chargement mécanique imposé, faisant apparaître un chargement critique en dessous duquel le système est stable et la croissance de la taille de la cavité avec le chargement. En revanche, au-delà de ce chargement critique, il existe une possibilité de cavitation avec deux ou trois tailles de cavités possibles. La taille de cavité maximale correspond au minimum d'énergie potentielle du système, justifiant ainsi l'augmentation des dimensions de la cavité avec l'augmentation de la charge. En effet, le système sélectionne la configuration qui minimise l'énergie.

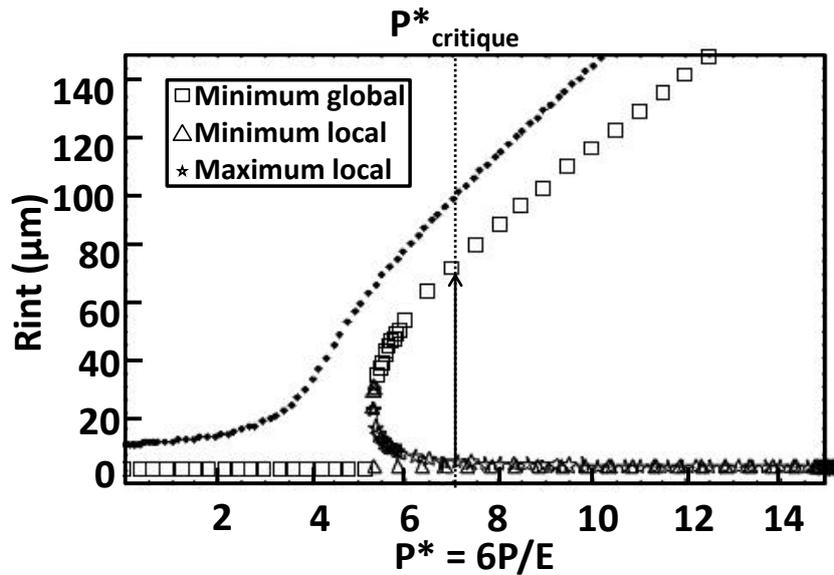


Figure 1.13 : évolution de la taille d'une cavité de rayon initial  $R_{int,0} = 0,5 \mu\text{m}$ . Les carrés, triangles, et étoiles représentent respectivement le minimum global, minimum local, et le maximum local d'énergie potentielle. Les points représentent le résultat stable pour une cavité de  $50 \mu\text{m}$  de rayon [32].

Cette courbe a été comparée à des résultats expérimentaux obtenus sur un film adhésif qui donnent la même évolution du rayon des cavités observées [33], comme illustré sur la Figure 1.14. Cependant, le niveau de pression critique obtenu expérimentalement n'est pas en accord avec le modèle qui prévoit une croissance de la cavité pour une dépression imposée plus faible que ce qui est constaté expérimentalement. Une possible explication de cet écart provient de l'identification des paramètres matériau, ainsi que de la taille initiale de la cavité.

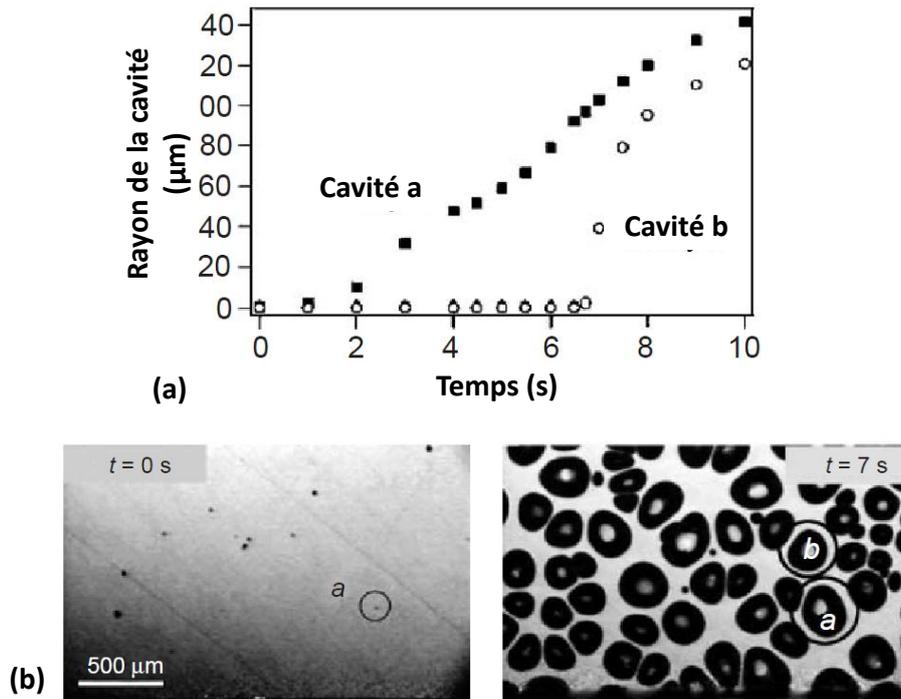


Figure 1.14 : (a) suivi des dimensions de deux cavités observées sur un film adhésif et (b) visualisation de ces cavités à deux instants correspondant respectivement à  $t = 0$  s et  $P^* = 3$  et à  $t = 7$  s et  $P^* = 19$  [33].

Cette étude réalisée pour un matériau incompressible avec prise en compte de la tension de surface a aussi été menée par Gent et Tompkins [34]. Elle a aussi été traitée pour un matériau compressible [35, 36], ou visqueux [37], ou sous un chargement triaxial [38, 39].

Tous ces modèles sont toujours basés sur la présence initiale d'une cavité au sein du matériau. Pour justifier cette hypothèse, un défaut dû à la présence d'une bulle de gaz dissous pendant le processus de mise en forme du matériau est avancée [25, 26, 40].

## 2.2.2 Apparition d'une cavité

### 2.2.2.1 Passage aux limites du cas de la sphère creuse

Une deuxième approche consiste à traiter le cas d'un matériau initialement sans défaut. Ce problème peut être vu comme un passage aux limites du problème de la sphère creuse en considérant une taille de cavité initiale qui tend vers zéro. C'est ce que fait Ball [31] qui retrouve le critère de cavitation proposé par Gent pour un matériau Néo-Hookéen incompressible et donné en équation 1.13. Dollhofer et al. [32] proposent le même calcul que précédemment et trouvent, en intégrant la densité d'énergie de déformation entre 0 et  $R_{ext}$ , une valeur proche de celle obtenue par Ball, la différence provenant de la prise en compte de la tension de surface lorsqu'une cavité apparaît :

$$P_C = 0.9E \quad 1.18$$

La pente de la droite de 0,9 est supérieure à 5/6, valeur qui avait précédemment été obtenue par Gent et Lindsey (Equation 1.13). Cet écart provient de la tension de surface qui a tendance à refermer la cavité. Par conséquent, une pression plus grande est nécessaire pour créer un endommagement.

### 2.2.2.2 Instabilité et bifurcation d'un matériau sain

Une troisième approche possible pour la modélisation et la prédiction de l'endommagement consiste à traiter l'apparition d'une cavité comme une instabilité dans un matériau sain. Elle est alors déduite d'un bilan d'énergie. Des solutions analytiques ont été développées en utilisant par exemple le principe des travaux virtuels. Cette technique appliquée à un milieu hyperélastique infini sous chargement triaxial [41] permet d'obtenir, dans un cas axisymétrique, une surface de seuil de cavitation dont l'expression est donnée en équation 1.19.

$$2(6\sigma_h - 5\tau_{cav})^2(3\sigma_h + 5\tau_{cav}) = 125E^3 \quad 1.19$$

Où  $\sigma_h$  et  $\tau_{cav}$  sont respectivement les contraintes hydrostatique et équivalente de Von Mises en un point de la structure dont le matériau a une rigidité  $E$ .

L'intérêt de cette méthode est de s'affranchir de la modélisation d'un défaut préexistant, et donc de sa taille et géométrie. Cela permet aussi de considérer un chargement complexe sur une structure complexe sans supposer de la position des cavités. Cependant, pour obtenir une équation simple comme l'équation 1.19, il est nécessaire de se limiter à un cas d'étude suffisamment simple.

### 2.2.2.3 Approche moléculaire

Sixou utilise une approche moléculaire pour étudier numériquement la cavitation dans un polymère amorphe sain [42]. Son approche consiste à modéliser un réseau de macromolécules enchevêtrées en utilisant une représentation de type coarse-grain : une chaîne d'atomes est représentée par un ensemble de grains liés entre eux par des potentiels atomiques attractifs, chaque grain représentant un groupement d'atomes. Cette technique permet, à puissance de calcul fixée, de simuler un système constitué de plus de chaînes que dans le cas d'une représentation de chaque atome.

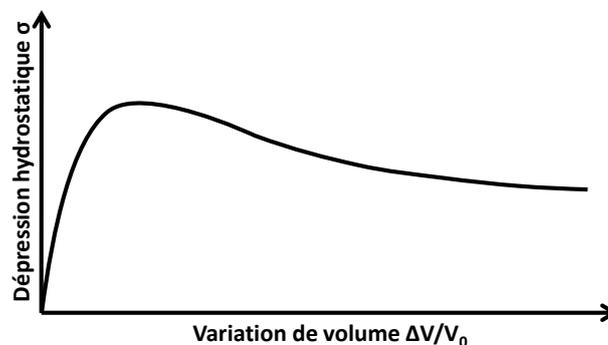


Figure 1.15 : visualisation du pic de dépression hydrostatique avant augmentation rapide du volume du réseau de chaînes (d'après [42]).

Lorsqu'un réseau amorphe de chaînes est soumis à une dépression hydrostatique  $\sigma$ , l'augmentation de volume  $\Delta V$  est linéaire jusqu'à atteindre une valeur critique de dépression suivie par une augmentation du volume et une diminution de la contrainte (Figure 1.15). Cette courbe, en accord avec de précédents travaux [43], montre l'apparition dans le matériau de zones de faible densité avant le pic de maximum de contrainte et la formation de cavités sphériques dans le cas de chaînes flexibles.

La cavitation apparaît alors à partir d'un matériau sain sans présence de cavités initiales.

Morozinis et al. [44] ont travaillé avec une analyse en dynamique moléculaire d'un réseau de 128 chaînes, chacune composées de 201 ou 501 grains représentant un groupement  $\text{CH}_2$  et réticulées en 64 points pour former un réseau de polyéthylène. L'étude a montré que l'application d'un chargement de traction sur un système stabilisé entraîne l'apparition de cavités dans le matériau initialement sain à partir d'un certain niveau de dépression mécanique proche de la valeur du module d'Young du matériau. Ces cavités, qui se forment pour permettre au système de minimiser son énergie, se referment lorsque le chargement mécanique est supprimé.

### 2.2.3 Critère d'apparition

Le modèle de Morozinis et al. [44] décrit précédemment permet d'obtenir le développement de zones sans défaut initial, bien délimitées, mais avec des différences de densité. Il illustre bien la nécessité, très générale, de définir un critère traduisant le moment à partir duquel on considère une de ces zones comme étant une cavité. Le critère le plus simple est en taille de cavité.

Le critère de Gent [25] en niveau de pression critique (Equation 1.13) mis au point expérimentalement détermine un seuil à partir duquel une cavité préexistante va se développer à une taille visible à l'œil nu et de façon irréversible. Ce résultat est visible numériquement sur la Figure 1.13. La pression croît à partir de 0 avec une première phase de croissance lente et stable de la cavité qui se poursuit ensuite à partir d'un certain niveau de pression par une croissance, toujours lente mais métastable. En plus de cette croissance lente et métastable, c'est-à-dire avec une solution au problème qui correspond à un minimum local d'énergie, il existe une solution instable avec un maximum local d'énergie, ainsi qu'une solution stable qui correspond au minimum global d'énergie et à une cavité plus grosse. Il y a alors possibilité pour le système de bifurquer d'une solution devenue non stable vers une solution stable. La question non résolue est la définition de ce chargement critique  $P_{\text{critique}}$  pour lequel il y a bifurcation. Pour quantifier cette valeur, Dollhofer et al. se basent sur l'observation expérimentale du suivi de la taille de cavités (Figure 1.14a): après une phase d'augmentation lente de celles-ci, leur diamètre croît rapidement jusqu'à 80  $\mu\text{m}$ , faisant alors chuter l'effet de la tension de surface. Sur cette figure, la bifurcation apparaît au bout de 7 s de chargement, soit pour  $P^* = 19$ .

La limite en niveau de pression étant définie, le modèle ne permet pas d'expliquer le caractère irréversible de l'apparition de cavités qui restent visibles une fois le chargement supprimé. Pour expliquer cela, Williams et al. [45] ont eu recours à la théorie de Griffith [46]. Ils ont considéré la déchirure de la paroi de la cavité initiale lors de son gonflement lorsque cela conduit à minimiser

l'énergie du système. La déchirure qui entraîne l'apparition d'une macro-cavité a lieu si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\frac{\partial(W_{ext} + W + W_{surf})}{\partial R_{int,0}} < 0 \quad 1.20$$

avec  $W_{ext}$  travail des efforts extérieurs (la dépression hydrostatique dans le cas développé au §2.2.1),  $W$  énergie de déformation, et  $W_{surf}$  énergie de création de surface qui vaut lorsque l'on considère une cavité sphérique :

$$W_{surf} = 4\pi R_{int,0}^2 \Gamma \quad 1.21$$

où  $\Gamma$  est l'énergie surfacique de déchirure. La valeur de  $\Gamma$  est en lien avec l'énergie de rupture des chaînes du réseau autour de la cavité [47]. Elle peut être estimée en considérant que cette énergie de déchirure ne sera pas suffisante pour ouvrir des petites cavités pour lesquelles la tension de surface est forte, empêchant l'ouverture de celles-ci sous chargement hydrostatique [48].

L'équation 1.20 permet d'obtenir, dans le cas d'un milieu incompressible infini gouverné par une loi Néo-Hookéenne et soumis à une contrainte hydrostatique imposée, l'égalité suivante à l'instant de la cavitation [38] :

$$\Gamma = \frac{G}{2} R_{int,0} \left( \lambda_{Rint}^2 - \frac{2}{\lambda_{Rint}} + 1 \right) \quad 1.22$$

avec  $\lambda_{Rint}$  allongement du rayon intérieur et  $G$  module de cisaillement du matériau.

Dans le cas d'un matériau soumis à un déplacement imposé, l'égalité suivante est obtenue [49] :

$$\Gamma = 2G R_{int,0} \left( \lambda_{Rint}^2 - \frac{2}{\lambda_{Rint}} + 1 \right) \quad 1.23$$

Dans les deux cas, il est nécessaire de déterminer  $\Gamma$  pour obtenir une relation entre le rayon initial de la cavité  $R_{int,0}$  et l'allongement  $\lambda_{Rint}$  de celui-ci au moment de la rupture.

Gent propose une valeur d'allongement à rupture déterminée sur un essai macroscopique de traction uniaxiale :  $\lambda_{critique} = 10$ . Cette valeur est critiquée par Diani qui lui préfère un  $\lambda_{critique} = 2$  pour obtenir une taille initiale de cavité de 40 nm [38]. Ce choix est justifié par le fait qu'à l'échelle de la cavité initiale, le réseau de chaînes ne peut pas autant se déformer avant rupture qu'une éprouvette massive ayant servie à déterminer l'allongement critique  $\lambda_{critique} = 10$ . Il est aussi justifié par des observations d'un allongement à rupture plus faible avec un essai biaxial qu'avec un essai uniaxial, et encore plus faible lors d'un poker chip test. Un exemple est donné avec la Figure 1.16 [50].

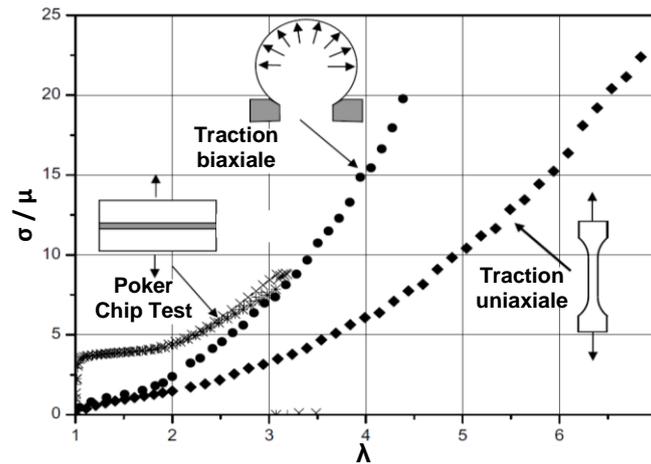


Figure 1.16 : exemple pour différentes sollicitations de la contrainte de Cauchy, normalisée par le module de cisaillement, en fonction de l'allongement d'échantillons en caoutchouc naturel renforcé de noirs de carbones [50].

C'est ce point de vue que développe aussi Volokh avec un modèle basé sur un allongement maximal de chaînes [51-53]. Un réseau de chaîne possède une contrainte maximale admissible définie par les forces d'interaction entre atomes [54]. Cela se traduit par un allongement maximal d'une sphère creuse élastomérique de  $\lambda_{\text{critique}} = 5,4$  pour un élastomère naturel et un styrène butadiène. Cet allongement maximal est aussi fonction du degré d'enchevêtrement et ainsi de la longueur des segments de chaînes libres  $N_e$  dans un réseau [55] :

$$\lambda_{\text{max}} = N_e^{1/2} \quad 1.24$$

Cette formule permet de retrouver le résultat de Volokh  $\lambda_{\text{critique}} \approx 5$  en considérant une valeur typique des élastomères  $N_e = 20-40$ .

Pour conclure, la cavitation des élastomères sous chargement mécanique est donc un phénomène connu et étudié expérimentalement et numériquement depuis de nombreuses années. Ce phénomène irréversible a été modélisé avec deux approches principales différentes. La principale différence de modélisation concerne l'hypothèse initiale de la présence ou non d'une cavité préexistante. Les modèles supposant une cavité initiale cherchent à décrire l'évolution de ses dimensions, et utilisent ensuite un critère de déchirement de paroi, basé sur un allongement ou une énergie critique, pour prédire la croissance brutale du défaut. Les modèles de dynamique moléculaire sans cavité initiale utilisent les mêmes critères. Les autres modèles sans cavité initiale définissent un critère au point matériel au-delà duquel des cavités apparaissent, ce critère étant basé sur la sollicitation du matériau homogène en ce point.

### 3 Interaction gaz et élastomères

La cavitation des élastomères n'est pas uniquement le résultat d'un chargement purement mécanique et de nombreuses études ont cherché à comprendre et étudier la cavitation des élastomères induite par un chargement gazeux, l'endommagement se produisant pendant la

décompression après une phase de saturation en gaz. Avant d'expliquer plus en détail ce phénomène, il est utile de s'intéresser aux interactions entre gaz et élastomères dans le but de comprendre les différences entre la cavitation observée sous chargement purement mécanique et sous chargement gazeux et de comprendre le rôle de l'entité diffusante dans les mécanismes d'endommagement.

### 3.1 Propriétés des gaz étudiés

Cette étude va principalement porter sur des élastomères sous chargement d'hydrogène et, dans une moindre mesure, sous dioxyde de carbone. Les caractéristiques de ces deux gaz sont donc données avec, dans un premier temps, leurs diagrammes pression-température :

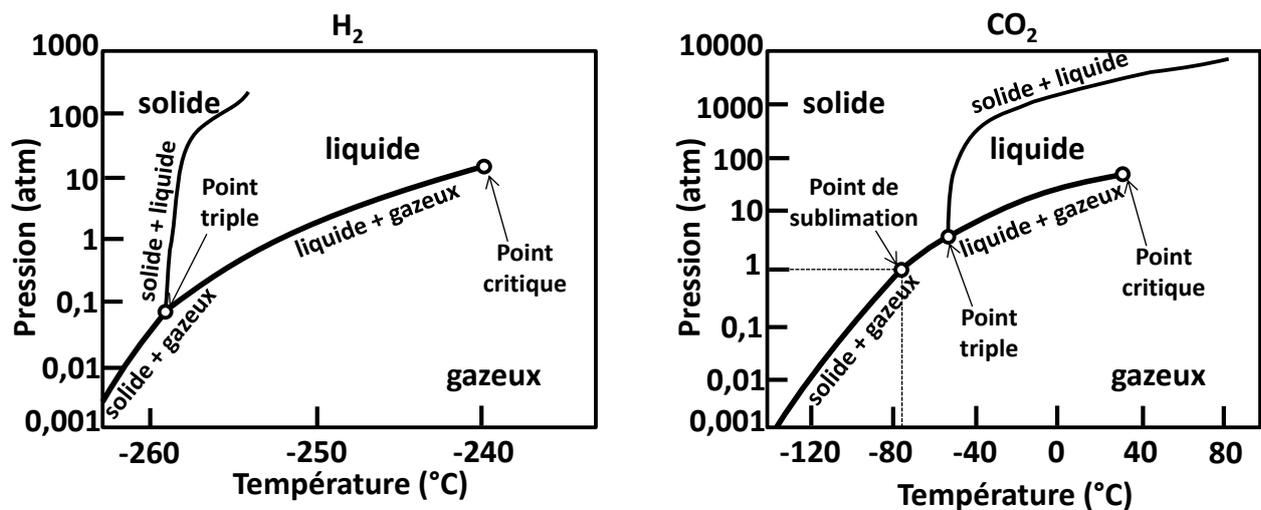


Figure 1.17 : diagramme Pression - Température de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

Les propriétés de ces deux gaz sont résumées dans le tableau suivant :

	Hydrogène		Dioxyde de carbone	
	Température	Pression	Température	Pression
<b>Point triple</b>	-259,35 °C	0,072 bar	-56,6 °C	5,18 bar
<b>Température de fusion</b>	-259,1 °C	1 bar	-78,48 °C	1 bar
<b>Température d'ébullition</b>	-252,76 °C	1 bar	-56,6 °C	5,19 bar
<b>Point critique</b>	-239,95 °C	13 bar	31,3 °C	73,9 bar

*Table 1.1 : propriétés physiques de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.*

La réalisation des essais expérimentaux présentés dans le chapitre suivant a été conduite à l'aide d'une enceinte dont la gamme de pressions admissible est comprise entre 0 et 40 MPa, avec une température régulée entre la température ambiante et 150 °C.

Dans ce contexte, d'après la Figure 1.17 et la Table 1.1, l'hydrogène sera sous phase gazeuse entre 0 et 40 MPa de pression et la température ambiante et 150 °C. Ce n'est pas le cas pour le CO<sub>2</sub> qui pourra être à l'état gazeux (20 °C et 2 MPa par exemple), liquide (20 °C et 20 MPa), ou supercritique (50 °C et 20 MPa).

De plus, le CO<sub>2</sub> peut devenir solide pour des pressions supérieures à 0,6 MPa et -56,6 °C. Cela peut se produire dans les tuyaux servant à vidanger l'enceinte utilisée expérimentalement pendant la décompression si la vitesse de décompression est suffisamment élevée.

En plus de ces différences de propriétés, une différence vient du fait que la molécule de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> est plus grosse que celle de H<sub>2</sub>, et polarisée contrairement à celle d'hydrogène H<sub>2</sub>. Cela peut donc entraîner des propriétés de diffusion de ces deux gaz différentes dans le matériau étudié.

## **3.2 Diffusion de gaz dans les élastomères**

### **3.2.1 Coefficient de diffusion et de solubilité**

Lorsque l'on place un élastomère sous environnement gazeux, le gaz va pénétrer celui-ci jusqu'à atteindre un état saturé. Pour caractériser ce phénomène simplement, deux paramètres sont nécessaires pour décrire à la fois la phase transitoire de diffusion de gaz dans le matériau et l'état final caractérisé par la quantité de gaz pouvant entrer dans le matériau. Ces deux paramètres sont respectivement le coefficient de diffusion  $D$  et la solubilité  $s$ . Ils sont définis pour un couple espèce diffusante/matériau [56] (Figure 1.18).

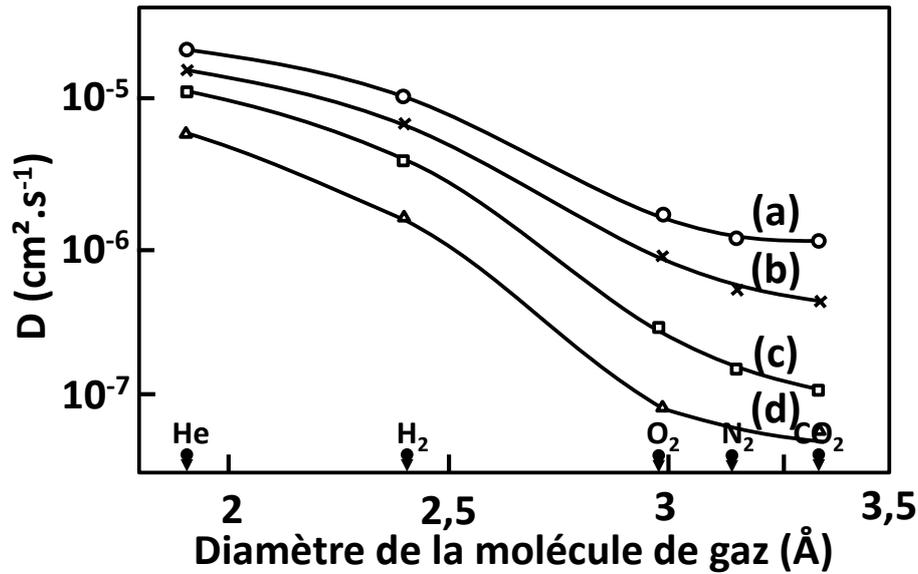


Figure 1.18 : coefficient de diffusion de différents gaz dans différents élastomères : (a) caoutchouc naturel, (b) NBR-20 et (c) 32, et (d) nitrile [56].

La Figure 1.18 permet de mettre en relation la vitesse de diffusion du gaz et sa taille : plus une espèce diffusante est grosse, plus elle va diffuser lentement dans un matériau donné et donc plus D sera petit. De plus, cette figure met en avant la nécessité de connaître D pour le matériau et le gaz étudié, sa valeur pouvant varier de plusieurs décades lorsque l'on change de gaz ou d'élastomère. Ce paramètre qui s'exprime en m<sup>2</sup>/s a été mis en place par Fick [57] pour définir, dans la première loi qui porte son nom, le vecteur densité de courant de particules J :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} C \tag{1.25}$$

avec C concentration de l'espèce diffusante à l'endroit de calcul du flux J.

Cette formule a été proposée par Fick par analogie avec les équations de la chaleur développées une trentaine d'années plus tôt [58].

Diffusion de masse		Diffusion de chaleur	
Grandeur	Unité	Grandeur	Unité
Concentration de matière	mol.m <sup>-3</sup>	Température	K
Flux de matière J	mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	Flux de chaleur q	J.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ou W.m <sup>-2</sup>
Coefficient de diffusion D	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Conductivité thermique λ	J.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ou W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Tableau 1. 1 : analogies entre la diffusion de masse et de chaleur.

La deuxième loi de Fick est une loi de conservation de la matière. Elle relie le divergent du flux J à travers une surface S fermée à la variation temporelle de concentration C :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \tag{1.26}$$

Une fois l'état stabilisé atteint, le matériau contient une certaine quantité de gaz, cette quantité étant définie par la solubilité  $s$  qui s'exprime en  $\text{mol.Pa}^{-1}.\text{m}^{-3}$ . La quantité totale que l'on peut dissoudre par unité de pression dépend donc de la pression du gaz à l'extérieur, et suit dans les cas simples la loi de Henry. Cette loi traduit l'état saturé et, dans un problème de prise en masse, est vérifiée localement au bord [59] :

$$P = \frac{C}{s} \tag{1.27}$$

Mise en évidence dans les matériaux métalliques, elle a été vérifiée lors de mesures de solubilité d'oxygène, de dioxyde de carbone, et de méthane dans un EPDM [56] ou d'hydrogène dans ce même matériau et dans le caoutchouc naturel [60]. L'exemple donné en Figure 1.19 représente l'effet de la nature du matériau et de la présence de charges sur la quantité de gaz qui peut se dissoudre dans des cylindres soumis à différents niveaux de pression de gaz. Les courbes obtenues pour un même matériau de la quantité de gaz en fonction de la pression sont linéaires, vérifiant ainsi l'équation 1.27 jusqu'à 10 MPa. L'équation 1.27 est donc valable pour des élastomères non chargés et saturés en gaz et pour certains élastomères présentant des charges. Cependant, dans certains cas, le gaz se place non seulement dans la matrice élastomère mais aussi autour des renforts modifiant la concentration à saturation mesurée dans le même élastomère non chargé [60, 61].

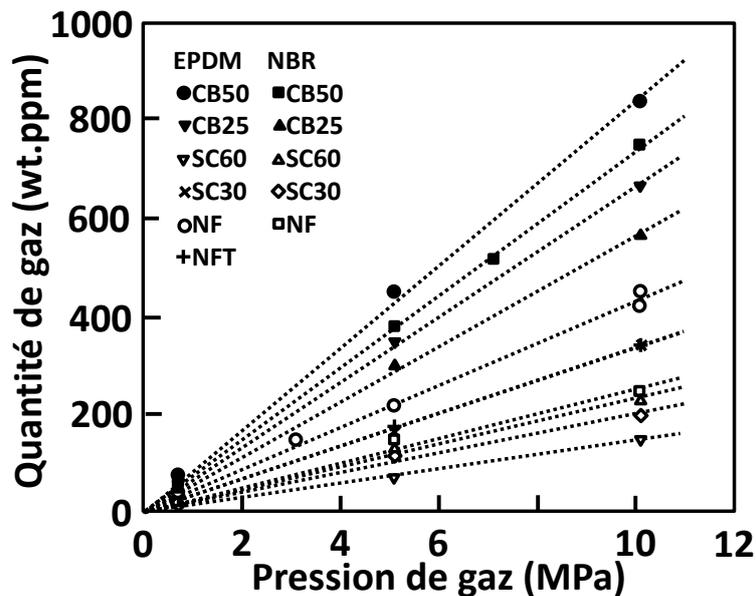


Figure 1.19 : quantité de gaz dans des cylindres de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur pour des pressions de saturation inférieures ou égales à 10 MPa [60].

### 3.2.2 Etat du gaz dans l'élastomère

L'état du gaz dans un élastomère est une question importante mais non résolue entièrement à ce jour. Des travaux [62] ont montré une relation directe entre le volume molaire partiel de gaz  $V_R$  dans un élastomère et le volume de Van der Waals du gaz  $V_w$ , ces deux grandeurs étant respectivement définies par :

$$V_R = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P,N} \quad 1.28$$

$$V_W = \frac{4}{3} \Pi r_w^3 \quad 1.29$$

avec  $V$  volume du mélange élastomère/gaz contenant  $N$  molécules d'élastomère et  $n$  de gaz, gaz supposé suivre dans l'élastomère la loi de Henry (Equation 1.27).  $V_W$  est défini pour un atome de rayon de Van der Waals  $r_w$  et  $V_W$  représente le volume occupé par les atomes du composé chimique (atome ou molécule) considéré.

La relation entre ces deux grandeurs, obtenues pour des gaz inertes (hélium, argon, néon, krypton, et xénon) dans du polybutadiène et du poly(éthylène-co-vinylacétate) est la suivante [62] :

$$V_R = 1,6V_W + 20\text{cm}^3/\text{mol} \quad 1.30$$

La pente de la courbe laisse supposer que le gaz dissout est à l'état liquide dans le matériau [63]. En effet, une pente de 1,6 signifie que les molécules qui ont pénétré dans le matériau occupent 1,6 fois le volume correspondant au volume des molécules. Cet ordre de grandeur est caractéristique des liquides, les gaz occupant un volume beaucoup plus important que celui correspondant au volume de matière et les solides occupant un volume proche du volume de matière, les molécules étant organisées et plus proches les unes des autres.

Cependant, il n'existe pas de lien aussi direct entre  $V_R$  et  $V_W$  pour des molécules de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  dans les mêmes matériaux, et il est donc plus difficile de faire des suppositions sur l'état de ces gaz dans les élastomères à partir du volume occupé par ceux-ci.

La loi de Henry ayant été mise au point pour des gaz dans des matériaux métalliques et fonctionnant pour des gaz dans les élastomères, il est possible que le gaz soit dans le même état dans les deux matériaux, c'est-à-dire à l'état de molécule [60].

### 3.3 Dilatation due à la présence de gaz

Lorsqu'un gaz pénètre dans un milieu, celui-ci exerce des forces de répulsion sur les atomes du milieu, augmentant ainsi son volume. Cette augmentation étant isotrope, on peut écrire :

$$V = V_0(1 + \alpha_C C) \quad 1.31$$

avec  $V_0$  et  $V$  volumes de l'échantillon respectivement avant et après saturation, et  $\alpha_C$  coefficient de dilatation dû à une concentration  $C$  dans l'échantillon.

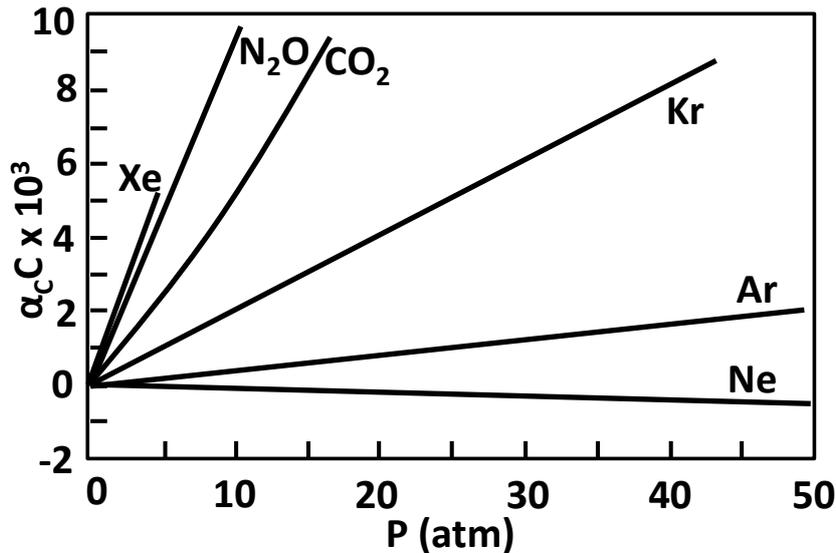


Figure 1.20 : coefficient de dilatation volumique pour différents gaz dans du polybutadiène [62].

Sur la Figure 1.20, le coefficient de dilatation mesuré avec du néon comme espèce diffusante est négatif. Les auteurs expliquent ce résultat par une dilatation due à la présence de gaz proche de 0 m<sup>3</sup> et par une légère compressibilité du matériau qui n'est pas soustraite à la mesure de dilatation globale des échantillons.

Pour un fluide dans un élastomère, l'ordre de grandeur du coefficient de dilatation est de  $\alpha_c = 1.10^{-4} \text{ m}^3$  lorsque C est en mol.m<sup>-3</sup> [64].

### 3.4 Influence du gaz sur les propriétés des élastomères

La présence d'un gaz dans un polymère va entraîner un changement de son volume mais, éventuellement, aussi de ses propriétés physiques. Dans les polymères comme le polyéthylène et le polyamide 11 en traction uniaxiale, fluage et rupture ductile sous 3 MPa d'hydrogène ou d'azote [65], ces changements restent faibles. En revanche, les différences d'effets de la présence d'un gaz ont été observées sur différents élastomères tels des silicones ou des copolymères butadiène-acrylonitrile saturés à 4 MPa de CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> [66]. Avec du N<sub>2</sub>, les surfaces de rupture sont les mêmes que sous air et les courbes de contrainte/déformations sont similaires. Le même résultat a été obtenu avec une saturation à 10 MPa en hydrogène d'un EPDM [67]. Avec du CO<sub>2</sub> par contre, une plastification du matériau est observée et le module initial ainsi que l'allongement à rupture sont plus faibles que sous air. Ces différences d'effet du gaz sur le comportement mécanique sont illustrées sur la Figure 1.21 dans le cas du NBR.

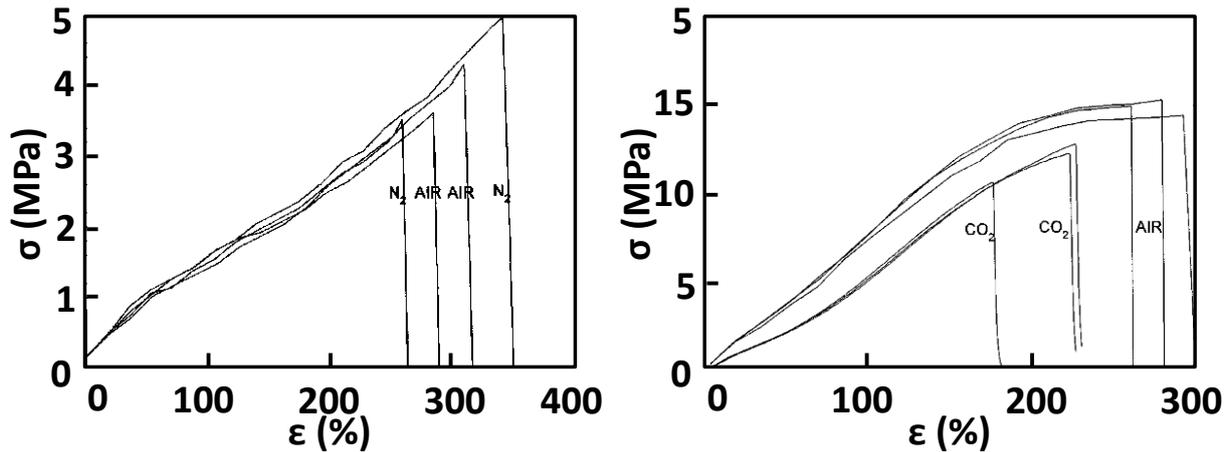


Figure 1.21 : courbes de traction obtenues sur un NBR sous air ou 4 MPa de  $N_2$  (à gauche) ou sous air et 4 MPa de  $CO_2$  (à droite) [66].

Le changement de réponse mécanique du matériau peut être attribué à l'effet plastifiant du gaz ainsi qu'à la diminution de son volume libre induite par la pression mécanique du gaz, les deux effets ayant des répercussions contraires sur la réponse mécanique d'un matériau [68]. Ces changements de propriétés mécaniques à température fixée se traduisent notamment par une modification de la température de transition vitreuse du matériau [69]. Une diminution de ce paramètre de  $65^\circ C$  a par exemple été observée après saturation à  $34^\circ C$  et 15 MPa de  $CO_2$  dans un polystyrène [70].

Les caractéristiques mêmes du gaz dans l'élastomère peuvent aussi être influencées par la pression de gaz : par exemple, la perméabilité du  $CO_2$  à 4 MPa dans une silicone augmente de 20% environ, alors qu'avec du  $N_2$  à 5 MPa, elle n'évolue que très peu [71].

Concernant la solubilité, la loi de Henry est valide pour des élastomères au moins sous une pression de saturation inférieure ou égale à 10 MPa [60, 72] (Figure 1.19).

De même, le coefficient de diffusion  $D$  est influencé dans certains cas par la concentration en gaz dans l'élastomère : la présence de vapeur facilement condensable dans un élastomère peut entraîner sa dilatation et une augmentation de la mobilité des chaînes ce qui peut conduire à une augmentation de  $D$  [56]. Cela n'est cependant pas valable avec la majorité des gaz.

### 3.5 Cavitation des élastomères sous décompression explosive

Comme précisé en introduction de ce paragraphe, le phénomène de cavitation observé dans les élastomères sous chargement purement mécanique est aussi observé lors d'une décompression rapide (explosive) en gaz après une phase de saturation (Figure 1.22). Aucun endommagement n'est visible lors de la phase de saturation [73].

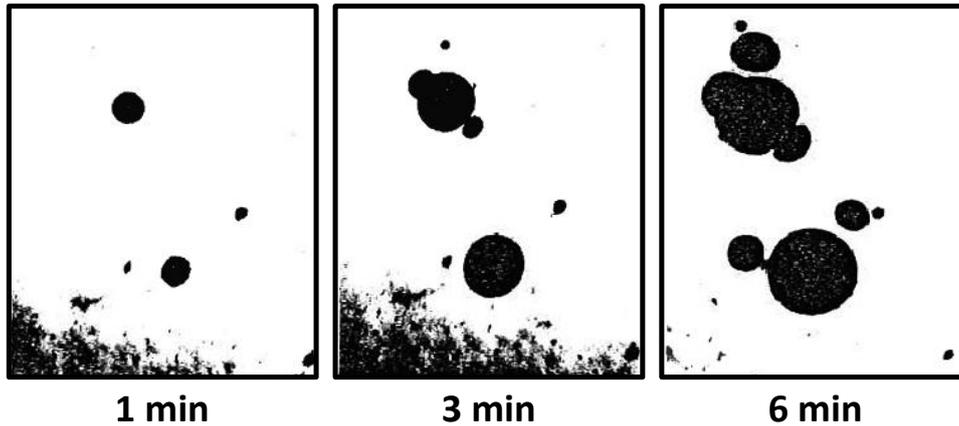


Figure 1.22 : apparition de cavités dans un élastomère saturé en argon à 2,4 MPa. Photos prises 1 min, 3 min, et 6 min après décompression [74].

Cet endommagement est dépendant de la nature de l'élastomère avec une meilleure résistance à la cavitation lorsque la rigidité du matériau augmente [75]. Il dépend aussi de la nature du gaz ainsi que des conditions d'essai (température, pression de saturation, vitesse de décompression, dimensions de l'échantillon).

### 3.5.1 Morphologie de l'endommagement

Sur la Figure 1.22, un endommagement sous forme de cavités sphériques est visible et peut se développer pendant plus de 30 min après la fin de décompression [60]. Quelques cavités primaires apparaissent avant le développement de cavités satellites autour des cavités primaires. La position de cette seconde population de cavités a été attribuée par Gent [23] à un effet de concentration de contraintes induite par les premières cavités (Figure 1.22 et Figure 1.30). Le nombre de cavités augmente avec la pression de saturation (cf. Figure 1.23), mais aussi avec la température. Il dépend aussi du coefficient de diffusion et de solubilité du gaz dans l'élastomère, et de sa tension de surface [73].

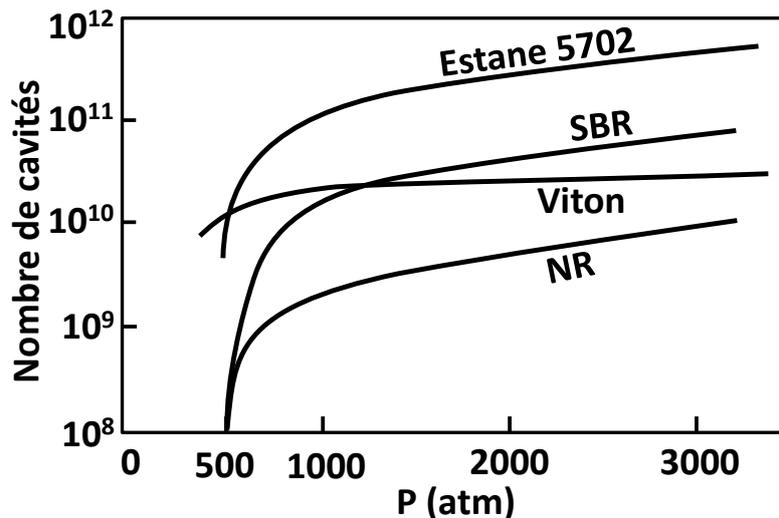


Figure 1.23 : nombre de cavités à la fin de l'endommagement pour des élastomères saturés à différentes pressions d'Argon [73].

La taille des cavités est de l'ordre du micromètre [60, 73] mais l'endommagement se traduit macroscopiquement par un gonflement des échantillons qui peut aller jusqu'à 300 % en 30 s pour un élastomère saturé à 25 MPa de CO<sub>2</sub> [76]. Dans certains cas, lorsque le nombre et la taille des cavités devient important, il y a apparition de fissures dans le matériau, fissures pouvant atteindre la surface de l'échantillon dans les cas les plus extrêmes (Figure 1.24).



Figure 1.24 : fissures de surface sur (a) un échantillon de polyuréthane cylindrique[77], et (b) sur un joint commercial[78].

Dans le cas d'échantillons cylindriques, un endommagement concentrique apparaît avec trois zones distinctes [77] (Figure 1.25). La surface de l'échantillon ne s'endommage pas car le gaz a le temps de diffuser à l'extérieur ; cette épaisseur non endommagée a une taille d'environ 500  $\mu\text{m}$ . Plus en profondeur, un endommagement apparaît et, au centre de l'échantillon si la saturation n'est pas complète, il existe une zone non endommagée. Lorsque la surface s'endommage, c'est à cause du développement de fissures dans l'épaisseur de l'échantillon et non pas à la suite d'un endommagement en surface [79].

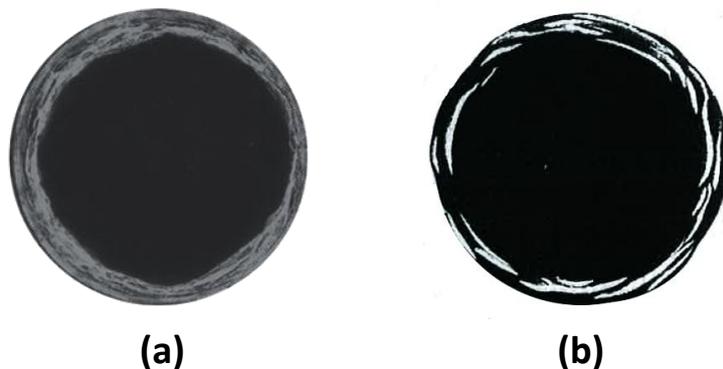


Figure 1.25 : endommagement dans des échantillons cylindriques (a) [60] et (b) [80].

### 3.5.2 Effet de la nature du gaz

L'endommagement des élastomères lors d'une décompression rapide a été étudiée expérimentalement dans différents gaz tel que le dioxyde de carbone [68, 77-80], l'argon [23, 34, 73], le méthane [79], ou l'hydrogène [60]. Ces gaz ayant, dans un même matériau, des coefficients de solubilité, de diffusivité, et de dilatation différents (Figure 1.20), ils ne vont donc pas endommager dans les mêmes proportions un élastomère saturé et décomprimé dans des conditions données [81].

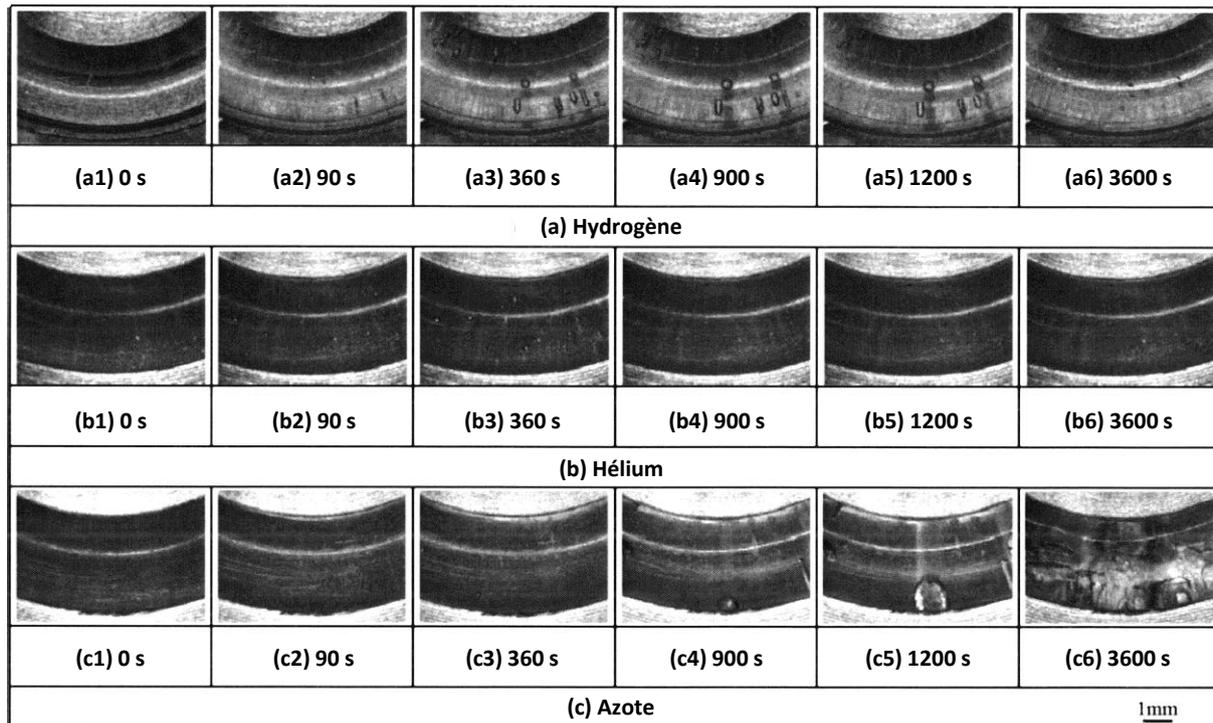


Figure 1.26 : effet de la nature du gaz sur le développement de l'endommagement dans un EPDM saturé à 10 MPa et 25 °C et décomprimé à 33 MPa/min [81].

Un exemple de l'effet de la nature du gaz sur l'endommagement est donné en Figure 1.26 pour un EPDM saturé à 10 MPa sous 25 °C avec différents gaz. Les temps indiqués sont donnés avec comme référence l'instant de début de décompression. Ces figures sont des vues de dessus de joints toriques fixés dans une gorge réalisée dans un matériau transparent ce qui permet d'observer les cavités dans le matériau qui est, lui aussi, transparent. Un autre effet possible, en plus de la nature du gaz en elle-même, est qu'à conditions expérimentales identiques, deux gaz peuvent être dans un état différent, ce qui influence aussi l'endommagement (Figure 1.17).

### 3.5.3 Effet de la pression de saturation

Un des principaux paramètres de chargement étudié, en raison de sa simplicité de mise en œuvre lorsque l'on dispose d'une enceinte sous pression, est le niveau de pression de saturation. Ce paramètre influe sur la morphologie de l'endommagement : la densité de cavités diminue lorsque la pression de saturation diminue (Figure 1.23 et Figure 1.27) et il est possible d'empêcher l'apparition de cavités pour une pression de saturation suffisamment faible.

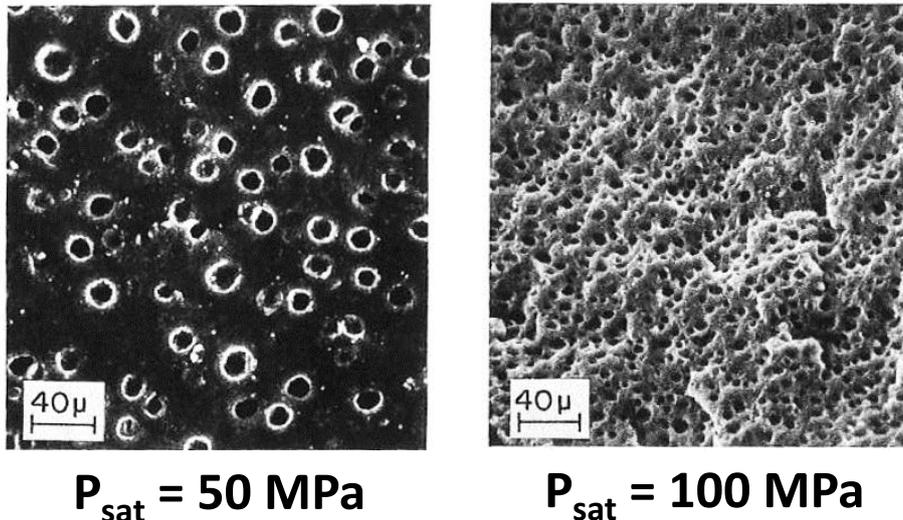


Figure 1.27 : effet de la pression de saturation avec deux décompressions à 25°C et  $10^2$  MPa/s de SBR après saturation en Ar [73].

De plus, ce paramètre a été étudié car il a permis de vérifier la validité du premier critère de cavitation mis au point lors d'essais purement mécaniques [34, 74]. En effet, pour des géométries d'éprouvettes simples et des matériaux incompressibles, le niveau de pression de saturation est égal à l'opposé de la contrainte hydrostatique dans l'échantillon. Ainsi, une décompression après saturation, à une pression de gaz donnée, permet d'obtenir une variation de contrainte hydrostatique dans le matériau. Des essais à différents niveaux de pression de saturation sur un même matériau ont donc permis de modifier le chargement mécanique que subissent les échantillons, et de mettre en évidence la possibilité d'éviter la cavitation avec une pression de saturation inférieure à  $5E/6$ , avec  $E$  module d'Young du matériau.

Toutes ces études ont donc cherché à étudier l'effet du niveau de pression de saturation avec, à chaque fois, une décompression de la pression maximale à la pression atmosphérique. Ces études n'ont donc pas étudié l'effet d'une décompression partielle qui peut être intéressant dans le but de mettre en place des critères pour prévoir la cavitation lors de chargements réels.

### 3.5.4 Effet de la vitesse de décompression

De nombreux essais sont réalisés avec une vitesse de décompression reproductible d'un essai à l'autre mais non contrôlable. En effet, beaucoup d'études ont été réalisées avec une enceinte pressurisée permettant de travailler à plusieurs pressions de saturation, mais ne disposant pas de système de régulation de la décompression, celle-ci s'effectuant simplement en ouvrant une vanne qui est toujours la même, mais non ajustable. Il a été montré que l'influence de ce paramètre n'est pas linéaire : dans le cas d'un élastomère fluorocarboné soumis à de l'azote, une diminution de 69 MPa/min à 40 MPa/min n'a pas d'effet sur la densité d'endommagement alors que de 40 MPa/min à  $2 \cdot 10^{-3}$  MPa/min le nombre de cavités diminue d'un facteur 5 [79]. Pour expliquer cet effet, les auteurs de l'étude invoquent la vitesse de diffusion qui permet au gaz de plus ou moins désorber. L'influence de ce paramètre serait donc liée aux dimensions de l'échantillon étudié.

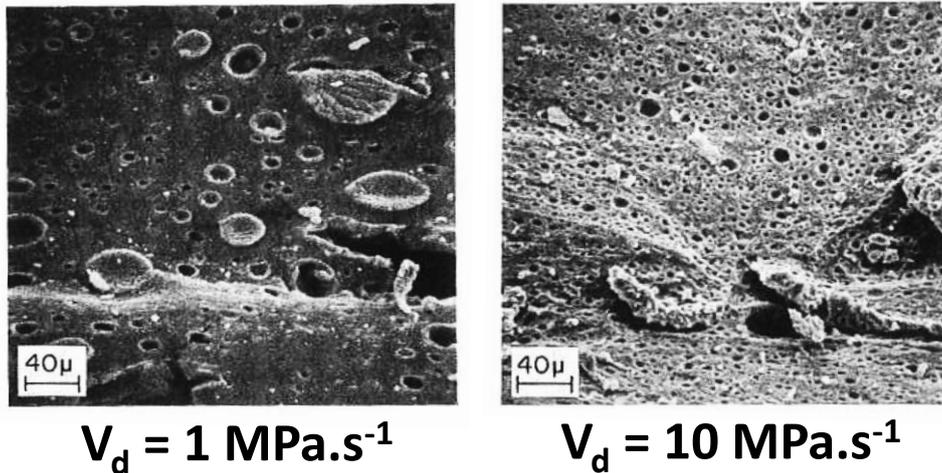


Figure 1.28 : effet de la vitesse de décompression avec deux saturations sous argon à 100°C et  $P_{sat} = 10^2$  MPa de NR [73].

De même, Stewart [73] a observé une augmentation du nombre de cavités lorsque la vitesse de décompression augmente (Figure 1.28).

Ces études ont donc montré un effet de la vitesse de décompression et ont mis en avant un possible effet de la quantité de gaz dans le matériau. Cet effet a aussi été mis en en avant sur des essais avec des échantillons non saturés (Figure 1.25).

Cependant, la grande majorité des études sur la cavitation des élastomères n'ont pas cherché à étudier la possibilité d'éviter la cavitation avec une vitesse de décompression suffisamment faible pour pouvoir désorber le gaz et ont considéré que la vitesse de décompression n'était pas un paramètre de premier ordre. Ce paramètre est pourtant clef pour mettre en place des critères permettant de prévoir l'effet d'une décompression plus ou moins rapide sur l'endommagement, et la possibilité de ne pas endommager un matériau avec une décompression suffisamment lente, même si le niveau de pression de saturation est plus élevé que la pression critique.

### 3.5.5 Origine des cavités

De la même façon que pour l'endommagement par cavitation lors d'un chargement mécanique, il y a deux possibilités pour expliquer la cavitation par décompression de gaz : l'apparition de cavités à partir d'un matériau sain ou la croissance de cavités préexistantes. Pour justifier cette deuxième approche, Stewart se base sur des considérations physiques à l'échelle du réseau de chaînes, un exemple de représentation de ce réseau saturé en gaz étant donné en Figure 1.29.

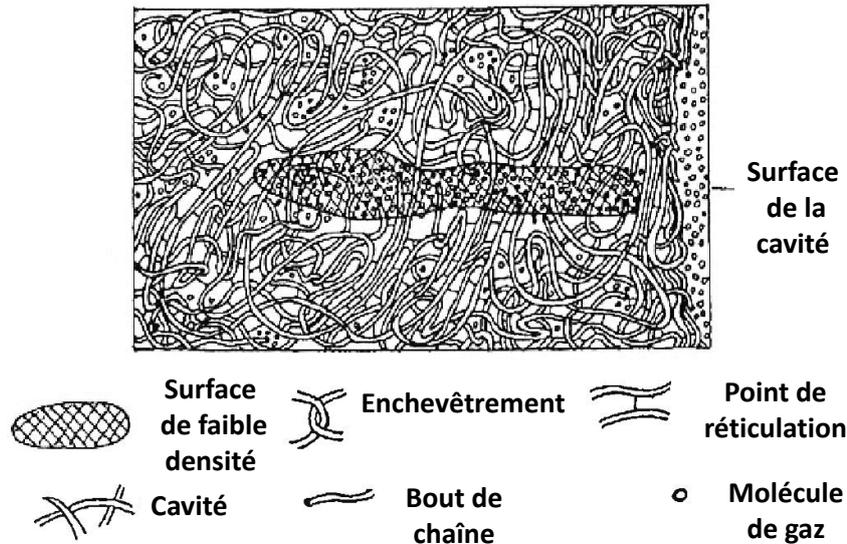


Figure 1.29 : représentation schématique d'un réseau de chaînes saturé en gaz et comportement une cavité et une zone de faible densité [73].

Un élastomère sain contient des cavités de 5 Å de diamètre à cause du volume libre dans celui-ci [82, 83]. Il peut aussi contenir des cavités plus grosses, d'un diamètre compris entre 2 nm et 200 nm, à cause de fluctuations de densité de chaînes et de points de réticulation [79]. Stevenson et al., qui observent des fissures de plusieurs millimètres de longueur pour des températures supérieures à 100 °C avec des échantillons de NBR saturés à 17,2 MPa, supposent qu'il y a un gonflement des cavités préexistantes et une fissuration à partir de zones de faible densité pour finalement avoir coalescence des cavités.

Pour aller dans le sens d'une apparition de cavités macroscopiques à partir de pré-cavités déjà présentes dont la surface se fissure sous certaines conditions, certaines photos d'endommagement dans des échantillons transparents montrent des cavités qui ne sont pas parfaitement sphériques avec la présence de fissures en surface [60] (Figure 1.30).

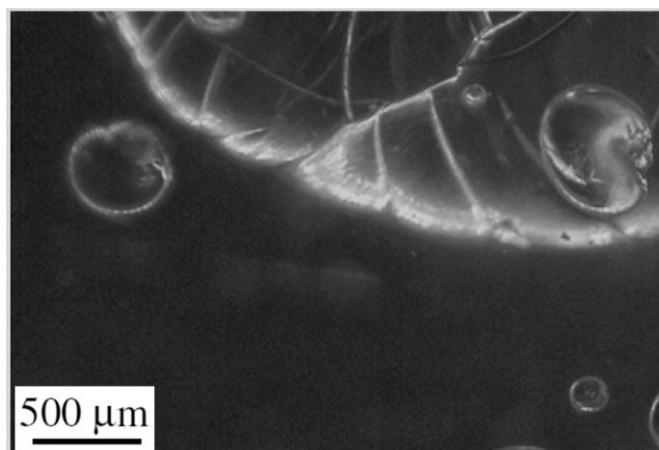


Figure 1.30 : cavités obtenues après saturation en  $H_2$  à 3 MPa et 30 °C pendant 65h [60].

Une deuxième source de nucléation pourrait être la présence de défauts dans le matériau. En effet, des études récentes montrent, dans certains cas, la présence de défauts d'une taille micrométrique à la surface de rupture d'un élastomère (Figure 1.31). Ces défauts sont des impuretés présentes dans le matériau, et peuvent donc conduire localement à une concentration de contraintes.

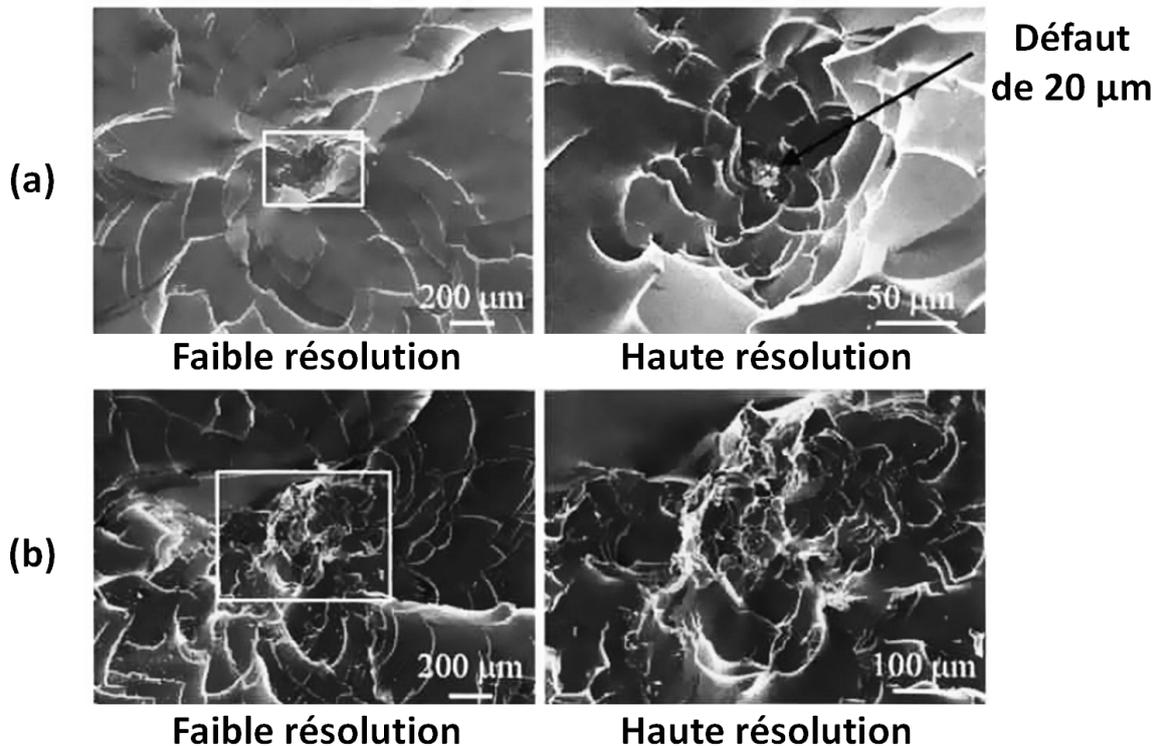


Figure 1.31 : visualisation à basse et haute résolution d'une surface de rupture d'un élastomère lors de deux essais (a) avec et (b) sans présence d'un défaut préexistant visible [1].

Sur l'image ci-dessus, le défaut a une taille micrométrique et est observable à l'aide d'un microscope optique. Dans le deuxième cas, qui représente aussi une vue de la surface de rupture d'un échantillon en EPDM soumis à une sollicitation mécanique uniaxiale jusqu'à avoir fissuration, il n'y a pas de défaut visible mais cela ne permet pas de conclure sur l'apparition spontanée d'un endommagement, le matériau pouvant présenter des irrégularités ou impuretés à une échelle inférieure. Ainsi, la présence d'impuretés d'une taille submicroniques pourraient être à l'origine de l'apparition de cavités par décompression de gaz. Cette hypothèse va dans le sens d'une apparition de cavités dans tout l'échantillon sans possibilité de prévoir spatialement la localisation des cavités, les impuretés, si elles existent, étant réparties aléatoirement dans le matériau.

Une troisième possibilité évoquée par certains auteurs est de considérer la formation pendant la décompression d'agglomérats de gaz qui vont ensuite conduire à la fissuration du matériau et à l'apparition de cavités visibles à l'œil nu [60] (Figure 1.32).

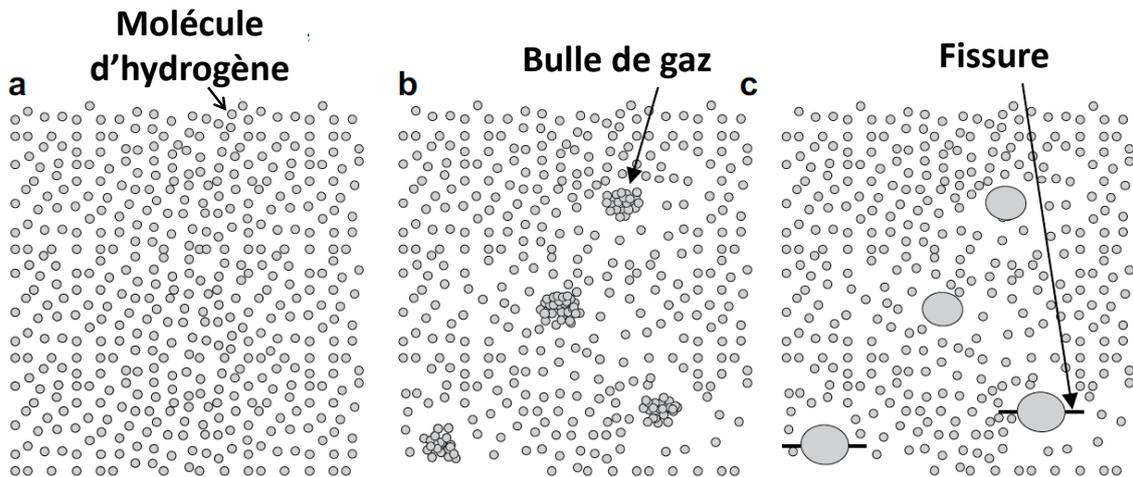


Figure 1.32 : modélisation de la cavitation : (a) hydrogène dissout à la fin de saturation, (b) formation de bulles de gaz par rassemblement de molécules d'hydrogène supersaturé, (c) cavitation par concentrations de contraintes induites par les bulles [60].

Cette hypothèse rejoint la première, car elle considère que les agglomérats de gaz vont se former dans des zones de plus faible densité de gaz.

### 3.5.6 Modélisation de la cavitation

A partir de ces hypothèses de présence ou non d'une cavité préexistante dans le matériau, il est possible de mettre en place des critères pour essayer de prédire la cavitation sous chargement de gaz.

Des critères simples basés uniquement sur une pression critique ont été mis en place pour prédire la cavitation par décompression rapide. Le premier d'entre eux est uniquement fonction du module d'Young du matériau et reprend les résultats obtenus avec des essais purement mécaniques (Equation 1.13). Ce critère a été vérifié par Gent et al. [34, 74] pour plusieurs matériaux et avec plusieurs gaz : si la pression de saturation est inférieure à  $5E/6$  avec  $E$  module d'Young du matériau, alors aucune cavité n'est visible après décompression. Ces essais sont avec un temps de maintien sous gaz suffisamment long pour s'assurer de la saturation des échantillons. De plus, les éprouvettes sont suffisamment épaisses et les décompressions sont suffisamment rapides pour ne pas avoir de désorption du gaz à l'exception des zones proches parois lors de la décompression.

Andrews et Stevenson [84] ont eu recours à un bilan énergétique pour déterminer une relation entre la pression, dans une cavité préexistante de rayon  $R_{int}$  située à une profondeur  $h$  dans un matériau de module d'Young  $E$ , et l'énergie de déchirure du matériau  $T$  (Equation 1.32). Ainsi, la détermination de l'énergie de déchirure du matériau permet de déterminer la pression critique qui conduit à la cavitation.

$$P_{int} = \sqrt{\frac{T.E}{R_{int}(1-\nu^2)\left(\frac{3}{32}\left(\frac{R_{int}}{h}\right)^3 + \frac{4}{1-\nu}\left(\frac{R_{int}}{h}\right)\right) + \frac{1}{\pi}}} \quad 1.32$$

Avec T énergie de rupture,  $\nu$  coefficient de Poisson, et E module d'Young du matériau.

Ces modèles supposent la saturation du matériau et ne considèrent pas la diffusion du gaz dans l'échantillon. Cette diffusion de gaz joue pourtant un rôle prépondérant dans l'endommagement et modifie notamment la morphologie de l'endommagement obtenue sur des cylindres et visible sur la Figure 1.25. Pour modéliser les essais ayant entraîné cet endommagement, une modélisation des échantillons avec trois zones distinctes est utilisée [77] : la couche externe ne s'endommage pas car le gaz a le temps de s'échapper. Cette couche est suivie par une zone située à  $R_i$  contenant du gaz qui ne s'est pas échappé, l'endommagement se produisant trop rapidement, et est donc à la pression de saturation  $P_i$ . Enfin, le centre du cylindre est supposé vide de gaz, celui-ci n'ayant pas eu suffisamment de temps pour pénétrer l'échantillon massif. Selon ce modèle simple qui n'est pas relié à des calculs de diffusion de gaz dans les échantillons, l'endommagement ne peut se produire que dans une zone cylindrique. Un critère en niveau de contrainte de cisaillement critique  $\tau_c$  permet de déterminer la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur saturé pour avoir apparition d'un endommagement concentrique dans l'épaisseur du cylindre (Equation 1.33) ou dirigé vers l'extérieur et formant des fissures déchirant la surface externe du cylindre et visible sur la Figure 1.24 (Equation 1.34) :

$$\frac{1}{2}(\sigma_r - \sigma_t) = (P_i - P_{ext}) \frac{K^2}{K^2 - 1} \geq \tau_c \quad 1.33$$

$$\frac{1}{2}\sigma_z = (P_i - P_{ext}) \frac{1}{2(K^2 - 1)} \geq \tau_c \quad 1.34$$

avec  $\sigma_r$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_z$  respectivement contrainte radiale, tangentielle, et suivant l'axe du cylindre, et  $K = R_{ext}/R_i$ .

Ce critère permet de prendre en compte la présence de gaz dans le matériau mais pas d'effet de la diffusion de gaz. Les auteurs développent une deuxième approche, toujours basée sur un critère en niveau de contrainte critique, mais cette fois-ci en considérant un profil d'évolution de la pression dans le matériau. Les auteurs, ne connaissant pas le profil de pression exact dans le matériau, traitent plusieurs profils. Ils tracent le long du rayon du cylindre, en considérant que celui-ci est infini, la contrainte de cisaillement dans le matériau (Equation 1.33) ainsi que la contrainte de Von Mises en supposant que ces contraintes sont induites par une dilatation de la matière due à la présence de gaz et fonction de la pression de gaz dans le matériau. Ils observent un maximum de contrainte de cisaillement et de Von Mises au point d'inflexion du profil de pression. Ainsi, si le profil de pression et le niveau de contrainte de cisaillement ou de Mises sont

bien définis, il est possible avec leur méthode de prédire la fissuration du matériau dans une zone concentrique du cylindre proche du bord libre.

D'autres modèles ont aussi été développés pour prendre en compte la diffusion de gaz dans le matériau. En 1970, Stewart propose un modèle prenant en compte la présence de gaz et sa possibilité à se diffuser à l'extérieur d'un échantillon dans un matériau hyperélastique incompressible soumis à une décompression après saturation [73].

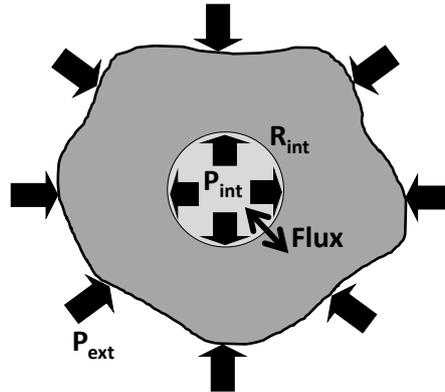


Figure 1.33 : schéma du modèle de Stewart [73] avec prise en compte de la réponse mécanique et de la concentration en gaz pour le gonflement d'une cavité sphérique dans un milieu hyperélastique.

L'auteur considère une cavité sphérique saturée en gaz à l'équilibre et placée dans un milieu hyperélastique soumis à une pression hydrostatique  $P_{ext}$ . La cavité est soumise à une pression interne  $P_{int}$  reliée à la concentration en gaz  $C_{int}$  par la loi des gaz parfaits :

$$P_{int} = C_{int}RT \quad 1.35$$

Avec  $T$  température et  $R$  constante des gaz parfaits qui vaut  $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Cette pression est calculée en considérant la tension de surface dans la cavité ainsi qu'un matériau Néo-Hookéen :

$$P_{int} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{R_{int}} - \frac{5G}{2} - \frac{2G}{\lambda} - \frac{G}{2\lambda^4} \quad 1.36$$

avec  $\gamma$  énergie de tension de surface,  $G$  module de cisaillement du matériau et  $\lambda$  allongement du rayon intérieur de la cavité.

Les échanges à l'interface sont calculés en supposant une conservation de la matière à la surface  $S_{int}$  de la cavité et en considérant le flux à travers cette surface comme suit :

$$Flux = S_{int}D \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=R_{int}} \quad 1.37$$

La concentration dans l'élastomère est calculée en considérant que la cavité est suffisamment éloignée d'un bord pour avoir un début de désorption et donc en considérant l'état saturé à l'infini. En plus de la loi de Fick (Equation 1.26), la loi de Henry (Equation 1.27) est utilisée dans l'élastomère ce qui conduit à une relation simple entre  $C_{int}$  et la concentration dans l'élastomère en  $R_{int}$  :

$$C(R_{int}) = sC_{int} \quad 1.38$$

avec  $s$  constante.

A partir des équations 1.35, 1.37, et 1.38, l'auteur détermine une équation reliant la concentration en gaz dans la cavité à son rayon. Il utilise ensuite l'équation trouvée pour déterminer la valeur d'une perturbation  $\epsilon$  du rayon de la cavité qui est supposée juste après l'instant d'apparition de la cavité, ce qui permet d'obtenir l'évolution temporelle du rayon intérieur de la cavité après la cavitation :

$$\frac{1}{\epsilon} = \left[ 3(P_{ext} - vt') + \frac{4\sigma}{R_{int}} + 4G \right] \quad 1.39$$

$$R_{int} = R_{int}(t') + \epsilon \left[ 4(sv) \left( \frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (t - t')^{3/2} + vR_{int}(t')(t - t') \right] \quad 1.40$$

avec  $v$  la vitesse de décompression et  $t'$  le temps de nucléation. Le modèle permet donc de suivre l'évolution des dimensions de la cavité pour différentes pressions de saturation et vitesses de décompression. Il est donc plus complet que les modèles précédents mais est limité étant donné que le résultat obtenu nécessite de connaître l'instant de cavitation  $t'$  et ne donne l'évolution des dimensions de la cavité qu'après la phase de croissance rapide irréversible depuis une pré-cavité initialement présente dans le matériau. De plus, il ne permet pas de travailler avec des cycles de chargements complexes comme des décompressions partielles.

#### 4 Synthèse et problématique de l'étude

L'endommagement par cavitation des élastomères sous conditions couplées de diffusion de gaz a été mis en évidence il y a plusieurs dizaines d'années, au même titre que la cavitation de ces mêmes matériaux dans un cadre purement mécanique. Cependant, ce sujet a été relativement peu étudié depuis les essais de mise en évidence de ce phénomène dans les années 60. Un regain d'intérêt est perceptible depuis une quinzaine d'années pour ce sujet complexe, car faisant intervenir plusieurs phénomènes. Un schéma proposé par Briscoe et al. résume cette complexité dans le cas d'une décompression en gaz [68] (Figure 1.34).

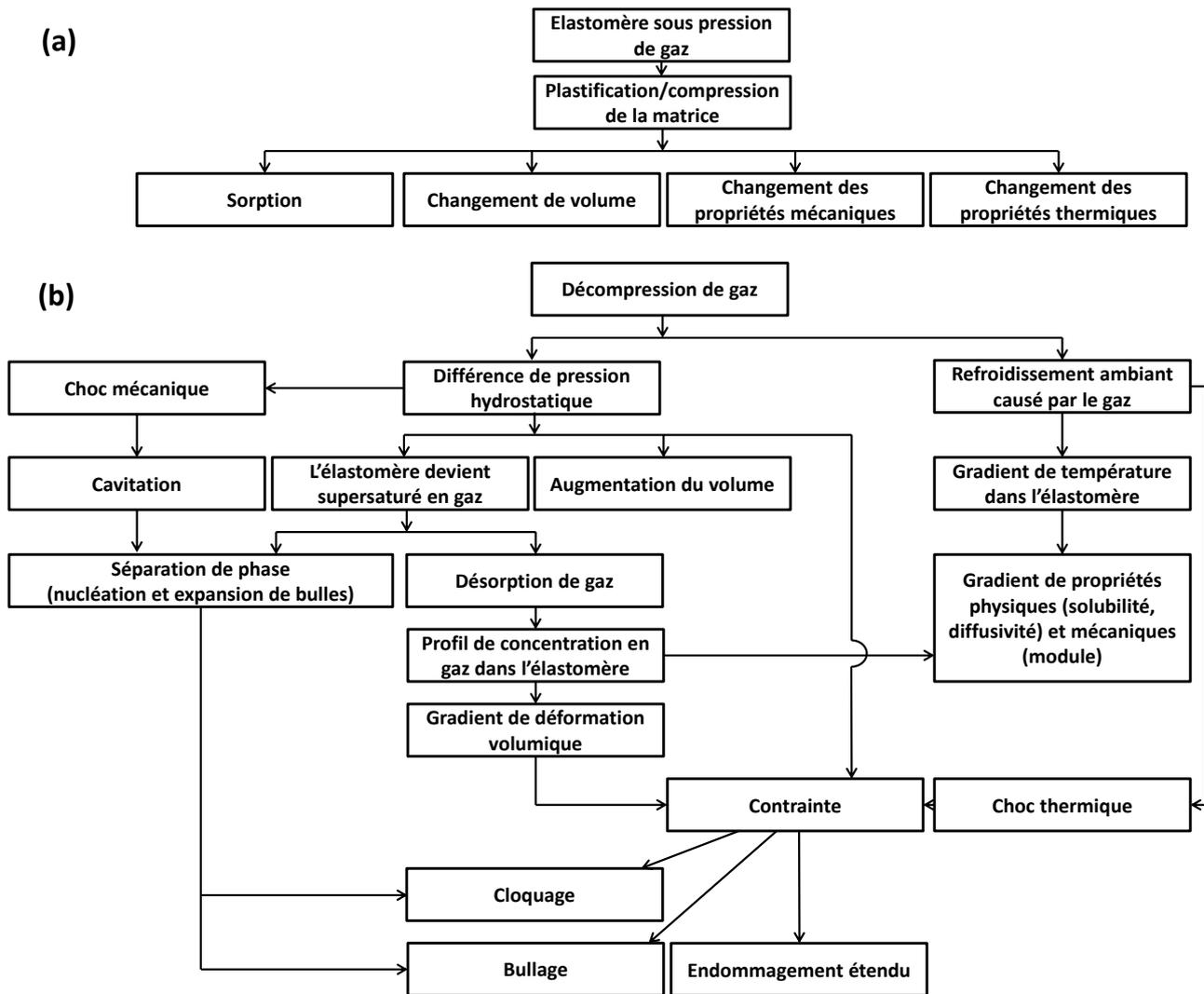


Figure 1.34 : schéma des processus en jeu lors d'une (a) saturation en gaz puis (b) décompression d'un élastomère [68].

La cavitation par décompression en gaz se produit donc à la suite de phénomènes couplés faisant intervenir à la fois un chargement mécanique et un chargement en gaz. De plus, la présence de gaz peut influencer sur la réponse d'un matériau ce qui complexifie la modélisation et la compréhension du phénomène, les données du matériau sous pression de gaz n'étant pas aisées à obtenir. Par ailleurs, les essais nécessitent de placer, pendant des durées suffisantes pour atteindre un état d'équilibre, des échantillons sous de fortes pressions de gaz, avant de supprimer plus ou moins brutalement cette pression de gaz. Les équipements nécessaires à la réalisation des essais sont donc relativement complexes, et il n'est donc pas aisé d'avoir accès à des informations sur l'évolution de l'endommagement pendant la décompression. C'est pour cette raison que la majorité des essais présentés ci-dessus étudient l'endommagement après la fin de la décompression. Quelques travaux ont cependant permis d'observer le développement de l'endommagement par cavitation pendant les essais. Dans le cas d'un chargement purement mécanique, les travaux de thèse de Cristiano ont visé à visualiser en direct la cavitation des

élastomères par chargement mécanique à l'aide d'un matériau transparent et d'un système optique permettant de visualiser les échantillons tout en les chargeant mécaniquement [29] (Figure 1.10). Pour suivre en temps réel le développement de l'endommagement dans des échantillons soumis à une décompression de gaz après saturation, certaines études récentes s'appuient sur l'utilisation d'une vitre sur la paroi de l'enceinte sous pression pour pouvoir visualiser l'échantillon. Cela permet de suivre l'apparition des cavités dans des échantillons transparents (Figure 1.26) ou l'augmentation de volume des échantillons. Ce dernier type d'étude est par exemple conduit dans du CO<sub>2</sub> par Major et al. [76].

Les critères de Gent, de Briscoe et Liatsis, et d'Andrews et Stevenson présentés au paragraphe 3.5.6 permettent de prédire les conditions qui vont conduire à l'apparition d'un endommagement lors d'une décompression de gaz. Ils ne permettent donc pas une prédiction temporelle de cette apparition et s'appuient sur une analyse post mortem des échantillons. Ils définissent donc des conditions extrêmes qui vont conduire à l'apparition de cavités et ne sont donc pas valables pour prédire des situations réelles telles que des décompressions partielles. A contrario, le modèle de Stewart permet de suivre la croissance d'une cavité. Il nécessite cependant de connaître l'instant d'apparition des cavités (Equation 1.40). Il en va de même pour de nombreux modèles de cavitation (Equation 1.22 et 1.23) qui relient plusieurs paramètres entre eux et qui nécessitent donc le recours à plusieurs hypothèses (taille initiale de cavité, allongement critique, énergie de rupture,...) pour pouvoir prédire le phénomène. Tous ces modèles ne permettent donc pas de prédire spatialement et temporellement l'effet à la fois de la pression de saturation, de la vitesse de décompression, et du temps de maintien à pression maximale à partir d'un critère simple identifié sur une série d'essais. Ces variables sont cependant les paramètres clef dans la compréhension et la prédiction de la cavitation de systèmes fonctionnant dans des conditions réelles. Une raison pour expliquer cela est à la fois au niveau de la complexité de mise en œuvre d'un modèle prenant en compte tous les phénomènes décrits en Figure 1.34, et la difficulté de mettre en place des essais qui permettent d'avoir accès à l'instant d'apparition et à la position des premières cavités, ces données étant nécessaires pour pouvoir remonter aux grandeurs locales qui ont conduit à la formation de ces cavités.

Dans les chapitres suivants, vont être présentés des résultats d'endommagement par cavitation d'un élastomère commercial, principalement dans l'hydrogène et très ponctuellement dans le dioxyde de carbone. L'intérêt principal de l'étude va être de pouvoir suivre spatialement et temporellement l'apparition de l'endommagement à l'aide de vitres sur l'enceinte sous pression, tout en ayant la possibilité de contrôler le chargement en gaz (pression de saturation, vitesse de décompression, temps de saturation) ainsi que le chargement mécanique (présence en plus du chargement mécanique dû à la présence de gaz d'une contrainte hydrostatique positive ou négative supplémentaire). Tous ces paramètres vont être étudiés, ce qui va permettre de remonter aux données locales de concentration et contrainte hydrostatique dans l'échantillon à l'instant de cavitation, et ainsi de vérifier si un critère en niveau de pression critique est suffisant pour prédire tous les résultats expérimentaux obtenus. Plus généralement, cela va permettre de vérifier si la cavitation par décompression de gaz peut être modélisée à partir d'observations

obtenues dans un cadre purement mécanique, ou si la présence de gaz ajoute des effets spatio-temporels qui ne peuvent pas être expliqués sans prendre en compte la diffusion de gaz. La possibilité d'ajouter un chargement purement mécanique superposé au chargement en gaz sera particulièrement utile pour mettre en lumière la validité de ce type de critère. De plus, cet effet d'un chargement mécanique superposé est capital pour mettre en place des critères de dimensionnement de systèmes réels tel que les joints toriques qui subissent une compression mécanique en plus du cycle en gaz.

Les résultats expérimentaux seront ensuite comparés à des simulations générées à l'aide d'un modèle de sphère creuse. Le modèle mis en place à partir des travaux de Stewart [73] et de Dollhofer [32] a pour objectif de pouvoir rendre compte de l'effet de la taille et de la position du défaut dans l'échantillon, du niveau de pression de saturation et de la vitesse de décompression, ainsi que du temps de maintien à pression maximale et de l'effet d'un chargement mécanique superposé pour pouvoir prédire spatialement et temporellement l'apparition de l'endommagement. De plus, l'intérêt du modèle, qui prend le parti pris de la présence de défauts préexistants, sera aussi de discuter de la taille minimale et maximale admissible de ces défauts qui deviennent des cavités visibles à l'œil nu, cette question de la présence ou non de défauts et de leur taille, s'ils existent, n'étant pas complètement résolue à ce jour.



## **CHAPITRE 2**

# **Caractérisations expérimentales du matériau et du système hydrogène- élastomère**

## Introduction

Le matériau utilisé pour cette étude est un élastomère commercial transparent : le polyvinyltrimetoxysilane. Ce matériau n'a pas été choisi pour son utilisation spécifique en milieu gazeux mais pour sa transparence qui permet de caractériser spatialement et temporellement l'apparition de l'endommagement. De plus, sa faible résistance au phénomène de cavitation, qui apparaît pour des pressions de saturations et vitesses de décompressions accessibles avec le dispositif expérimental présenté dans ce chapitre, justifie aussi en partie ce choix. Pour pouvoir exploiter les résultats expérimentaux obtenus avec ce matériau, il est nécessaire de définir ses caractéristiques mécaniques ainsi que les propriétés des gaz dans ce matériau, et plus particulièrement celles de l'hydrogène qui est principalement étudié ici.

### 1 Caractérisation de l'élastomère

Comme précisé en introduction de ce chapitre, l'étude porte sur le polyvinyltrimetoxysilane, un élastomère commercial transparent. Dans un premier temps, des caractéristiques générales ayant trait notamment à la réponse mécanique du matériau vont être décrites, ce qui permettra dans les chapitres suivants la mise en place de simulations reproduisant au mieux le comportement observé et mesuré.

#### 1.1 Composition chimique

Le matériau utilisé pour la réalisation d'échantillons est le vinyltrimetoxysilane. Il s'agit d'un matériau dont la structure moléculaire est donnée en Figure 2.1. Sa formule brute est donc  $C_5H_{12}O_3Si$ .

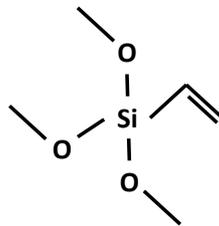


Figure 2.1 : structure moléculaire du vinyltrimetoxysilane.

Sa densité vaut 0,97 et sa masse moléculaire 148,23.

#### 1.2 Mise en forme et réticulation

Les éprouvettes réalisées pour les différents essais sont mises en forme sous forme de plaques par réticulation à l'ambiante à partir d'un matériau brut disponible sous forme de gel. Le matériau brut est étalé entre deux plaques planes dont la distance est contrôlée par des cales (en noir sur la Figure 2.2) et l'ensemble est séché à l'air ambiant pendant plusieurs mois pour s'assurer de réticuler le cœur des éprouvettes (Figure 2.2).

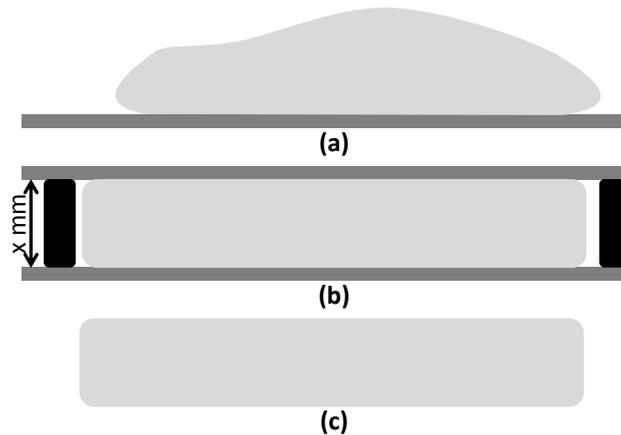


Figure 2.2 : Processus de fabrication des plaques : (a) après avoir déposé sur un support le matériau brut, (b) il est maintenu entre deux plaques (c) pour obtenir une plaque après réticulation à l'air ambiant.

Il est ensuite possible de découper des éprouvettes aux géométries voulues dans ces plaques. Les plaques utilisées sont suffisamment lisses pour permettre d'observer par transparence la présence d'un endommagement sous la forme de cavités ou de fissures. Cela permet préalablement de s'assurer, lors de la découpe de pièces, que celles-ci ne présentent pas de cavités préexistantes lorsqu'on les observe au microscope optique ou de particules d'une taille supérieure à  $1 \mu\text{m}$ .

Deux géométries sont prélevées à partir de ces plaques :

- des éprouvettes avec une diminution de section centrale, qui vont servir aux essais sous pression dont les résultats sont présentés et discutés au chapitre 3 (Figure 2.3) ;

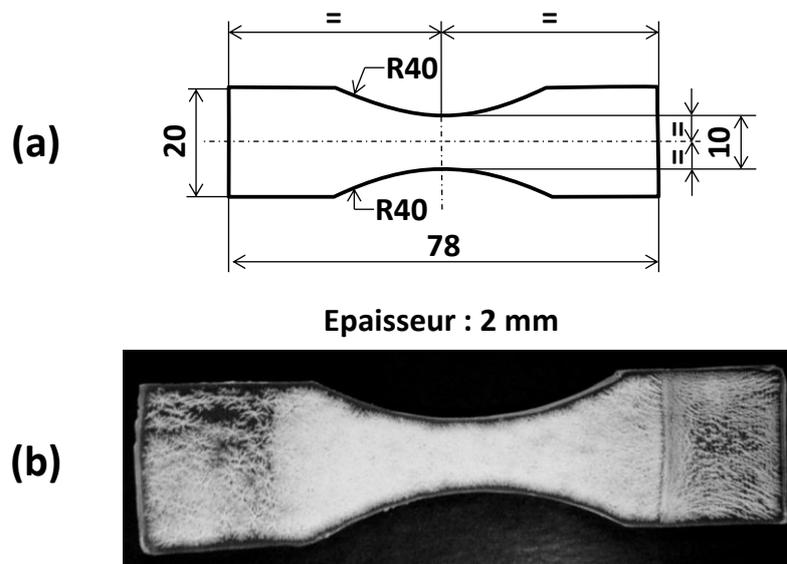


Figure 2.3 : (a) dimensions des éprouvettes avec réduction de section centrale et (b) exemple d'éprouvette après endommagement.

- des éprouvettes cylindriques de 13 mm de diamètre et de différentes hauteurs, utilisées pour la mesure du coefficient de diffusion et de solubilité de l'hydrogène dans l'élastomère (§2.1). La découpe des échantillons cylindriques est réalisée à l'aide d'un emporte-pièce. Les éprouvettes dont la géométrie est donnée en Figure 2.3, sont découpées à l'aide d'un gabarit métallique et d'un cutter en une seule passe pour chaque segment d'éprouvette.

Des éprouvettes cylindriques ont aussi été produites pour des essais de décompression de gaz sous compression uniaxiale (chapitre 3 §4.2). Elles sont fabriquées par injection de matière brute non réticulée dans un tube cylindrique semi-rigide (Figure 2.4a) puis découpe de tranches de ce tube à l'aide d'un cutter (Figure 2.4b) pour ensuite avoir un séchage à l'air ambiante (Figure 2.4c). Cela permet finalement d'obtenir des cylindres transparents (Figure 2.4d).

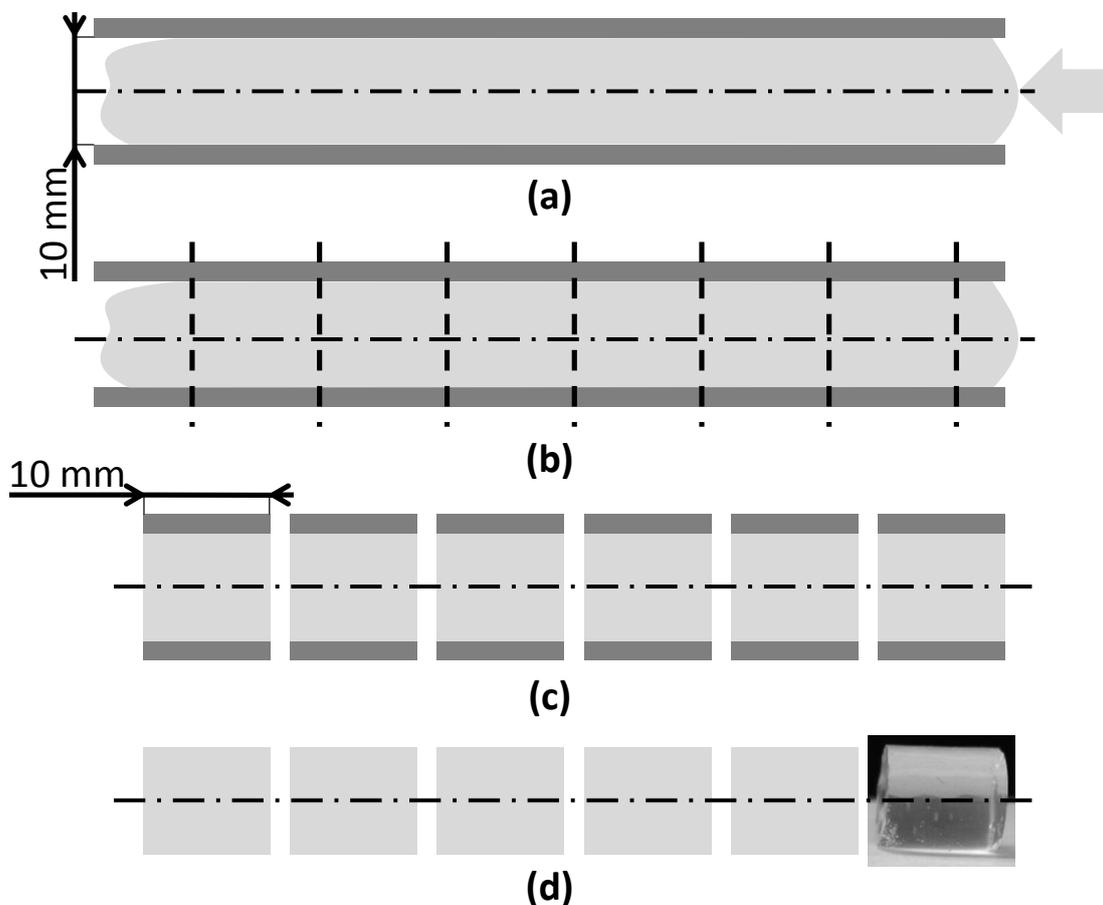


Figure 2.4 : processus de fabrication d'éprouvettes cylindriques : (a) injection dans un tube creux du matériau brut non réticulé puis (b) découpe de tranches d'épaisseur constante avant (c) séchage à l'air pour (d) obtenir des cylindres.

### 1.3 Analyse mécanique dynamique

Des essais d'analyse mécanique dynamique ou *Dynamic Mechanical Analysis* en anglais (DMA) ont été réalisés sur le matériau étudié. La DMA consiste à solliciter un échantillon mécaniquement avec une sollicitation sinusoïdale, sous différentes températures, dans le but de mesurer les

contributions élastique et visqueuse de la réponse du matériau [85]. Les essais réalisés ici sont à déformation  $\epsilon$  imposée en traction sur un échantillon parallélépipédique placé dans une chambre régulée thermiquement.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \sin(\omega t) \quad 2.1$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \sin(\omega t + \phi) \quad 2.2$$

Le chargement sinusoïdal a une amplitude  $\epsilon_0$  et une pulsation  $\omega$  (Equation 2.1). On mesure la contrainte  $\sigma$  dont l'évolution temporelle est donnée en équation 2.2 où  $\phi$  est l'angle de déphasage. Connaissant la section de l'élastomère, il est alors possible de mesurer la partie réelle  $E'$ , complexe  $E''$ , et le déphasage  $\phi$  du module complexe  $E$  du matériau (Equations 2.3 et 2.4) pour différentes températures et fréquences de sollicitation.

$$E(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad 2.3$$

$$\tan(\phi) = \frac{E''}{E'} \quad 2.4$$

Les essais sont réalisés entre  $-120\text{ °C}$  et  $200\text{ °C}$  à  $10\text{ °C/min}$ , après un refroidissement à l'azote liquide depuis l'ambiante. La Figure 2.5 résume le protocole suivi.

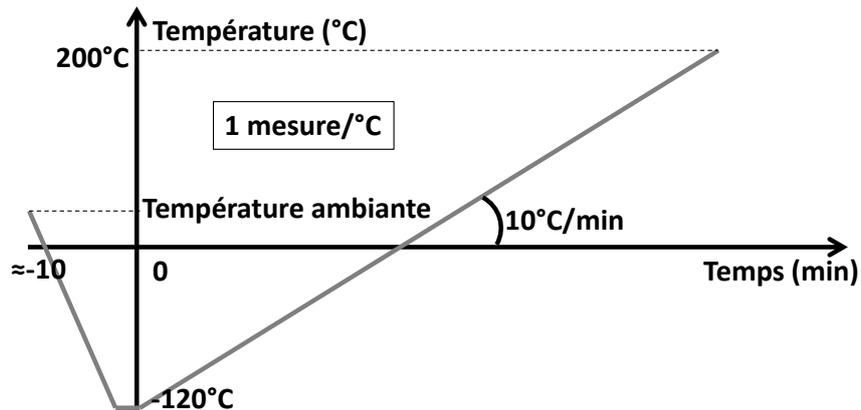


Figure 2.5 : cycle thermique appliqué lors des essais de DMA.

Plusieurs plaques ont été réalisées et séchées à l'ambiante comme décrit au §1.2 et testées pour 3 fréquences d'excitation différentes :  $2,5\text{ Hz}$ ,  $10\text{ Hz}$ , et  $40\text{ Hz}$ . L'utilisation de plusieurs plaques permet de vérifier la reproductibilité de fabrication des échantillons, les plaques ayant été fabriquées à différentes périodes de l'année et donc séchées à des températures pouvant varier entre  $20$  et  $30\text{ °C}$ . La mesure pour 3 fréquences de sollicitation permet de tester l'influence de la vitesse de sollicitation et de préciser potentiellement, même si la gamme de fréquence d'étude reste faible, les domaines visqueux.

Les courbes obtenues pour la fréquence la plus rapide et différentes sections d'échantillons découpés dans 4 plaques différentes sont résumées ci-dessous (Figure 2.6).

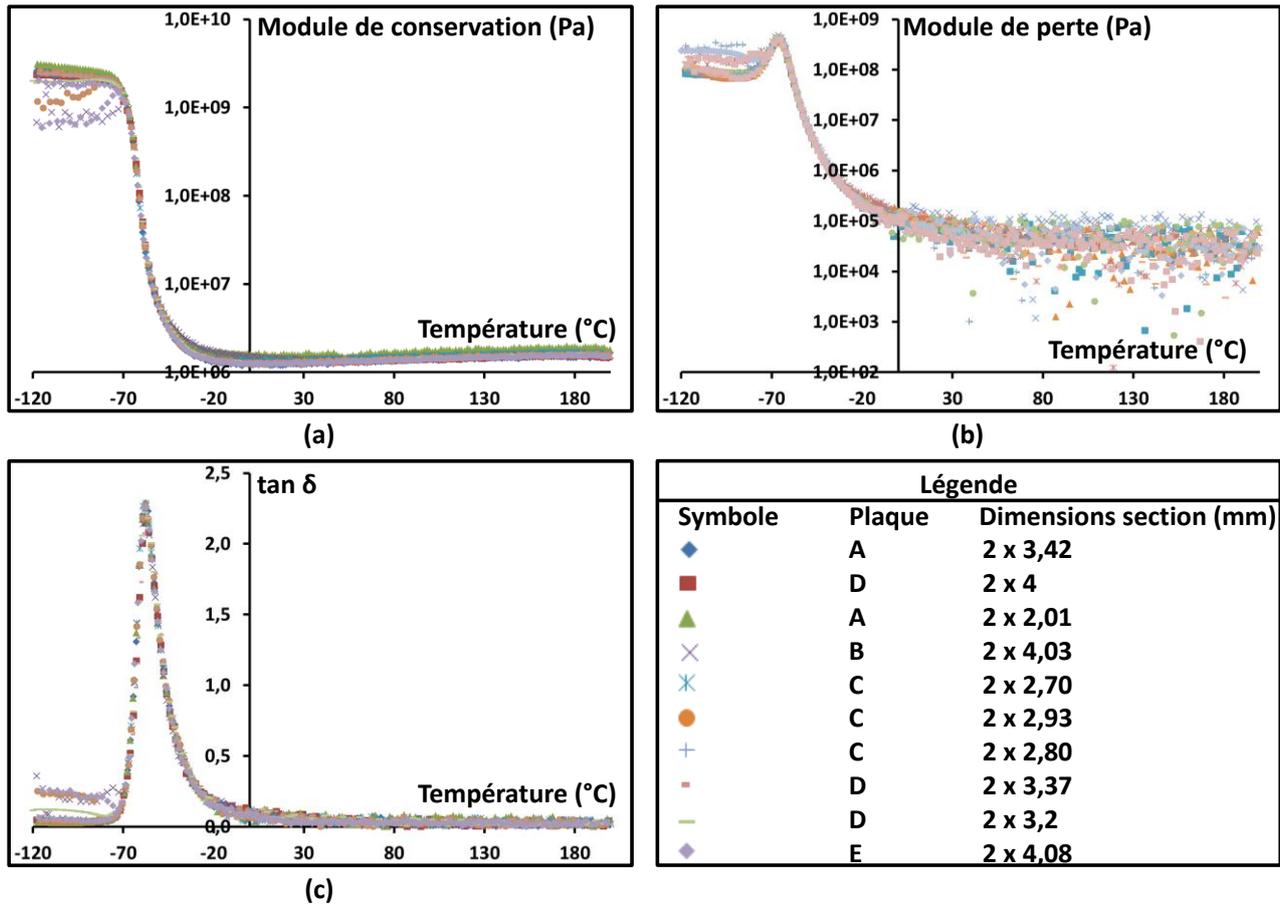


Figure 2.6 : (a) module de conservation, (b) de perte, et (c) tangente de l'angle de déphasage obtenus lors d'essais de DMA à 10 Hz sur 10 échantillons différents.

Les courbes obtenues permettent d'observer la présence d'une zone vitreuse aux basses températures (<-70 °C) ainsi que d'un plateau caoutchoutique aux hautes températures (>-20 °C) avec un passage de l'un à l'autre par une zone de transition vitreuse. Les valeurs de température de transition vitreuse moyennes obtenues, pour chaque fréquence, à partir des données mesurées pour les 10 essais au sommet du pic du module de perte  $E''$ , sont résumées ci-dessous (Table 2.1).

Fréquence	2,5Hz	10Hz	40Hz
$T_g$ Moyenne (°C)	-70,1	-68,6	-65,7
Ecart moyen	1,2	0,9	0,6

Table 2.1 : température de transition vitreuse mesurée à partir du module de perte  $E''$  sur 10 échantillons et pour 3 fréquences.

Pour une fréquence donnée, la température de transition vitreuse  $T_g$  mesurée sur les différents échantillons est sensiblement la même avec un écart relatif maximal de 4,1 %. Cette faible dispersion permet de valider la reproductibilité de fabrication des plaques, et donc des échantillons. La valeur de  $T_g$  obtenue est cohérente avec les données disponibles pour d'autres

élastomères [86]. Un effet de la fréquence est mesuré avec un écart d'un peu moins de 5 °C entre les  $T_g$  mesurées pour des fréquences d'excitation de 2,5 Hz et 40 Hz.

Par ailleurs, le module de conservation  $E'$  vaut 1,2 MPa à l'ambiante ce qui est dans la gamme de valeurs des élastomères non renforcés [87]. Ce module  $E'$  augmente lorsque l'on passe de l'ambiante à des températures plus élevées et le système se rigidifie donc. La réticulation des plaques faites à l'ambiante n'est donc pas totale et pourrait se poursuivre avec un séchage à des températures plus élevées.

#### 1.4 Essai de traction uniaxiale

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes droites de section rectangulaire 4 x 10 mm dans le but de mesurer le module d'Young du matériau. La machine utilisée est une machine de traction INSTRON 5800. Les éprouvettes étant transparentes, elles ont été recouvertes sur une face d'une fine couche d'encre indélébile noire et 4 marqueurs blancs ont été placés sur cette face.

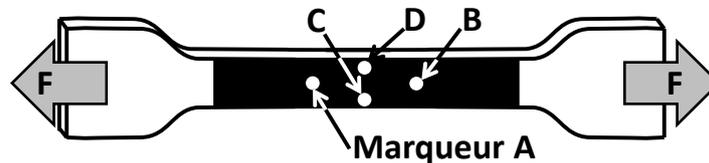


Figure 2.7 : représentation schématique d'une éprouvette de section utile rectangulaire avec une surface noire comportant des marqueurs pour la mesure de déformation.

Une caméra Sony XCD SX 90CCD munie d'un objectif Avenir TV Zoom Lens 12.5-75mm F18 et reliée à un système d'acquisition et de suivi de marqueurs a permis de relever la position des marqueurs pendant les essais afin de mesurer la déformation longitudinale  $\epsilon_L$  (Equation 2.5) et transversale  $\epsilon_T$  (Equation 2.6) des éprouvettes :

$$\epsilon_L = \frac{AB - AB_{ini}}{AB_{ini}} \quad 2.5$$

$$\epsilon_T = \frac{CD - CD_{ini}}{CD_{ini}} \quad 2.6$$

Pour assurer une corrélation satisfaisante tout au long de l'essai, une taille minimale de marqueurs d'environ 3 mm de diamètre est nécessaire. La section des éprouvettes étant de 10 mm, les marqueurs représentent environ 1/3 de la largeur de l'éprouvette et il n'a pas été possible de mesurer une déformation transversale significative et exploitable. Une solution pour pallier ce problème aurait été de changer d'objectif ou de placer la caméra plus près des marqueurs pour obtenir une meilleure précision. Cette solution n'a pas été retenue car la caméra étant fixe, les marqueurs doivent rester dans le champ de celle-ci durant tout l'essai. Or, le déplacement est important car les échantillons peuvent se déformer de plus de 100 %.

Trois essais à 15 mm/min ou à 150 mm/min ont été réalisés. La force appliquée sur les échantillons est mesurée pendant l'essai. Cela permet de tracer la courbe donnant la contrainte de Cauchy en fonction de la déformation logarithmique (Figure 2.8). La contrainte de Cauchy est calculée à partir de la force  $F$  appliquée, de la section initiale  $S_0$  de l'éprouvette, et de la déformation longitudinale  $\epsilon_L$ , en supposant l'incompressibilité du matériau :

$$\sigma_{Cauchy} = \frac{F(1 + \epsilon_L)}{S_0} \quad 2.7$$

Les courbes expérimentales obtenues sont tracées ci-dessous et comparées avec la solution pour un modèle Néo-Hookéen incompressible avec un module d'Young de 1,2 MPa (Figure 2.8).

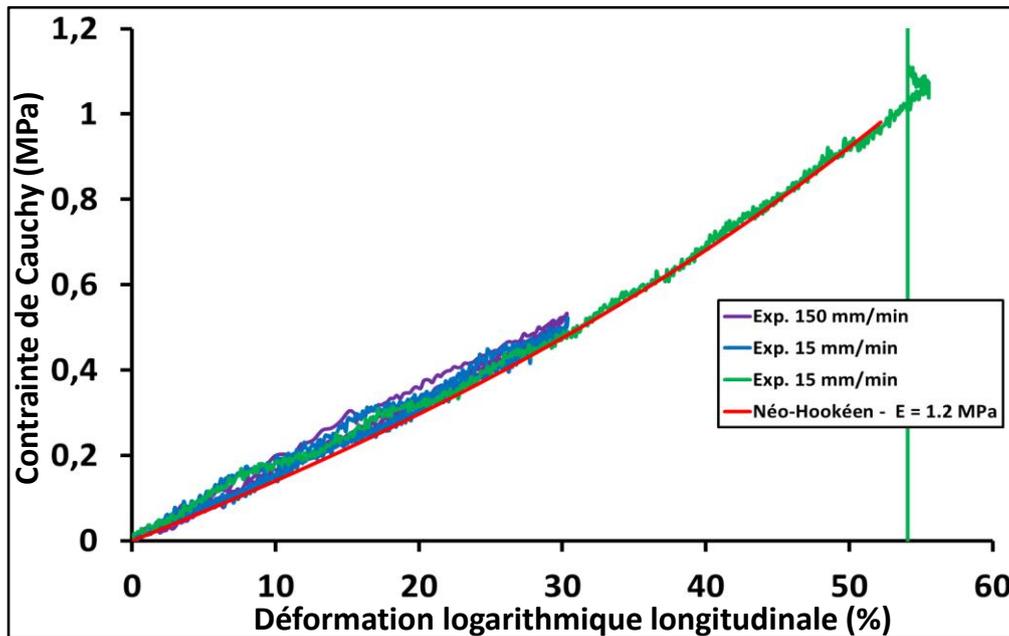


Figure 2.8 : courbes de tractions obtenues pour 2 vitesses de sollicitation et comparaison avec le modèle Néo-Hookéen en incompressible.

Les courbes obtenues permettent d'observer une reproductibilité de l'essai et une sensibilité à une variation d'un facteur 10 de la vitesse de sollicitation non mesurable, la courbe obtenue avec une vitesse de sollicitation de 150 mm/min étant confondue avec les essais à 15 mm/min. Les deux essais à 15 mm/min ont été menés avec une charge et une décharge avant d'avoir rupture du matériau. L'essai plus rapide a conduit à la rupture de l'échantillon pour  $\epsilon_L = 73\%$ . Cette valeur est faible vis-à-vis des déformations à rupture mesurées sur différents élastomères qui peuvent atteindre plusieurs centaines de pourcents. Cette différence s'explique par la déchirure rapide de l'échantillon à partir d'un défaut en surface.

L'identification du module d'Young du matériau a été faite en utilisant un modèle Néo-Hookéen incompressible.

La courbe tracée sur la Figure 2.8 correspond à un module d'Young de 1,2 MPa. Elle permet de reproduire le comportement du matériau dans la gamme de déformations obtenue expérimentalement. Par ailleurs, cette valeur de module d'Young est en accord avec les essais de DMA qui ont permis de retrouver le même ordre de grandeur avec un module de conservation entre 1,15 MPA et 1,30 MPa à 20 °C pour les trois fréquences étudiées (§1.3).

## 2 Caractérisation du système matériau/gaz

### 2.1 Mesure du coefficient de diffusion et de la solubilité de l'hydrogène dans l'élastomère

La majorité des essais expérimentaux réalisés étant sous hydrogène gazeux à température ambiante, le coefficient de diffusion  $D$  et la solubilité  $s$  de ce gaz dans l'élastomère étudié ont été mesurés. Des essais d'analyse de désorption thermique ou Thermal Desorption Analysis en anglais (TDA) ont été menés au sein de l'équipe Polymères du programme HYDROGENIUS de l'université de Kyushu, dirigée par le Pr. Nishimura.

#### 2.1.1 Principe de la mesure

Cette technique expérimentale [60] consiste à mesurer la quantité d'hydrogène désorbé au cours du temps par un échantillon préalablement saturé. Le principe général du dispositif est schématisé en Figure 2.9.

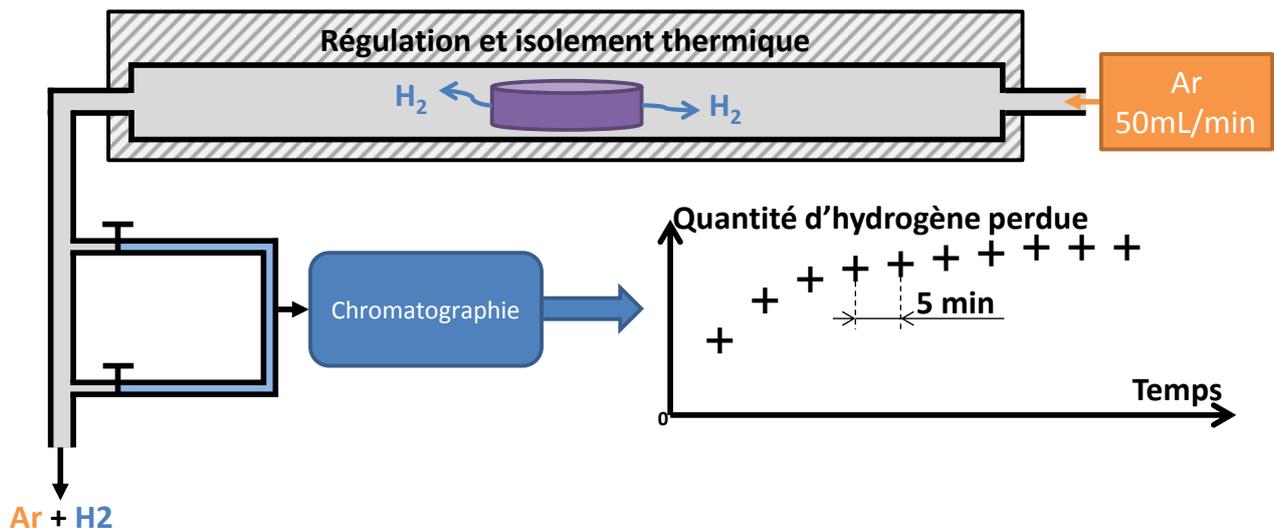


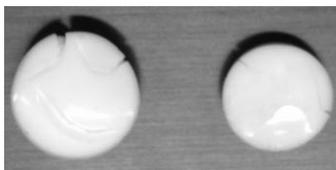
Figure 2.9 : schématisation du système de Thermal Desorption Analysis utilisé pour la mesure de la quantité d'hydrogène désorbée dans un échantillon saturé.

L'échantillon est préalablement placé sous pression de gaz jusqu'à atteindre un état saturé. Deux systèmes pressurisés sont disponibles pour les essais : une chambre M1 permettant des essais jusqu'à 10 MPa à température ambiante et un système M2 de 8 chambres reliées entre-elles par des tuyaux d'alimentation en gaz et régulées thermiquement permettant des saturations jusqu'à 90 MPa, entre -60 °C et 100 °C. Pour ces deux systèmes, une vanne permet d'effectuer la mise sous pression avec une vitesse de 270 MPa/min reproductible mais non réglable. Pour la

décompression, une autre vanne permet une vidange en moins d'une seconde pour le système M2 et une vanne réglable permet de décompresser l'enceinte M1 suivant une rampe pouvant varier d'un essai à l'autre. Plusieurs échantillons peuvent être saturés simultanément ce qui permet, grâce à deux systèmes de mesure indépendants, d'obtenir deux courbes de désorption par TDA de deux échantillons soumis au même cycle en gaz, et ce pour chaque essai. Les échantillons d'un diamètre de 26 mm sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce dans différentes plaques fabriquées au préalable (Figure 2.2) et mis sous pression de gaz pendant au minimum une journée et demie ce qui permet de s'assurer de l'état saturé avant la TDA. L'état de saturation sera vérifié à posteriori, une fois le coefficient de diffusion déterminé.

Après saturation, la ou les enceintes sont ensuite décompressées jusqu'à la pression ambiante et chaque échantillon est placé dans un cylindre régulé thermiquement dans lequel circule de l'argon avec un débit contrôlé de 50 mL/min. L'hydrogène s'échappant de l'échantillon est transporté par le flux d'argon et, toutes les 5 min, une partie de ce flux est récupérée pour analyser la quantité de gaz qui s'est échappée à l'aide d'un chromatogramme. La fréquence de prise de mesure correspond au temps nécessaire pour une analyse par chromatographie. La première mesure de gaz s'effectue après 5 min de fonctionnement du système circulation d'argon pour permettre de purger l'enceinte de l'air qui est enfermée au moment de la mise de l'échantillon dans le tube. De plus, l'enceinte sous pression et le système d'analyse étant situés dans deux bâtiments distincts, il n'est pas possible de mesurer le début de la courbe de désorption du matériau. Le temps minimal de mesure du premier point d'une courbe a été de 10 min pour la campagne d'essais réalisés, ce temps incluant la période nécessaire pour installer l'échantillon dans le tube et les 5 min de purge de ce dernier.

Un premier inconvénient de l'installation réside dans l'impossibilité de récupérer le début de la courbe de désorption du gaz dans l'échantillon. Une deuxième limitation se situe au niveau de la pression de saturation et de la vitesse de décompression : une décompression rapide après une phase de saturation entraîne l'apparition de fissures (Figure 2.10) et de bulles dans les échantillons, pouvant conduire à un changement de la géométrie de l'échantillon et à une modification de la désorption d'hydrogène (chap.1§3.5).



*Figure 2.10 : échantillons saturés sous 9 MPa d'hydrogène et 30 °C puis décompressés à 270 MPa/min : apparition de fissures en surface et gonflement.*

Cet endommagement se traduit sur la courbe de désorption de gaz par la présence d'un saut de désorption d'hydrogène au moment où une macro cavité se fissure et laisse s'échapper du gaz (Figure 2.11 et Figure 2.12).

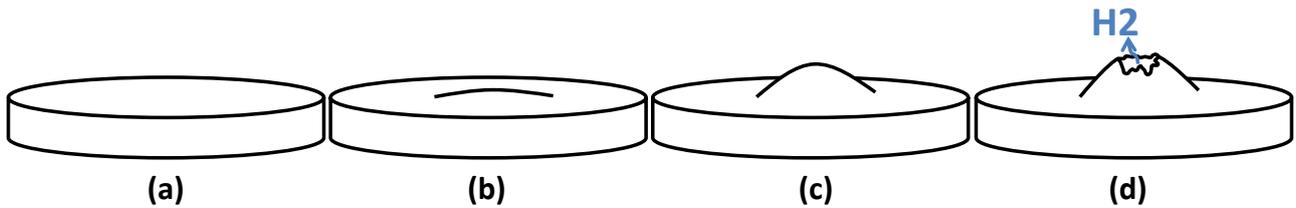


Figure 2.11 : schéma du processus de désorption rapide de gaz par endommagement : un échantillon est saturé en gaz puis décomprimé (a). Une cavité macroscopique apparaît (b) puis se développe (c) jusqu'à éclater pour libérer brutalement du gaz.

Si un tel phénomène apparaît pendant la mesure, il est détecté et il est possible de le prendre en compte dans la mesure de  $D$  et  $s$ . Une première solution consiste à n'utiliser que les premières valeurs avant la macro-fissuration dans la détermination des paramètres. Une deuxième possibilité consiste à effectuer une translation des points de mesure après l'explosion de la cavité vers des temps plus longs pour avoir une allure de courbe semblable à l'allure obtenue pour les essais sans endommagement. On suppose alors que la fissuration d'une macro cavité va entraîner la libération brutale d'une partie du gaz contenu dans l'échantillon sans modification de la désorption avant et après ce phénomène. Cette hypothèse est forte car elle implique que la cavité n'influence pas la courbe de désorption avant éclatement et ne modifie pas la cinétique de diffusion après. Ces deux effets qui ne sont pas mesurables peuvent nuire à la précision des résultats.

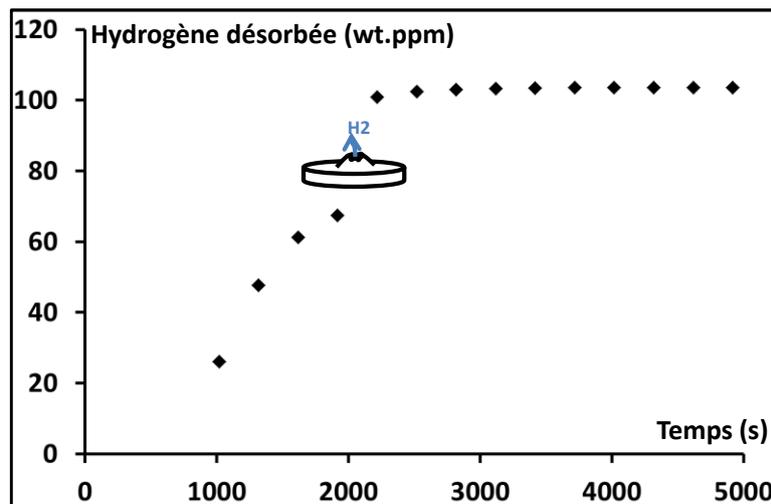


Figure 2.12 : exemple de courbe obtenue avec explosion d'une macro cavité environ 2000 s après le début de décompression après saturation à 9 MPa et température ambiante.

Un dernier point important est l'impossibilité d'exploiter une courbe de désorption si l'endommagement macroscopique et la libération brutale de gaz se produisent avant le premier point de mesure. Si l'endommagement est détecté avant la mesure en constatant la présence d'une fissure en surface de l'échantillon, l'essai peut être écarté.

### 2.1.2 Campagne d'essais

Une série de huit essais a été réalisée avec, pour chaque mise sous pression d'échantillons, entre deux et six échantillons saturés à pression constante. L'utilisation de plus de deux échantillons permet de s'assurer, en cas de défaillance du système d'étanchéité d'une ou plusieurs enceintes du système M2, d'avoir au moins deux échantillons saturés dans les conditions voulues pour la mesure de TDA. Si plus de deux échantillons ont subi le cycle en gaz, un échantillon seulement est utilisé sur chacun des deux systèmes de TDA.

La liste des échantillons testés sous 3 MPa de pression de saturation et température ambiante sont résumés ci-dessous (Table 2.2). L'ensemble des autres cas testés est disponible en Annexe A.

Essai n°	Numéro machine	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Poids (g)	Vitesse de saturation (MPa/min)	Durée de saturation (min)	Pression (MPa)	Température (°C)	Vitesse de décompression (MPa/min)
5	M1	3,02	13	0,41	270	900	3,11	T° ambiante	36,0
5	M1	4	13	0,51	270	900	3,11	T° ambiante	36,0
7	M1	3,01	13	0,40	270	997	3,04	T° ambiante	7,2
7	M1	4,02	13	0,52	270	997	3,04	T° ambiante	7,2

Table 2.2 : récapitulatif des essais de TDA à 3 MPa de saturation.

### 2.1.3 Détermination des paramètres matériau par algorithme génétique

La quantité d'hydrogène désorbée est mesurée toutes les 5 min avec un premier point de mesure entre 10 min et 19 min après le début de décompression. Ce temps de mesure initial dépend de la rapidité de transfert du système pressurisé en gaz au système de mesure par TDA.

Pour déterminer les paramètres de diffusion  $D$  et  $s$  de l'hydrogène dans le matériau, les données expérimentales ont été comparées à l'expression analytique, pour la désorption de gaz d'un échantillon cylindrique de rayon  $r_0$ , épaisseur  $z_0$ , et volume  $V$ , proposée par Demarez et al. [88] :

$$\begin{aligned}
 Qu_{H_2, Desor} = sV & \left\{ 1 - \frac{32}{\pi^2} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 D t / z_0^2)}{(2n+1)^2} \right] \right. \\
 & \left. \times \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D \beta_n^2 t / r_0^2)}{\beta_n^2} \right] \right\} \quad 2.8
 \end{aligned}$$

avec  $\beta_n$  racine de la fonction de Bessel d'ordre 0 et  $Qu_{H_2, Desor}$  quantité de gaz perdue par le cylindre à l'instant  $t$ . L'équation a donc deux inconnues qui sont  $D$  et  $s$ .

Pour identifier le couple de paramètres  $D$  et  $s$ , un algorithme génétique [89] a été implémenté en langage Python. Des détails sur la mise en place de cette méthode de résolution est disponible en Annexe A.

### 2.1.4 Paramètres matériau retenus

L'utilisation de cet algorithme génétique sur les données expérimentales obtenues avec 3 MPa de pression de saturation a permis d'obtenir les résultats résumés dans la Table 2.3.

Essai n°	Pression (MPa)	Température (°C)	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	s (wt.ppm.m <sup>-3</sup> .MPa <sup>-1</sup> )
5	3,11	T° ambiante	2,30E-09	8,57E+07
5	3,11	T° ambiante	2,40E-09	7,31E+07
7	3,04	T° ambiante	2,40E-09	9,98E+07
7	3,04	T° ambiante	2,40E-09	7,60E+07

Table 2.3 : coefficients de diffusivité et de solubilité déterminés pour chaque essai expérimental de TDA.

Les identifications obtenues sur la base des autres essais sont données en Annexe A. Les valeurs retenues sont prises comme étant la moyenne des valeurs pour les 4 essais à 3 MPa de saturation (Table 2.4), ces essais n'ayant pas conduit à l'apparition d'un endommagement dans les échantillons.

D	s
2,4.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	8,4.10 <sup>7</sup> wt.ppm.m <sup>-3</sup> .MPa <sup>-1</sup>
2,4.10 <sup>-3</sup> mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	18,85 nmol.mm <sup>-3</sup> .MPa <sup>-1</sup>

Table 2.4 : paramètres du couple hydrogène/ polyvinyltrimetoxysilane retenus.

Les grandeurs sont données dans les unités utilisées pour leur détermination ainsi que dans les unités qui seront utilisées dans le modèle développé au chapitre 4. Des détails concernant le passage d'une unité à l'autre sont donnés en fin d'Annexe A.

## 2.2 Essais couplés mécanique/diffusion de gaz

Le chapitre suivant est consacré aux résultats expérimentaux obtenus sur du polyvinyltrimetoxysilane subissant différents chargements mécanique et gazeux. Le dispositif utilisé pour les essais est une machine de traction hydraulique munie d'une enceinte sous pression régulée thermiquement et en pression. Elle a principalement été utilisée pour des essais de décompression mais également pour mesurer le coefficient de dilatation de l'élastomère soumis à une saturation en gaz. Cette mesure a été faite dans l'hydrogène pour le polyvinyltrimetoxysilane ainsi que pour différents échantillons sphériques réalisés dans des copolymères butadiène-acrylonitrile avec ou sans présence de charges (silice ou noir de carbone), dans le cadre de la collaboration avec HYDROGENIUS.

### 2.2.1 Dispositif HYCOMAT

Le moyen d'essai expérimental HYCOMAT consiste en une machine de traction hydraulique INSTRON 8802 (Figure 2.13a&b) munie d'une enceinte sous pression régulée thermiquement par l'intermédiaire d'un collier chauffant permettant des essais sous pression de gaz jusqu'à 40 MPa entre la température ambiante et 150 °C. Le système de chauffage permet de chauffer la paroi de l'enceinte, laquelle ayant une inertie thermique importante, permet de stabiliser une température avec une précision de 0,1 °C mais n'offre pas la possibilité d'effectuer une élévation rapide de la température de la chambre. L'intérieur de cette enceinte est cylindrique et mesure 150 mm de diamètre pour 100 mm de profondeur ce qui représente un volume de 1,77 L. Le fond de cette

enceinte permet le passage de deux fois six fils permettant l'installation de jauges ou de capteurs dans la chambre pressurisée. Il est également doté d'une vitre centrale cylindrique en saphir de 25 mm de diamètre. L'enceinte peut être fermée par deux portes cylindriques, l'une permettant des essais jusqu'à 4 MPa et l'autre jusqu'à 40 MPa. Ces deux portes sont munies elles-aussi chacune d'une fenêtre de diamètre respectif 40 mm et 25 mm. La fenêtre de la porte résistant à 4 MPa est centrée, contrairement à la fenêtre de l'autre porte qui est décalée pour pouvoir suivre la propagation de fissure sur des éprouvettes CT (Compact Tension) (Figure 2.13d).

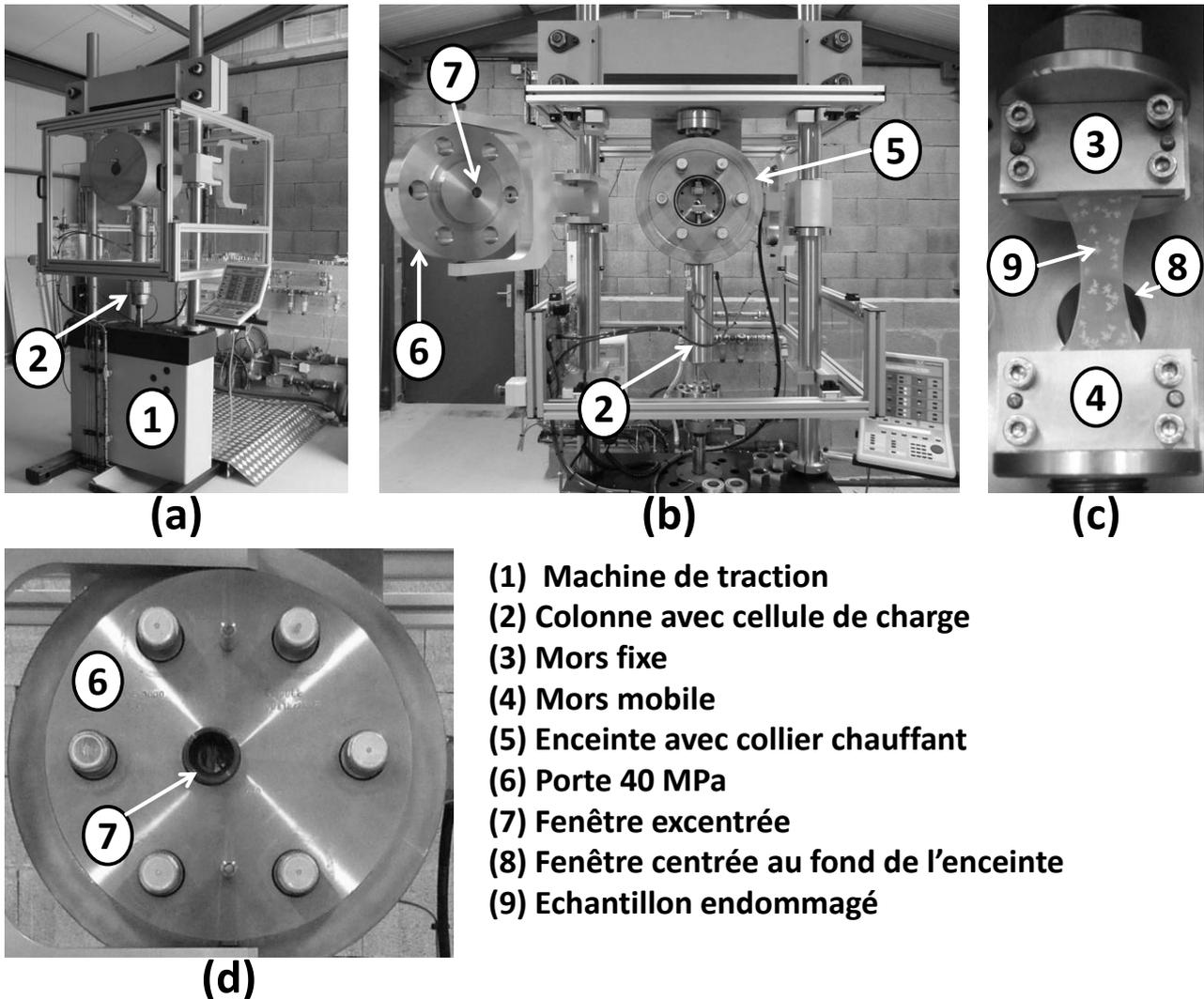


Figure 2.13 : (a&b) visualisation du dispositif HYCOMAT et (c) vue d'un échantillon fixé entre les mors et (d) de la porte résistant à 40 MPa.

La machine de traction, d'une capacité maximale de 20 kN, peut fonctionner jusqu'à une fréquence de sollicitation de 40 Hz. Sa course maximale est limitée à 20 mm par la hauteur de la chambre pressurisée. Ceci limite les dimensions des éprouvettes (Figure 2.13c) et justifie les dimensions données en Figure 2.3. La machine de traction est munie d'une cellule de charge externe et d'une colonne pressurisée contenant une cellule de charge interne compensée en pression par un système de transmission de la pression de la chambre sur le dessous de la cellule.

Cette compensation s'effectue à l'aide d'un tuyau qui prélève une partie du gaz dans l'enceinte pour appliquer la même pression sur la surface inférieure du capteur.

Ce dispositif est refroidi soit par une circulation en circuit ouvert d'eau industrielle, soit en circuit fermé par de l'eau refroidie par un refroidisseur. Il permet la réalisation d'essais mécaniques traditionnels de traction uniaxiale, fatigue, fluage, mais pas directement de compression, le système de mesure de charge interne ne permettant pas une sollicitation en compression. Un système d'inversion de charge (Figure 2.14) a donc été mis au point pour pouvoir réaliser des essais d'endommagement par décompression de gaz sur des échantillons comprimés mécaniquement (chapitre 3§4.2).

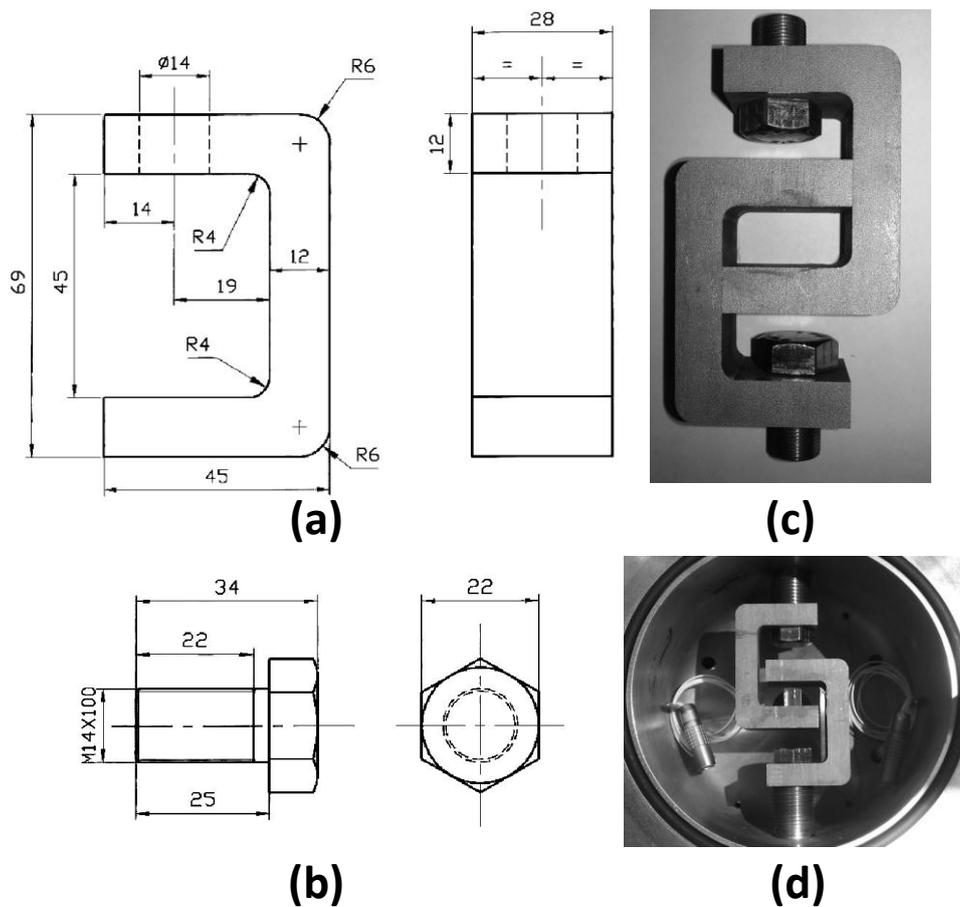


Figure 2.14 : (a&b) géométrie du système inverseur et visualisation du montage (c) seul et (d) sur le dispositif HYCOMAT.

Ce montage inverseur est constitué de deux structures rigides en U (Figure 2.14a) permettant de poser l'échantillon sur le U supérieur relié au mors fixe et de le comprimer par l'intermédiaire du U inférieur relié au mors mobile. L'échantillon est ainsi en compression et la machine exerce bien une traction.

Ces essais mécaniques peuvent être réalisés manuellement en agissant directement sur la position du mors mobile. Il est aussi possible de les piloter par ordinateur (traction uniaxiale, cycles, paliers de maintien,...).

Le principal intérêt du dispositif HYCOMAT est de pouvoir coupler à un chargement purement mécanique un chargement en gaz. Il est possible d'effectuer des essais sous azote ( $N_2$ ), hydrogène ( $H_2$ ), ou dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). Les trois gaz sont disponibles en bouteilles qui sont chacune reliées, pour le  $H_2$  et le  $CO_2$ , à un surpresseur permettant d'atteindre 40 MPa de pression. Le  $N_2$  est limité par la pression de la bouteille. Pour le  $CO_2$ , le surpresseur est une pompe pneumatique à  $CO_2$  liquide refroidie par le système de refroidissement du groupe hydraulique de la machine de traction. Pour le  $H_2$ , un surpresseur électrique à membrane est utilisé pour pressuriser un réservoir en amont de la chambre d'essai jusqu'à 75 MPa. Ce type de compresseur est utilisé pour éviter d'avoir des frottements de pièces rigides en contact avec un gaz facilement inflammable. La pression de  $H_2$  et de  $CO_2$  dans l'enceinte peut être régulée. Pour l'hydrogène, il est possible de piloter des cycles de montée en pression, de maintien, et de décompression, ces trois chargements de bases pouvant être combinés pour créer des cycles complexes. Il est aussi possible de synchroniser un cycle en gaz avec un cycle mécanique. Pour le  $CO_2$ , il est uniquement possible de contrôler la montée en pression et le maintien à pression constante. La décompression est gérée par un système de vannes permettant de remplir puis vider un volume tampon avec une fréquence de 1 Hz. Ce système est nécessaire pour éviter un flux de  $CO_2$  avec un débit et une pression trop élevés dans les tuyaux d'évacuation, ce qui pourrait causer la formation de  $CO_2$  solide (Figure 1.17). La seule possibilité pour régler la vitesse de décompression consiste à jouer sur le volume tampon. Ce système permet d'avoir une diminution de pression reproductible, avec une vitesse constante excepté à la fin où un ralentissement se produit. Contrairement au  $H_2$ , il n'est pas possible de synchroniser par ordinateur le chargement mécanique et le chargement gazeux. Il est cependant possible de lancer simultanément les deux chargements manuellement ce qui permet d'obtenir une précision de l'ordre de la seconde. Pour le  $N_2$ , la pression dans l'enceinte peut être ajustée manuellement. Ce gaz peut être utilisé pour des essais nécessitant un gaz inerte. Il est aussi nécessaire avant et après chaque essai pour purger l'enceinte. Ces purges ont pour objet, d'une part d'éviter un mélange explosif entre l'oxygène de l'air et l'hydrogène, et d'autre part d'assurer une pureté satisfaisante du gaz dans l'enceinte. Trois cycles de purge à 1 MPa de pression relative de  $N_2$  sont effectués après fermeture et avant réouverture de l'enceinte. Cela permet d'obtenir  $7,5 \cdot 10^{-2}$  % d'air ou de gaz dans l'enceinte après le dernier cycle de purge, ce pourcentage étant déterminé en utilisant l'équation suivante (Equation 2.9).

$$x_{gaz} = \left( \frac{1}{1 + P_{N_2}} \right)^{nb \ cycle} = \left( \frac{1}{1 + 10} \right)^3 = 7,5 \cdot 10^{-4} \quad 2.9$$

Un cycle en gaz est donc constitué de 6 phases qui sont :

- a) Purge de l'enceinte avec 3 cycles à 1 MPa de  $N_2$  ;

- b) Mise sous pression de la chambre ;
- c) Retour à l'équilibre thermique et saturation à pression constante ;
- d) Décompression ;
- e) Attente éventuelle pour observer des phénomènes après la décompression ;
- f) Purge de l'enceinte avec 3 cycles à 1 MPa de N<sub>2</sub>.

Les étapes b à d peuvent être plus complexes avec par exemple plusieurs cycles de montée en pression/décompression. Un exemple d'évolution de la pression et de la température, mesurées pendant un essai sous 9 MPa de H<sub>2</sub>, est donné en Figure 2.15.

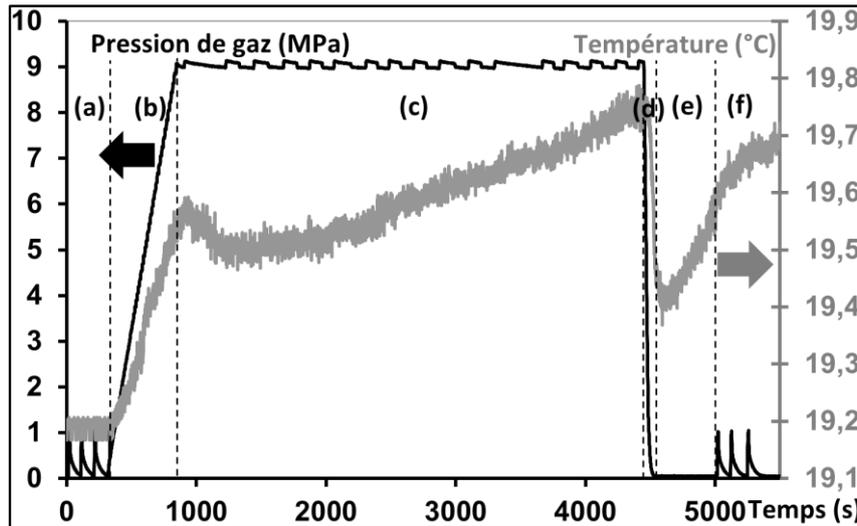


Figure 2.15 : pression et température pour un cycle de saturation suivi d'une décompression de H<sub>2</sub> à température ambiante.

La présence d'oscillations de la pression pendant le palier (c) s'explique par la possible présence de fuites locales de l'enceinte qui n'est pas parfaitement étanche dans certains cas. L'amplitude de ces oscillations est faible et reste inférieure à 0,1 MPa grâce au système de régulation.

La Figure 2.15 présente également l'évolution de la température mesurée dans l'enceinte par un thermocouple unique qui ne permet pas de capter d'éventuels gradients lors des phases de mise en pression et décompression. L'essai présenté sur la Figure 2.15 est à température ambiante, sans recours au collier chauffant ; cette température varie durant l'essai de 0,7 °C environ.

Pour l'essai présenté ci-dessus, la phase de saturation dure 60 min, comme la plupart des résultats présentés au chapitre suivant et obtenus avec la géométrie d'éprouvette donnée en Figure 2.3 (2 mm d'épaisseur). Cette durée a été déterminée par l'application de la solution analytique de la diffusion de matière dans une plaque d'épaisseur  $e$  soumise à une concentration en gaz  $C_{\infty H_2}$  sur chacune de ses faces. Cette solution basée sur la loi de Fick a été développée par Crank [90].

$$C(t) = C_{\infty H_2} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ -(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2} \right] \right) \quad 2.10$$

avec  $C(t)$  concentration au centre de la plaque à l'instant  $t$  après le début de l'exposition au gaz.  $C_{\infty H_2}$  est calculé à partir de la pression extérieure par la loi de Henry (Equation 1.27). La solubilité  $s$ , ainsi que le coefficient de diffusion  $D$  de l'équation 2.10, sont ceux identifiés par TDA (Table 2.4). En retenant 250 termes pour la sommation, cette équation permet d'obtenir les profils d'évolution de la concentration au centre de la plaque de la Figure 2.16.

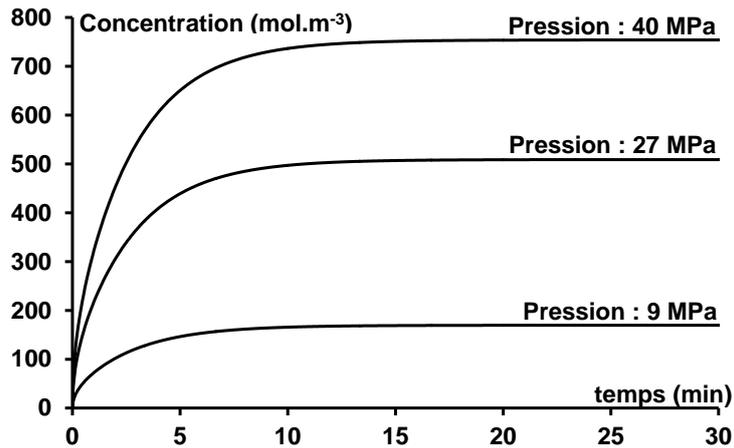


Figure 2.16 : évolution de la concentration en gaz au centre d'une plaque plane d'épaisseur 2 mm soumise à différentes pressions de gaz.

Les courbes obtenues montrent une saturation d'une plaque de 2 mm d'épaisseur en moins de 30 min. Sachant que cette solution ne prend pas en compte une géométrie finie et donc une diffusion suivant les faces latérales des échantillons, un temps de maintien à pression constante d'une heure est suffisant pour saturer l'élastomère étudié en hydrogène.

### 2.2.2 Système de suivi temporel et spatial

Un intérêt majeur du dispositif HYCOMAT réside dans la possibilité de suivre spatialement et temporellement l'évolution des échantillons pendant les essais à l'aide des deux fenêtres disposées de part et d'autre de l'échantillon (Figure 2.13.7&8). La technique de suivi mise en place consiste à éclairer l'échantillon à l'aide d'une fibre optique placée devant la fenêtre avant. L'autre fenêtre sert à filmer l'échantillon à l'aide d'une caméra Sony XCD SX 90CCD munie d'un objectif Avenir TV Zoom Lens 12.5-75mm F18. Un microscope à longue distance Questar QM100 a aussi été utilisé comme objectif pour une meilleure résolution mais sur une zone plus fine. Un exemple d'images obtenues avec ces deux systèmes est donné en Figure 2.17.

La Figure 2.17a permet de visualiser par transparence l'endommagement se développant pendant la décompression sur un échantillon. La précision de l'image est de 60  $\mu\text{m}/\text{px}$ . Sur la Figure 2.17b, on observe l'extrémité supérieure d'une sphère ainsi qu'une référence (pièce sombre en haut) servant à mesurer la dilatation de l'échantillon durant la saturation (cf. détails au paragraphe 2.3). La précision de l'image est alors de 3  $\mu\text{m}/\text{px}$ .

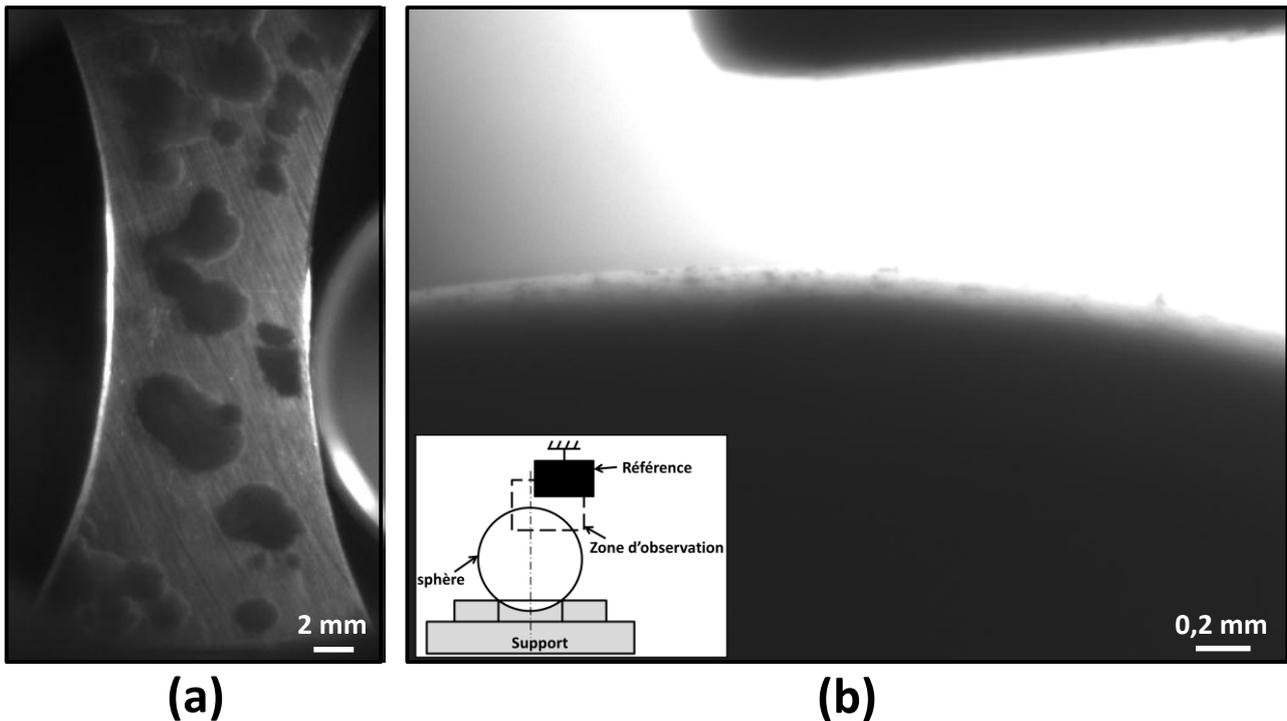


Figure 2.17 : visualisation d'échantillons sous pression obtenus en utilisant un objectif photographique Avenir TV Zoom Lens 12.5-75mm F18 (a) ou un Questar QM100.

La difficulté du dispositif consiste à avoir un éclairage homogène de l'échantillon pour observer l'endommagement par transparence sachant que la lumière arrive à l'intérieur de l'enceinte par une fenêtre puis dans un perçage cylindrique à travers une porte épaisse. C'est cette fenêtre et ce perçage qui sont visibles en partie sur la droite de la Figure 2.17a. Deux solutions ont été retenues pour éclairer de façon satisfaisante les échantillons pendant les essais. La première solution consiste à éclairer faiblement l'enceinte avec une lumière dirigée latéralement pour ne pas éclairer directement l'échantillon. Cela permet d'observer par transparence l'endommagement pendant et après la décompression dans toute la zone visible par la caméra sauf sur les bords de l'échantillon où la lumière est réfléchi. La deuxième solution, mise au point plus récemment, consiste à éclairer fortement l'enceinte avec une lumière directe et à intercaler entre la fenêtre éclairée et l'échantillon une plaque noire permettant d'avoir sur l'image un fond uni tout en laissant passer une lumière diffuse dans l'enceinte.

### 2.2.3 Détection de l'apparition de l'endommagement

Une des informations importantes enregistrées au cours d'un essai de décompression est l'instant d'apparition de l'endommagement à une échelle optiquement visible. La détection de cet endommagement est réalisée à l'aide des images prises en utilisant le dispositif décrit au paragraphe précédent. Pendant les phases de montée en pression, de décompression, d'application d'un chargement mécanique, et d'apparition et de développement d'un endommagement, une image est prise chaque seconde. Pendant les phases de saturation, une image est prise chaque minute, aucune évolution rapide des échantillons n'étant attendue.

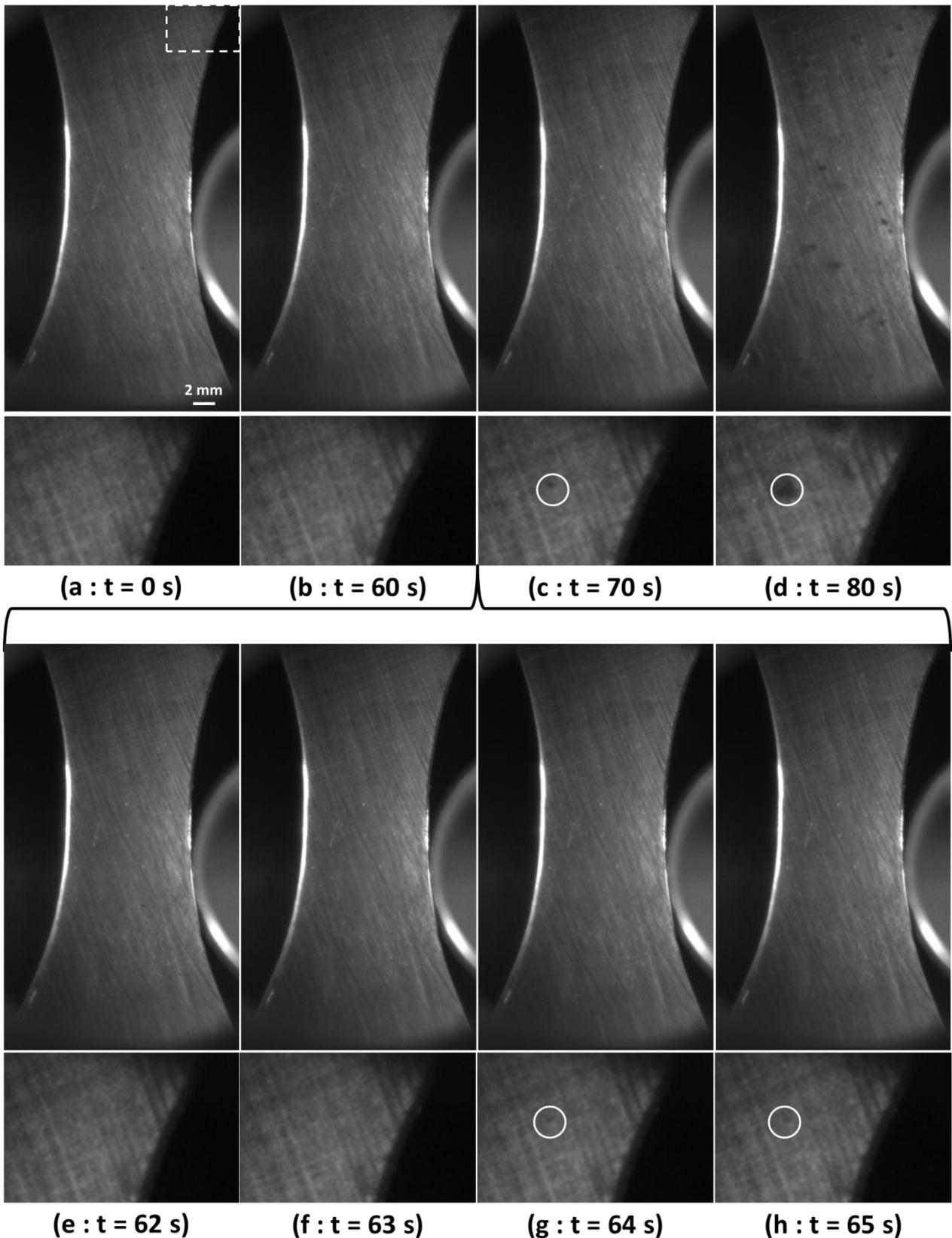


Figure 2.18 : détection de l'apparition de l'endommagement sur un échantillon saturé à 12 MPa pendant 1 h et décomprimé à 9 MPa/min. Pour chaque instant, les images de l'éprouvette entière ainsi que de la partie supérieure droite de celle-ci où l'endommagement débute sont données.

L'apparition de l'endommagement est détectée d'abord grossièrement avec des images prises à 10 s d'intervalle (Figure 2.18a à d) puis affinée en observant les images dans l'intervalle d'apparition (Figure 2.18e à h). La précision de la mesure dépend de l'opérateur ainsi que de l'écran utilisé pour la détermination. Dans mon cas, la précision estimée de la mesure est à  $\pm 2$  s, précision obtenue à partir de plusieurs essais avec plusieurs personnes et différents écrans. De plus, un essai avec un chargement en gaz à 9 MPa réalisé à 5 reprises non consécutives a montré une bonne reproductibilité dans la prédiction de l'instant d'apparition de l'endommagement, avec une cavitation visible 50 s, 54 s ou 55 s après le début de décompression. Ces résultats seront présentés plus en détail au chapitre suivant.

### 2.3 Application à la mesure de dilatation

Une première application de ce dispositif expérimental a consisté à mesurer la dilatation du matériau étudié mais aussi d'autres élastomères lors de la phase de saturation ainsi que pendant la décompression. Le coefficient de dilatation due à la présence de gaz est une donnée qui permet d'alimenter le modèle numérique mis en place au chapitre 4. Des mesures sur des copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR) non chargés ou contenant des particules de carbone ou de silice ont également été réalisées en collaboration avec l'équipe du Pr. Nishimura de l'université de Kyushu au Japon, qui a fourni des échantillons sphériques de 20 mm de diamètre.

#### 2.3.1 Mesure sur le polyvinyltrimetoxysilane

Les changements de volume pendant la phase de saturation n'étant pas mesurables lorsque l'on observe les échantillons en entier comme cela est fait en Figure 2.18 par exemple, l'utilisation du Questar est nécessaire pour atteindre une précision de mesure suffisante. Comme illustré en Figure 2.19, deux échantillons, l'un cylindrique de 10 mm de hauteur et de diamètre, l'autre plan de dimensions utiles 19,5 x 10 x 5 mm sont placés côte à côte, à proximité d'une référence fixée à l'enceinte. L'intérêt d'utiliser deux géométries est de pouvoir comparer les valeurs de coefficients de dilatation volumique obtenus dans les mêmes conditions.

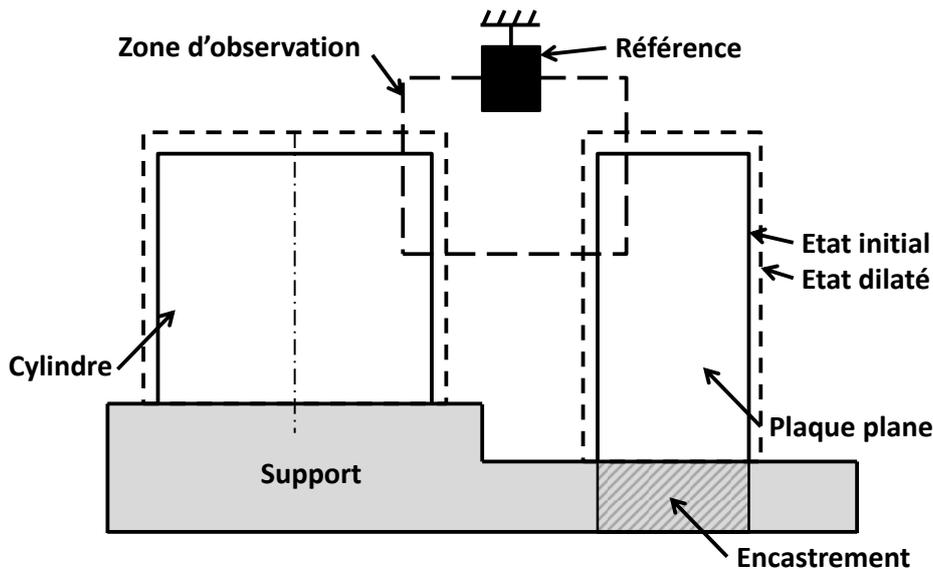


Figure 2.19 : schéma du dispositif de mesure de la dilatation.

La difficulté de la mesure consiste à observer simultanément l'extrémité des deux pièces ainsi qu'une référence servant à supprimer les effets de dilatation thermique du système de mesure et de l'enceinte, cette dilatation étant du même ordre de grandeur que la dilatation d'élastomères saturés en gaz. De plus, il est nécessaire de refaire la mise au point du système une fois l'enceinte mise sous pression de gaz.

Les observations permettent donc de mesurer pour la plaque plane encastrée à une extrémité une variation de largeur et de longueur mais pas de profondeur. Pour le cylindre posé sur une surface lubrifiée, l'observation permet d'avoir accès à un changement de hauteur et de diamètre. De ces mesures et en supposant que le matériau se déforme de façon isotrope, il est possible de remonter à une variation de volume avec une incertitude dans la mesure de variation de dimension de 10  $\mu\text{m}$ . Cela induit une incertitude sur la mesure du volume de :

$$incertitude_{cylindre} = \frac{\partial V}{V} = \frac{2\pi R h \partial R + \pi R^2 \partial h}{V} = 0,30 \% \quad 2.11$$

$$incertitude_{plaque} = \frac{\partial V}{V} = \frac{\partial x}{x} + \frac{\partial y}{y} + \frac{\partial z}{z} = 0,35 \% \quad 2.12$$

Les échantillons sont placés pendant plus de 5 h à 25 MPa de  $\text{H}_2$  assurant l'obtention d'un état saturé, une plaque de 2 mm d'épaisseur étant saturée en 20 min environ (Figure 2.16). La température dans l'enceinte est contrôlée à 30 °C pendant tout l'essai qui ne débute qu'une fois cette température stabilisée. Les courbes obtenues sont données en Figure 2.20.

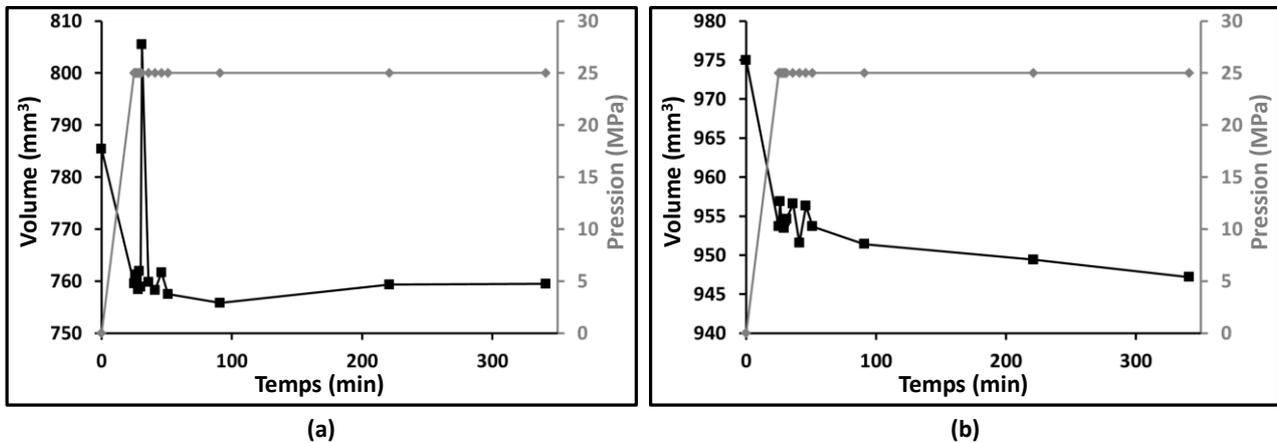


Figure 2.20 : évolution du (a) volume d'un cylindre de 10 mm de diamètre et de hauteur ainsi que (b) d'une plaque plane de 19,5x10x5 mm soumis à 25 MPa de  $\text{H}_2$  pendant 5h.

Pour les deux pièces, une contraction du matériau pendant l'application de la pression de gaz est mesurée. Cette phase est ensuite suivie d'une faible dilatation du matériau. L'équation 1.31 relie l'augmentation du volume d'un échantillon à la concentration en gaz dans celui-ci, et ce pour un matériau hyperélastique. Cette équation ne peut prédire la phase de contraction du matériau qui est causée par la compressibilité du matériau. Si on considère cette compressibilité, l'équation 1.31 devient :

$$V = V_0 \left( 1 - \frac{P_{sat}}{K} + \alpha_c C \right) \quad 2.13$$

avec  $P_{sat}$  pression de saturation et  $K$  module de compressibilité du matériau.

Cette équation contient donc un terme de contraction instantané lorsque l'on applique une pression de gaz, ainsi qu'un terme de dilatation. Elle ne permet toutefois pas d'expliquer le minimum de la courbe qui ne coïncide pas avec la fin de la montée en pression. Cela est peut-être dû à la précision de la mesure.

A partir de la Figure 2.20a, il est possible de déterminer  $K$  à partir de la contraction mesurée pendant la phase de mise sous pression de l'échantillon en considérant que la diffusion de gaz n'a pas suffisamment commencée pendant cette phase. Cette contraction vaut 3,4 % ce qui conduit à un coefficient de compressibilité de 262 MPa. A partir de ce coefficient, il est possible de calculer le coefficient de Poisson du matériau pour vérifier l'hypothèse d'incompressibilité qui a été faite pour l'identification du comportement en traction du matériau et qui sera faite par la suite. Le coefficient de Poisson peut être relié au module d'Young  $E$  et au coefficient de compressibilité  $K$  du matériau par la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{E}{6K} = 0,4992 \quad 2.14$$

On trouve un coefficient de Poisson proche de 0,5 ce qui valide donc l'hypothèse d'incompressibilité du matériau qui peut être faite dans toute l'étude, à l'exception de ce paragraphe.

En utilisant la loi de Henry donnée en équation 1.27 et l'équation 2.13 entre l'instant de fin de mise sous pression et la fin de l'essai, on obtient un coefficient de dilatation de :

$$\alpha_c = \frac{\%dilatation}{s_p} = \frac{0,00137}{18,85 * 25} = 2,9 \cdot 10^{-6} m^3 \quad 2.15$$

en prenant comme solubilité celle identifiée en TDA (Table 2.4).

Cette valeur est très faible ce qui est possible étant donné les ordres de grandeur de la littérature qui prévoit des coefficients de dilatation qui peuvent être proches de  $0 \text{ m}^3$ , surtout pour des espèces diffusantes petites [62, 64, 91]. Ce type de comportement a par exemple déjà été observé sur du polybutadiène saturé en néon (Figure 1.20). De plus, cette valeur est biaisée par le début de gonflement qui se produit pendant la montée en pression de gaz, ce qui a tendance à minimiser la valeur obtenue.

L'échantillon droit, quant à lui, continue à se contracter même après 5 h sous pression constante de gaz. Cette mesure peut-être due à une mauvaise fixation de l'échantillon induisant un mouvement de celui-ci dans les phases d'ajout de gaz dans l'enceinte au cours de la régulation. La mesure n'est donc pas exploitable.

### 2.3.2 Mesure en utilisant des sphères

En parallèle des mesures effectuées sur le matériau étudié ici, des essais de dilatation d'échantillons sphériques en NBR non chargés ou chargés avec des particules de silices ou des noirs de carbone ont été réalisés dans le cadre de la collaboration avec l'équipe du professeur Nishimura dans laquelle les mesures de  $D$  et de  $s$  par TDA ont été faites. Ce paragraphe, en marge de l'étude principale, vise uniquement à présenter la technique expérimentale développée ainsi que le suivi des modifications de volume sur des élastomères pendant un cycle complet en gaz. Les effets de formulation du matériau ne seront donc pas étudiés.

Les mesures sur les sphères ont consisté à poser l'échantillon sur un support dans l'enceinte sous pression et à observer ses variations de dimensions pendant un cycle avec une pression de saturation de 30 MPa de  $H_2$  maintenue pendant au moins 5 h, une vitesse de décompression de 30 MPa/min, et une température régulée à 30 °C. Deux types d'essais ont été réalisés : d'une part, le suivi uniquement de la partie supérieure de l'échantillon en utilisant la même technique que ci-dessus avec le Questar QM100 et une référence fixe, et, d'autre part, la visualisation de l'échantillon complet.

Ce deuxième type d'essai permet de capter le gonflement de l'échantillon durant la phase de décompression.

Le même test a été réalisé trois fois sur du NBR non chargé (Figure 2.21). Pour le dernier essai (Figure 2.21c), le changement de volume a été calculé à partir de la variation de hauteur, comme pour les deux autres essais, mais aussi sur la variation de diamètre. Le but de la double mesure est de vérifier que le fait de poser l'échantillon sur un support ne vient pas modifier la dilatation du matériau suivant la normale à la direction de contact. De plus, pour cet essai, des mesures ont été prises pendant 48 h après la décompression pour mesurer le comportement de l'échantillon après l'apparition de l'endommagement. Ces mesures ont été faites en conservant l'échantillon dans l'enceinte après la fin de décompression pour ne pas modifier les conditions d'observation et maintenir une température constante autour de la sphère.

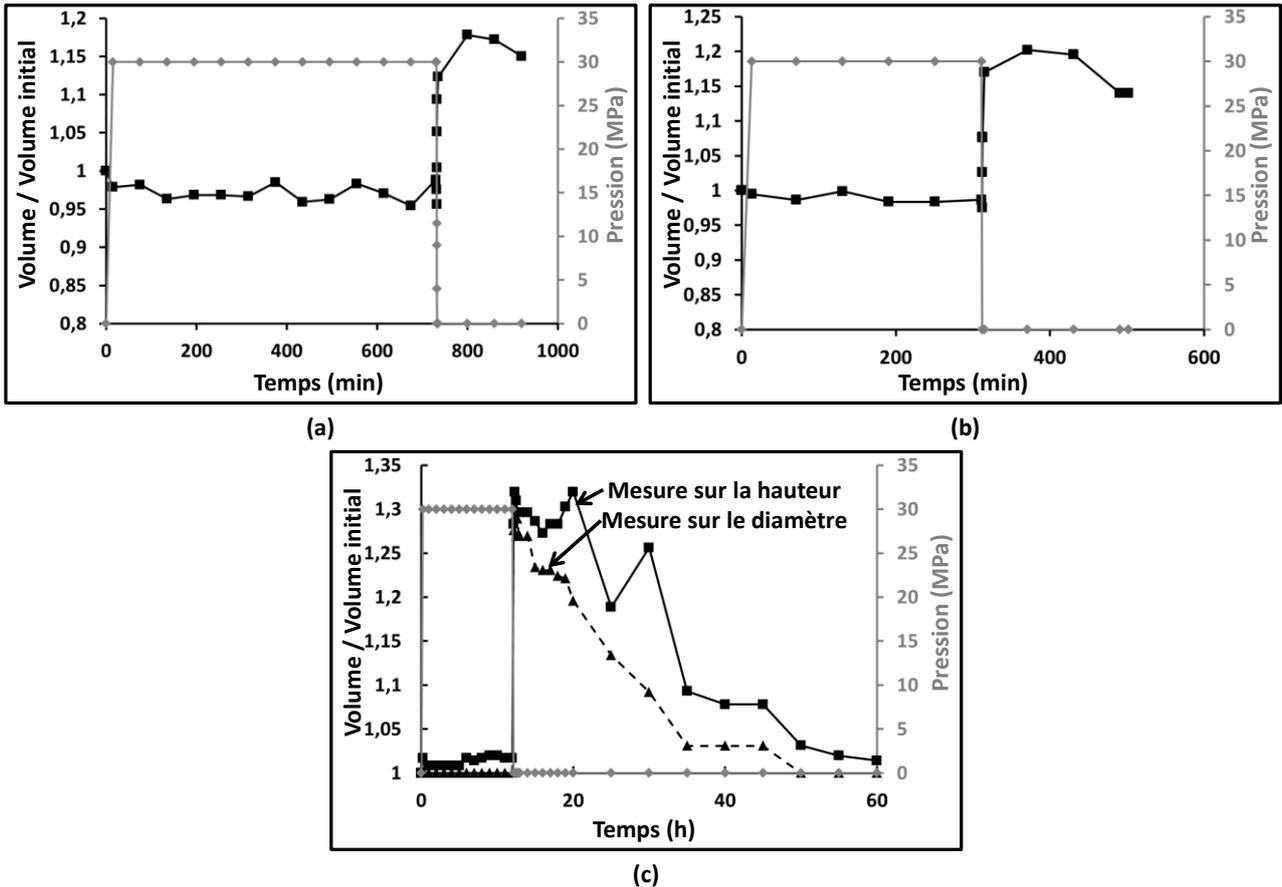


Figure 2.21 : variation du volume d'une sphère en NBR pour trois échantillons saturés à 30 MPa et décomprimés à 30 MPa/min.

Le suivi d'un échantillon en entier ne permet pas de capter une dilatation ou une contraction due à la présence de gaz au cours de la saturation (Figure 2.21) et des mesures en utilisant une fenêtre d'observation réduite sont nécessaires. En revanche, il est possible de mesurer une augmentation de diamètre de la sphère lors de la phase d'endommagement. L'expansion est tout d'abord rapide avec une augmentation du volume de la sphère de 15 à 20 % en moins de 5 min. La dispersion importante de mesure ne provient pas du système de mesure qui permet de détecter des variations de dimension de la sphère avec une précision de 100  $\mu\text{m}$ , ce qui induit une incertitude sur le changement de volume de la sphère de 0,3 % (Equation 2.16). Par ailleurs, les profils d'évolution du volume de la sphère à partir de la mesure de variation de diamètre ou de hauteur sont semblables, ce qui valide la mesure sur la hauteur de l'éprouvette (Figure 2.21c).

$$\text{incertitude}_{\text{sphère}} = \frac{\partial V}{V} = \frac{3\partial R}{R} = 0,3 \% \quad 2.16$$

En fait, l'écart constaté d'un essai à l'autre provient d'une inhomogénéité d'endommagement qui se produit sous la forme de macro cavités se développant dans le matériau avec une taille et position variables. Cette observation expérimentale peut aussi expliquer le pic de changement de volume qui se produit sur la Figure 2.21.c au bout de 30 h.

Après une première phase de croissance rapide, l'échantillon conserve son volume pendant plusieurs minutes avant de tendre progressivement vers sa dimension initiale tout en conservant éventuellement des fissures visibles en surface. Cette dernière phase peut prendre plusieurs dizaines d'heures.

Pour mesurer les variations de volume au cours de la phase de saturation, il est nécessaire d'utiliser le Questar. Le résultat obtenu pour un échantillon non chargé de NBR saturé à 30 MPa et 30 °C est présenté en Figure 2.22.

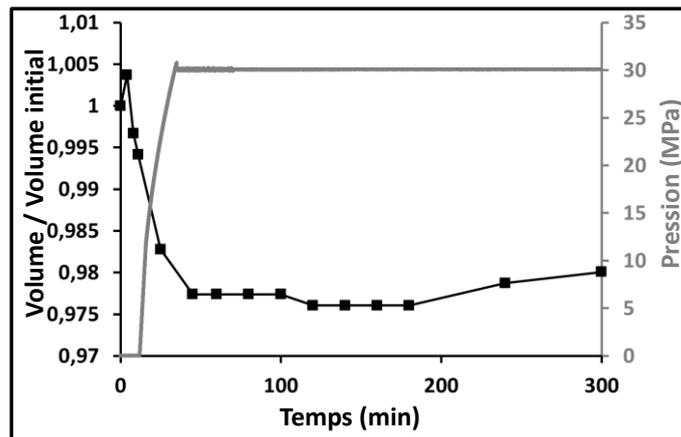


Figure 2.22 : changement de volume d'une sphère en NBR saturée à 30 MPa de H<sub>2</sub>.

Comme avec le polyvinyltriméthoxysilane, une contraction est observée pendant la phase de mise sous pression avant un gonflement progressif et faible de l'échantillon. La contraction est de 2 % et la dilatation de 0,27 % dans le cas présent.

Les courbes obtenues avec deux systèmes optiques différents permettent donc d'obtenir, d'une part, une information pendant la phase de saturation et, d'autre part, pendant la phase de décompression. Si les courbes sont tracées en synchronisant l'instant de début de cavitation, il est ainsi possible de reconstruire la courbe complète de variations de dimensions d'un échantillon. Cela nécessite de s'assurer de l'état saturé des échantillons à la fin de la phase de saturation avec un temps de maintien à pression maximale suffisant, de la reproductibilité de l'essai en termes de température et de cycle de pression de gaz, ainsi que de la constance des éprouvettes en termes de matériau et de dimensions. Tous ces critères sont vérifiés ici, ce qui permet d'obtenir la Figure 2.23.

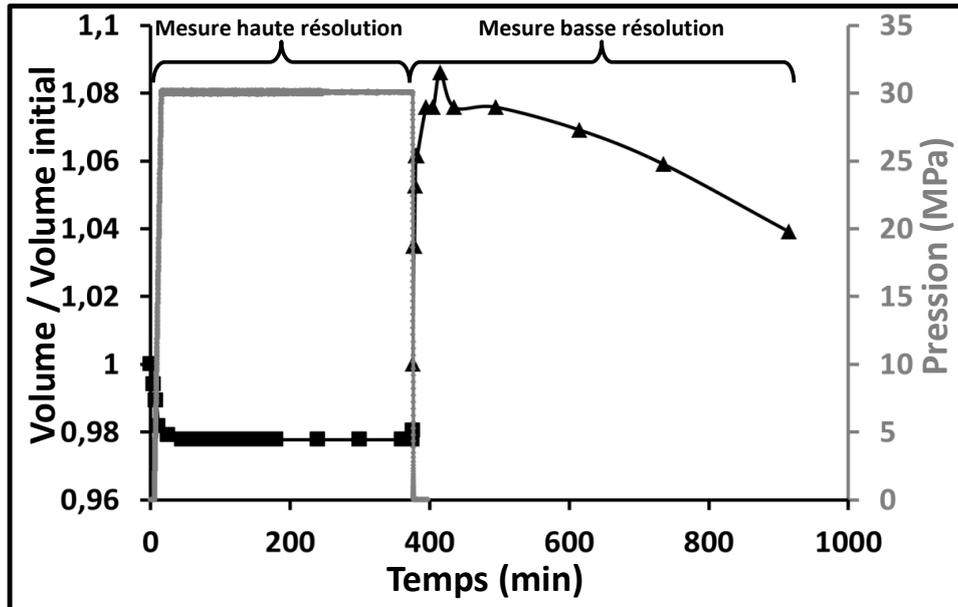


Figure 2.23 : changement de volume d'une sphère en NBR chargée avec des particules de silice et saturée à 30 MPa de  $H_2$  puis décomprimée à 30 MPa/min. Reconstruction de la courbe complète à partir de la mesure (carrés) à haute résolution pendant la saturation, et (triangles) à basse résolution pendant et après la décompression.

Pour conclure, le dispositif expérimental et le système de visualisation décrits dans ce paragraphe, ainsi que dans les paragraphes précédents, vont permettre d'étudier les conditions d'apparition de cavités dans un élastomère saturé en gaz et soumis dans certains cas à un chargement mécanique superposé au cycle en gaz. L'étude menée principalement dans du  $H_2$ , mais aussi ponctuellement dans du  $CO_2$  va notamment permettre de déterminer l'influence de la vitesse de décompression et de la pression de saturation sur l'endommagement.



## **CHAPITRE 3**

# **Identification in-situ de l'endommagement de l'élastomère sous décompression rapide**

## Introduction

Comme expliqué au premier chapitre, l'endommagement des élastomères a en premier lieu été étudié sous chargement purement mécanique. Un critère, basé sur les travaux de Green et Zerna, a permis la détermination d'un niveau de pression critique conduisant à l'apparition de cavités dans les élastomères [25]. Les premières études de la cavitation des élastomères sous décompression de gaz ont donc cherché à généraliser le critère, mis au point pour un chargement mécanique, dans le cadre d'un chargement en pression de gaz. Les principaux facteurs étudiés ont été le niveau de pression de saturation et l'effet de la nature du gaz en prenant comme critère la présence ou non d'un endommagement, que celui-ci apparaisse instantanément ou avec un certain retard après décompression, laquelle est en générale brusque et totale. L'étude qui suit vise, elle aussi, à étudier l'effet de la pression de saturation sur l'apparition de cavités ainsi que l'effet de la nature du gaz avec des essais sous hydrogène et dioxyde de carbone. Trois autres facteurs, dont les effets sont très peu présentés dans la littérature, sont traités : la vitesse de décompression, la quantité de gaz présente dans l'échantillon avant décompression, et la présence d'un chargement mécanique superposé au cycle de pression de gaz. Ces trois paramètres sont importants dans une optique de mise au point d'un critère industriel, mais aussi pour comprendre les phénomènes prépondérants qui entraînent la cavitation des élastomères sous chargement gazeux. Par ailleurs, l'originalité de l'étude réside dans la possibilité de suivre spatialement et temporellement le développement de cavités dans les échantillons pendant et après la décompression. Cela permet de déterminer les sites prépondérants d'amorçage du phénomène ainsi que l'instant à partir duquel un endommagement apparaît. Il est également possible grâce à ce suivi de déterminer le niveau de pression macroscopique autour des éprouvettes lorsque l'endommagement débute, ainsi que la concentration en gaz dans l'échantillon à cet instant.

Après une présentation du principe des essais réalisés sur le dispositif présenté au chapitre précédent, cette partie décrit tout d'abord la morphologie de l'endommagement et présente successivement les effets du cycle de gaz imposé, et l'influence de la présence d'un chargement mécanique superposé au chargement en pression de gaz.

### 1 Principe des essais

La partie expérimentale du travail a été réalisée sur une machine de traction munie d'une enceinte sous pression permettant des essais jusqu'à 40 MPa de gaz avec la possibilité de coupler un chargement mécanique (§4). Comme défini sur la Figure 3.1, les essais sont réalisés avec une vitesse de montée en pression  $V_m$ , un niveau de pression de saturation  $P_{sat}$ , et une vitesse de purge de l'enceinte  $V_d$  régulés. La vitesse de mise sous pression  $V_m$  est prise à 1 MPa/min pour tous les essais sous hydrogène et son influence n'est pas étudiée car aucun endommagement n'est visible pendant la phase de mise sous pression. Cette valeur a été choisie en fonction des capacités du compresseur et de la taille du réservoir situé entre ce compresseur et la chambre pour avoir une vitesse constante même pour les essais aux plus hautes pressions de saturation.

Ces pressions de saturation sont au maximum de 27 MPa pour les essais présentés et les vitesses de décompression comprises entre 0,2 et 90 MPa/min.

Les échantillons de 2 mm d'épaisseur (Figure 2.3) sont transparents, ce qui permet un suivi temporel de l'endommagement par l'intermédiaire d'une caméra et d'un système d'éclairage positionnés devant les fenêtres de l'enceinte pressurisée. A l'aide de ce système, il est possible de déterminer le temps d'apparition des premières cavités visibles à l'œil nu  $t_{cav}$ , défini comme le temps écoulé depuis le début de décompression. En effet, aucun endommagement n'a été observé expérimentalement pendant toutes les phases de saturation réalisées, ce qui est conforme à la littérature [73].

Ce temps d'apparition des cavités permet aussi de remonter à la pression de gaz  $P_{cav}$  dans l'enceinte lorsque l'endommagement débute, et à la dépression de gaz dans l'enceinte  $\Delta P$  entre le début de décompression et  $t_{cav}$ . Ces deux grandeurs seront utiles pour discuter de la validité d'un critère purement mécanique pour l'apparition des cavités.

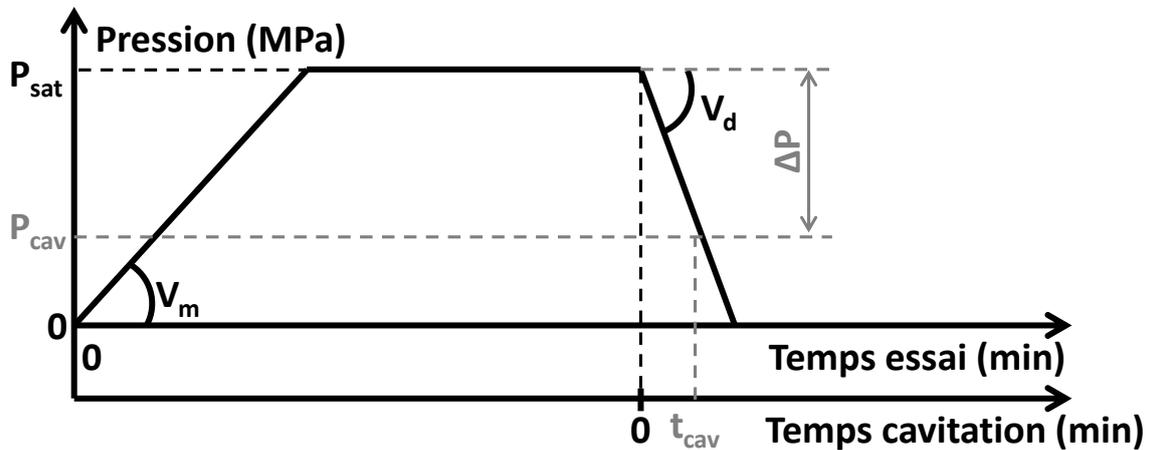


Figure 3.1 : cycle en gaz et référence temporelle pour la détermination du temps d'apparition de l'endommagement.

Sur la Figure 3.1, seul un cycle en gaz est présenté. Par ailleurs, la majorité des résultats a été obtenue avec des échantillons maintenus à leurs extrémités par les mors de la machine de traction pour s'assurer d'avoir toujours une des faces des éprouvettes dirigée vers la caméra mais sans pour autant exercer un effort de traction significatif. Lorsqu'un chargement mécanique est superposé au cycle en gaz dans les essais présentés, cela est précisé (§4).

## 2 Morphologie de l'endommagement

### 2.1 Chronologie du phénomène sous H<sub>2</sub>

Le travail présenté porte sur la cavitation des élastomères. Ce phénomène consiste en la formation de cavités à partir d'un matériau initialement sans défaut visible.

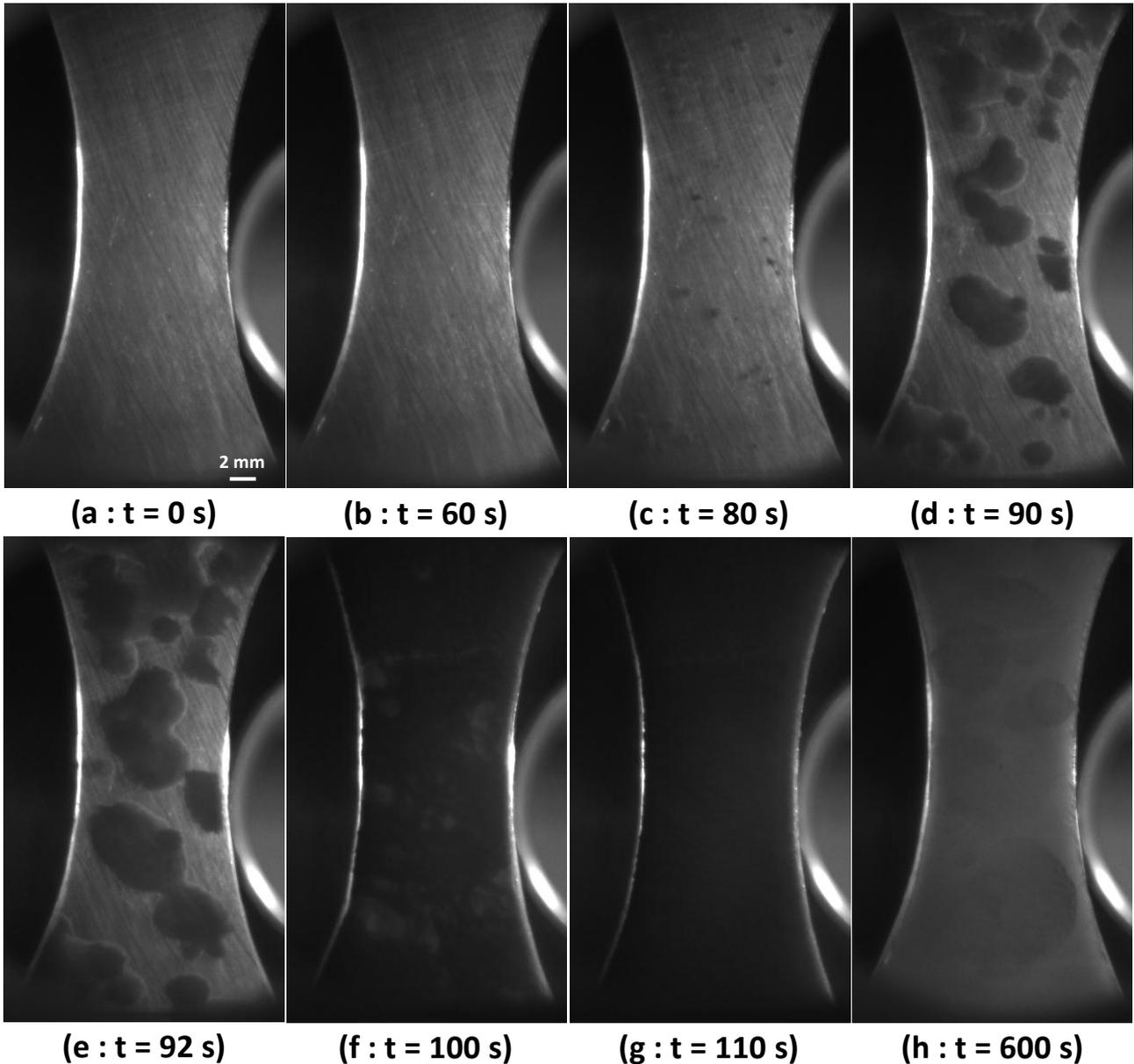


Figure 3.2 : développement de l'endommagement dans un échantillon soumis à 12 MPa de H<sub>2</sub> pendant 1h avant une décompression à 9 MPa/min.

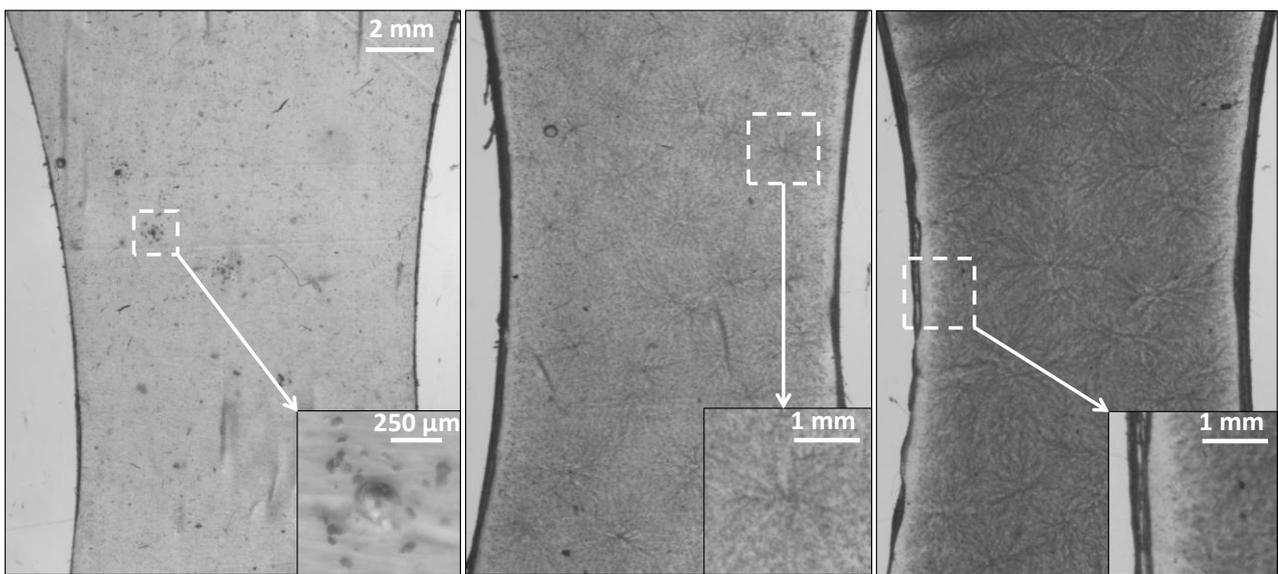
Comme précisé précédemment, aucun endommagement n'est visible pendant la phase de mise sous pression et de saturation et des cavités apparaissent uniquement pendant et après la décompression. La résolution des images étant d'environ 60  $\mu\text{m}/\text{px}$ , il n'est pas possible de détecter des cavités plus petites. L'exemple pris dans ce paragraphe et illustré avec la Figure 3.2 concerne une décompression à  $V_d = 9 \text{ MPa}/\text{min}$  depuis  $P_{\text{sat}} = 12 \text{ MPa}$ . Les cavités n'apparaissent pas dès le début de décompression. Par exemple, sur la Figure 3.2b prise 60 s après le début de décompression, aucun endommagement n'est visible.

Après cette première phase, quelques cavités primaires se forment dans tout l'échantillon à quelques secondes d'intervalle (elles apparaissent en sombre sur la Figure 3.2c). Ensuite, un

ensemble dense de cavités secondaires se développe rapidement (Figure 3.2c à g) autour de ces cavités primaires pour, au final, observer une généralisation du phénomène dans tout l'échantillon (Figure 3.2g).

Enfin, lorsque l'échantillon est laissé pendant plusieurs heures dans l'enceinte après la décompression, l'éprouvette retrouve en partie sa transparence initiale. Cependant, des cavités (et dans certains cas un macro endommagement) restent visibles dans le matériau. Sur la Figure 3.2h, des zones plus sombres sont visibles. Ces zones correspondent à des fissures dans l'échantillon qui se sont formées à partir d'une ou plusieurs cavités qui restent visibles plusieurs mois après les essais. Ces fissures proviennent soit de la coalescence de plusieurs cavités qui fusionnent pendant leur phase de gonflement, soit de l'apparition d'une fissure entre deux cavités proches pour n'en former plus qu'une, soit de l'apparition d'une fissure à partir d'une cavité. Cette dernière hypothèse est moins probable étant donné la densité de cavités relativement importante.

Pour observer plus précisément le phénomène de cavités primaires et secondaires, des observations des cavités qui restent visibles plusieurs mois après la fin des essais a été réalisée à l'aide d'un microscope optique. Un exemple est donné en Figure 3.3 avec trois échantillons saturés à 9 MPa avant une décompression à différentes vitesses.



**(a :  $V_d = 0,9$  MPa/min) (b :  $V_d = 9$  MPa/min) (c :  $V_d = 90$  MPa/min)**

*Figure 3.3 : effet de la vitesse de décompression sur la cavitation avec  $P_{sat} = 9$  MPa et  $V_d = 0,9$  MPa/min, 9 MPa/min, ou 90 MPa/min.*

La Figure 3.3 permet de visualiser la présence de cavités dans les échantillons. Dans le cas d'une décompression à 0,9 MPa/min, uniquement quelques cavités sont présentes dans l'échantillon. Lorsque la décompression est plus rapide, des cavités se développent dans toute la partie centrale des éprouvettes avec une densité qui augmente avec la vitesse de décompression. Cette croissance de l'endommagement se produit à partir de cavités primaires qui apparaissent

aléatoirement dans l'échantillon. Des cavités secondaires se développent ensuite autour de ses premières cavités, puis des cavités se développent autour des cavités secondaires, entraînant ainsi par un effet de domino un développement de l'endommagement dans les échantillons. Cet effet, observé lors des premiers essais de cavitation sous gaz [74], est visible sur la Figure 3.3a où seules quelques cavités sont visibles dans l'échantillon. Ce développement est illustré sur la Figure 3.3b qui permet de déterminer les positions des cavités primaires à partir des motifs en étoile que forment les cavités autour de ces premiers endommagements. Cet endommagement en étoile, dont un autre exemple est donné avec la Figure 3.4, est constitué de cavités de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de longueur, mais aussi de fissures qui peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur.

Les dimensions des cavités ont été mesurées sur les images prises plusieurs jours après les essais. Juste après récupération des échantillons à la fin d'un essai, ils présentent une couleur foncée induite par la présence des cavités. Cette couleur évolue ensuite sur plusieurs heures avec un retour progressif de la transparence du matériau qui s'explique par la fermeture partielle des cavités. Celles-ci ont donc des dimensions plus importantes lorsqu'elles apparaissent et il est possible que leur forme évolue. Ce résultat est renforcé par les courbes de changement de volume présentées au §2.3 du chapitre 2. Ces courbes montrent une augmentation rapide du volume des échantillons pendant et quelques minutes après la décompression avant un retour progressif au volume initial.



Figure 3.4 : développement en étoile de cavités pour un échantillon soumis à  $P_{sat} = 6 \text{ MPa}$  et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

Pour conclure sur la cinétique de l'endommagement, il y a donc apparition rapide de cavités primaires dans les échantillons, sans possibilité de prévoir les sites préférentiels d'apparition. Ensuite, des cavités secondaires se développent autour des cavités primaires ce qui peut entraîner, dans certains cas, l'apparition de fissures. Enfin, il y a une diminution progressive de la taille des cavités avant d'atteindre un état stabilisé dans le temps.

## 2.2 Irréversibilité du phénomène

La présence de fissures, visibles sur les images prises pendant les essais (Figure 3.2), mais aussi sur les observations faites après les essais (Figure 3.4), ainsi que la présence de cavités dans les échantillons plusieurs mois après les essais permettent de mettre en avant l'irréversibilité, au moins partielle, du phénomène.

Sur la Figure 3.5 des cavités d'une taille comprise entre 4 et 30  $\mu\text{m}$  sont visibles. Ces cavités ne sont pas sphériques et certaines ont un aspect non lisse qui va dans le sens d'une apparition de celles-ci à la suite d'une fissure irréversible. Il est possible que lors de leur formation, ces cavités aient été sphériques, comme cela est le cas à la suite d'une décompression après saturation d'un élastomère en argon à  $P_{\text{sat}} = 2,4 \text{ MPa}$  [74]. Il est ensuite possible qu'elles aient changé de forme en se refermant partiellement.

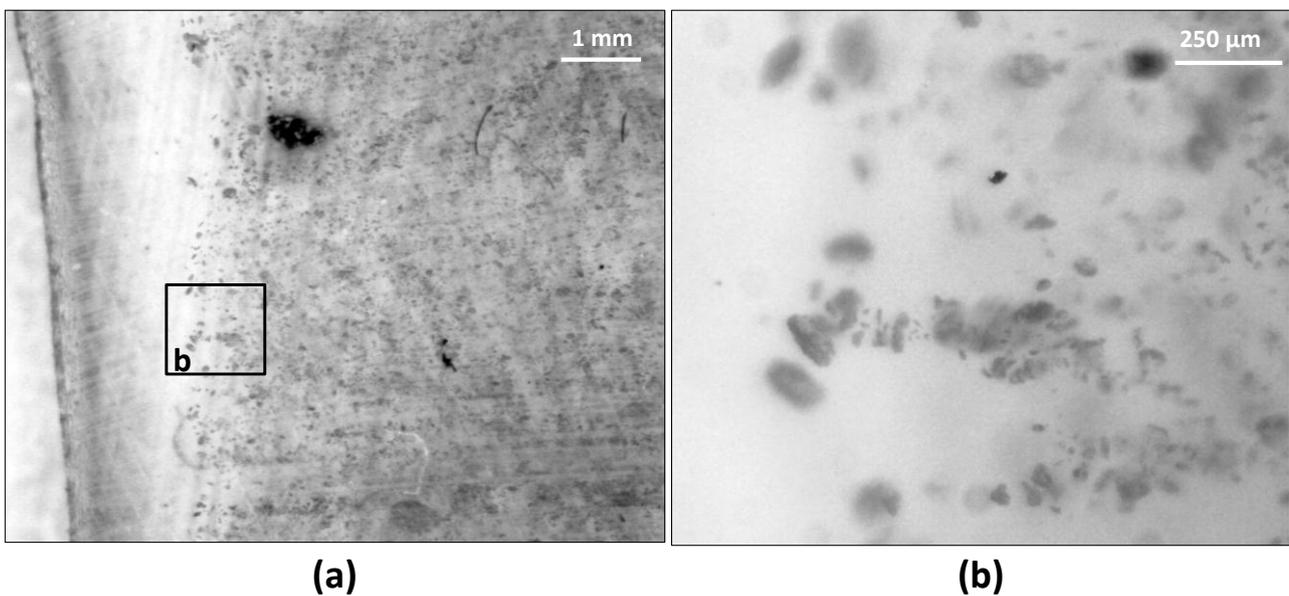


Figure 3.5 : (a) couche limite et (b) forme des cavités pour un échantillon soumis à  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 15 \text{ MPa/min}$ .

Pour mettre en évidence l'irréversibilité des cavités formées, trois cycles identiques ont été réalisés sur un même échantillon à  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  de pression de saturation et respectivement 1 MPa/min et 9 MPa/min comme vitesse de montée et descente en pression. La Figure 3.6 représente différentes images prises à chaque cycle (1, 2, et 3), et aux mêmes instants en prenant comme référence le début de décompression de chaque cycle (les images (a) sont donc prises au début de chacune des décompressions).

L'échantillon a été mis sous pression une première fois puis décomprimé. A partir d'un matériau sain (Figure 3.6a1), des cavités se forment (Figure 3.6b1) et se développent dans tout l'échantillon (Figure 3.6c1). Après 1 h sans gaz dans l'enceinte, le gaz est désorbé de l'échantillon qui est à nouveau mis sous pression en suivant le même cycle que pour la première saturation. L'éprouvette subit donc exactement le même cycle sous gaz que précédemment et est fixée dans les mêmes conditions aux mors étant donné que l'enceinte n'a pas été ouverte entre les cycles.

Lors de la seconde saturation à 9 MPa (Figure 3.6a2), l'échantillon retrouve sa transparence initiale et seule une cavité est visible par rapport à l'état saturé précédent (Figure 3.6i). C'est également le cas au début du troisième cycle (Figure 3.6a3). Cette disparition de l'endommagement est causée par la pression mécanique du gaz qui referme les cavités, lesquelles restent en revanche visibles plusieurs mois après la décompression si aucun chargement mécanique n'est appliqué ultérieurement. Cet effet mécanique du gaz sous pression a été confirmé en exerçant une pression mécanique après la fin d'un essai sur un échantillon endommagé par cavitation ce qui entraîne une disparition des cavités visibles à l'œil nu uniquement dans la zone écrasée.

Les deux cycles effectués après un premier chargement sous pression de gaz permettent de comparer les temps d'apparition des cavités et de visualiser les zones d'apparition de l'endommagement lorsque la cavitation débute. Les cavités apparaissent pour chaque cycle respectivement 50 s 43 s, et 26 s après le début de décompression. La présence d'un endommagement dans l'échantillon favorise donc une apparition rapide de cavités lors d'une décompression en gaz. Une pièce réelle endommagée par une première décompression rapide présentera donc des risques d'endommagement plus importants et plus rapides qu'une pièce saine si un deuxième incident survient. De plus, l'endommagement ne disparaît pas totalement lors de la mise sous pression et augmente en taille à mesure du cyclage (Figure 3.6i).

Un autre résultat visible sur les Figure 3.6b2 et b3 concerne la position des cavités lors du deuxième et du troisième cycle : bien que les cavités ne soient plus visibles après l'application d'une pression mécanique sur les échantillons, l'endommagement se produit là où les cavités se sont formées au premier cycle. Un exemple est donné avec deux sites de cavitation (Figure 3.6ii et iii) pour lesquelles des cavités sont visibles pour les trois cycles. Cependant, bien que les premières cavités apparaissent plus rapidement à mesure du cyclage, elles ne s'ouvrent pas toutes rapidement. En effet, la Figure 3.6c1 permet d'observer des cavités dans tout l'échantillon à la fin du premier cycle. Ces cavités sont encore visibles sur la Figure 3.6c2 et sur la Figure 3.6c3, mais pas sur la Figure 3.6b2 ni sur la Figure 3.6b3. Il y a encore le même schéma de développement de l'endommagement avec des cavités primaires autour desquelles des cavités secondaires apparaissent. Deux explications peuvent expliquer ce phénomène : soit le phénomène est partiellement réversible, et les cavités secondaires ont, au moins en partie, la possibilité de se refermer, soit les cavités n'ont pas toutes les mêmes tailles, et il existe une taille critique de cavités préexistantes qui peuvent caviter pour former des cavités primaires.

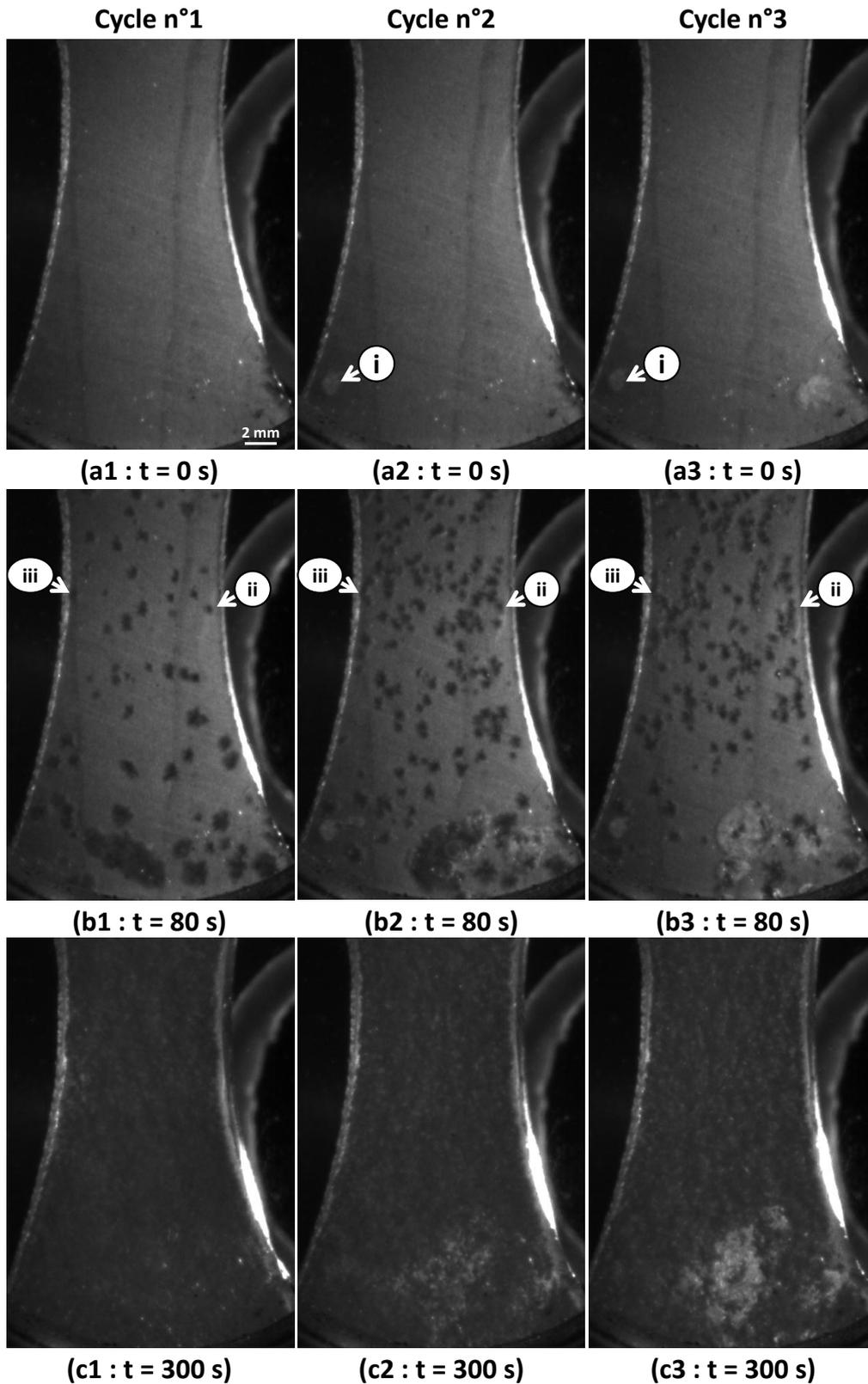


Figure 3.6 : développement de l'endommagement dans un échantillon soumis à 3 cycles avec  $V_m = 1 \text{ MPa/min}$ ,  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$ , et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

### 2.3 Notion de couche limite

Sur la Figure 3.3c ainsi que sur la Figure 3.5, on peut observer une frontière bien délimitée entre une zone proche paroi sans cavité visible et le reste de l'échantillon endommagé. Cette épaisseur non endommagée mesure environ  $560\ \mu\text{m}$  pour une saturation à  $P_{\text{sat}} = 9\ \text{MPa}$  et une décompression à  $9\ \text{MPa}/\text{min}$ . Une explication possible pour expliquer cette absence de cavité est la désorption suffisamment rapide dans cette zone. Il semble donc qu'il y ait un effet de la diffusion de gaz sur l'endommagement, avec la possibilité d'éviter ce dernier dans certains cas. Cet effet sera étudié plus en détail au §3 et au chapitre 4 pour essayer de comprendre le rôle du gaz dans la cavitation et la présence d'une zone libre de cavité dans les échantillons. Cet effet de la diffusion de gaz a été proposée par certains auteurs qui ont observé le même phénomène sur des échantillons cylindriques [77].

### 2.4 Effet de la nature du gaz

Tous ces résultats ont été obtenus avec de l'hydrogène. Lorsque l'on sature un échantillon sous dioxyde de carbone, un endommagement plus violent se produit avec l'apparition de fissures et un gonflement important de l'échantillon (Figure 3.7).

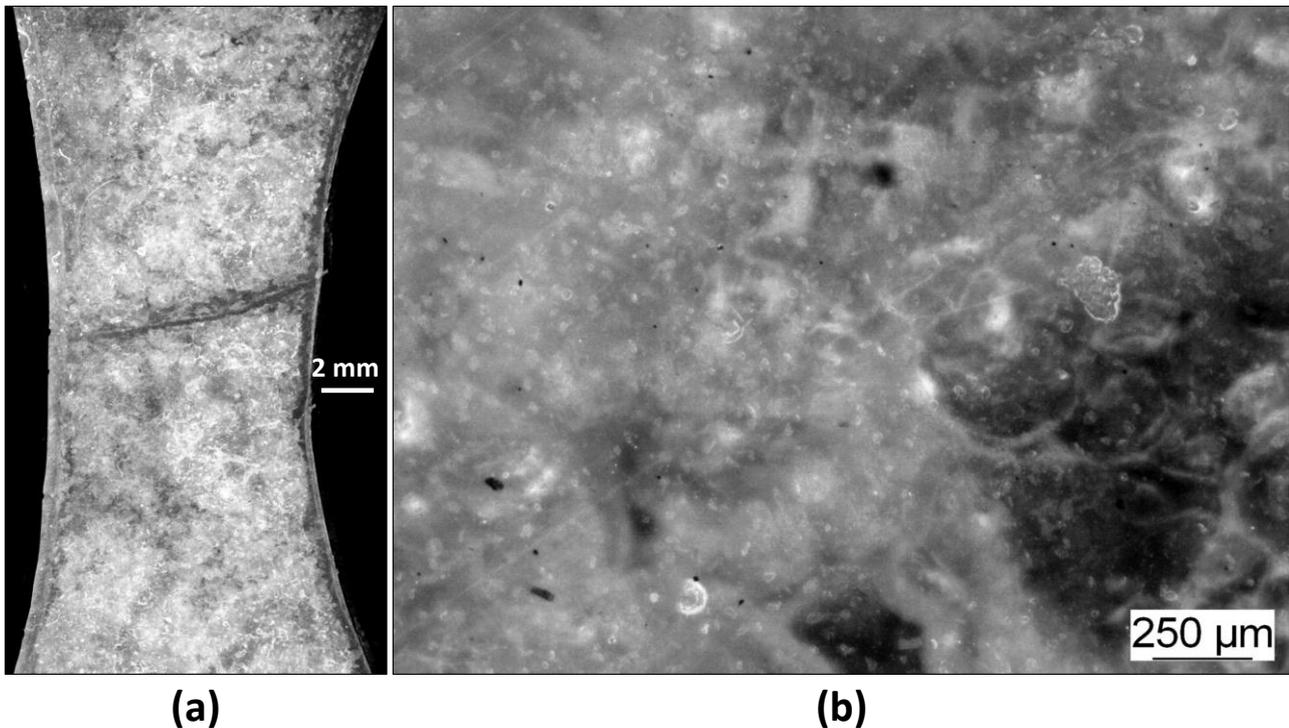


Figure 3.7 : endommagement dans un échantillon saturé à  $P_{\text{sat}} = 4\ \text{MPa}$  de  $\text{CO}_2$  et décomprimé à  $V_d = 0,6\ \text{MPa}/\text{min}$ .

Sur la Figure 3.7b, un endommagement sous forme de cavités est visible mais l'aspect de l'échantillon s'apparente à de la multi-fracturation. Il est accompagné de fissures qui sont le résultat de cavités macroscopiques de plusieurs millimètres de diamètre qui ont déformé l'échantillon pendant et après la décompression avant de diminuer en taille au cours de la désorption pour ne laisser que des fissures visibles. Cet endommagement important a pourtant

été obtenu dans des conditions moins violentes que celles discutées aux paragraphes précédents dans l'hydrogène, soit pour une saturation à 4 MPa contre 9 MPa et une vitesse de décompression de  $V_d = 0,6$  MPa/min contre  $V_d = 90$  MPa/min pour la Figure 3.3c. Le gaz a donc un effet majeur sur l'endommagement observé. Les résultats obtenus sous  $\text{CO}_2$  justifient le faible nombre d'essais réalisés sous ce gaz et présentés dans cette étude, les joints du dispositif expérimental résistant mieux à l'hydrogène. Ceci démontre la nécessité de formuler un élastomère en fonction du gaz avec lequel il sera en contact et illustre l'impossibilité d'utiliser un système avec un autre gaz que celui prévu sans étude préalable.

### **3 Effet du cycle de chargement en gaz**

On s'intéresse ici à l'influence des paramètres du cycle de saturation et de décompression d'hydrogène sur l'endommagement. Les éprouvettes ne subissent pas d'autre chargement mécanique que la pression hydrostatique du gaz environnant. L'endommagement ne se produisant pas durant la phase de saturation, l'effet de la vitesse de mise sous pression n'est pas étudié. L'étude porte sur l'effet du temps de maintien à pression constante, du niveau de pression de saturation  $P_{\text{sat}}$ , et de la vitesse de décompression  $V_d$ . La vitesse de montée en pression est de 1 MPa/min pour tous les essais.

#### **3.1 Vitesse de décompression**

Le premier paramètre étudié est la vitesse de décompression. Ce paramètre fait intervenir le temps et joue donc un rôle sur la diffusion du gaz vers l'extérieur, à chargement mécanique externe constant. Les essais ont été principalement réalisés avec une pression de saturation  $P_{\text{sat}} = 9$  MPa maintenue pendant 1 h à température ambiante.

##### **3.1.1 Temps d'apparition des cavités**

La détection du temps d'apparition des premières cavités avec la méthode décrite au §2.2.3 permet de tracer ce temps de début d'endommagement en fonction de la vitesse de décompression (Figure 3.8). La reproductibilité des valeurs obtenues a été vérifiée avec 4 essais réalisés sur des éprouvettes découpées dans des plaques différentes (Figure 2.2), saturées à  $P_{\text{sat}} = 9$  MPa, et décomprimées à  $V_d = 9$  MPa/min. Le temps d'apparition des cavités mesuré est de 50 s pour un essai, 54 s secondes pour 2 essais, et 55 s pour un essai. L'apparition des cavités est donc prévisible avec une précision de l'ordre de 5 s et il y a une bonne reproductibilité d'un essai à l'autre.

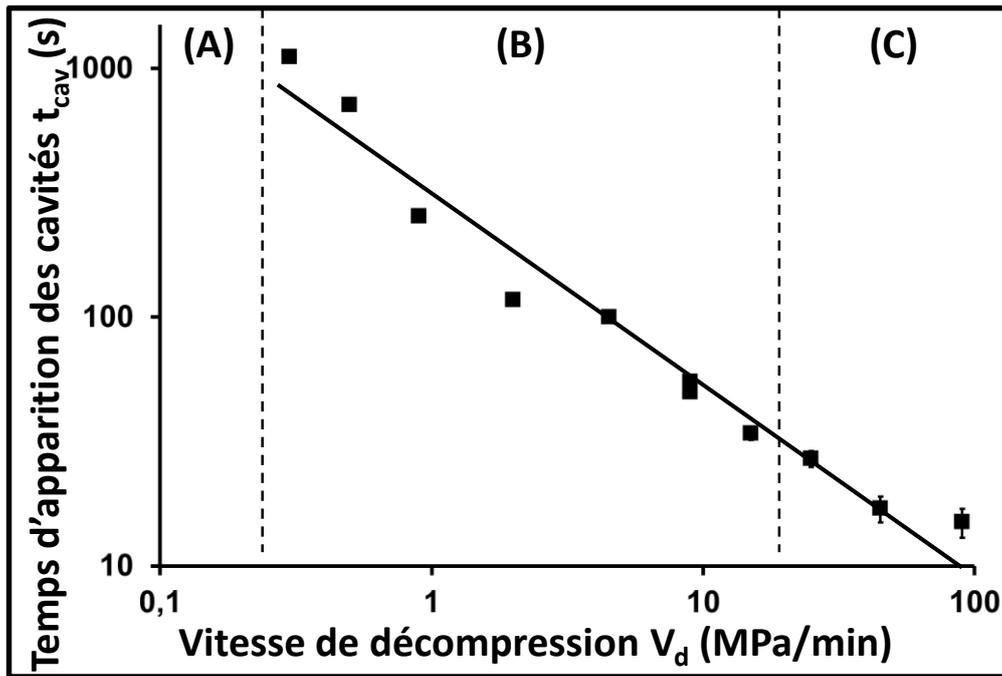


Figure 3.8 : instant d'apparition des premières cavités visibles en fonction de la vitesse de décompression pour une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa de  $H_2$  pendant 1 h.

La Figure 3.8 donne le temps d'apparition des cavités uniquement pour des vitesses de décompressions supérieures à 0,3 MPa/min. En effet, pour cette vitesse de décompression, des cavités ont été observées dans le matériau tandis que pour  $V_d = 0,2$  MPa/min ou  $V_d = 0,1$  MPa/min, aucune cavité n'est apparue pendant ou après la décompression (Figure 3.8A). Un premier résultat est donc la possibilité d'éviter l'endommagement avec une décompression suffisamment lente.

Un deuxième résultat mis en évidence sur la Figure 3.8, est l'augmentation du temps d'apparition des cavités à mesure que la vitesse de décompression diminue, selon une loi puissance donnée en équation 3.1 :

$$t_{cav} = 307 V_d^{0,76} \quad 3.1$$

Le coefficient de corrélation de l'équation 3.1 vaut 0,966. La corrélation n'est donc pas aberrante mais des écarts peuvent être constatés entre la courbe et les résultats expérimentaux.

Un résultat important est la possibilité d'éviter le phénomène de cavitation avec une décompression suffisamment lente, et ce pour des pressions de saturation qui conduisent pour des décompressions plus rapides à l'endommagement du matériau. Les valeurs numériques limites ne sont valables que pour des échantillons de 2 mm d'épaisseur, mais le résultat reste qualitativement général.

Un critère en niveau de pression de saturation critique ne peut donc pas être appliqué pour prédire la cavitation des élastomères saturés en gaz. Ce résultat permet de mettre en évidence le rôle prépondérant de la diffusion du gaz dans le mécanisme conduisant à l'apparition de cavités.

### 3.1.2 Existence d'une pression hydrostatique critique à la cavitation

Pour aller dans le sens d'un critère qui soit intrinsèquement lié au matériau, il est possible, grâce au temps d'apparition des cavités et connaissant l'histoire de la pression dans l'enceinte, de connaître le niveau de pression macroscopique à l'instant de cavitation  $P_{cav}$  ainsi que la chute de pression  $\Delta P$  depuis la pression de saturation (Figure 3.1). Ces deux grandeurs sont tracées sur la Figure 3.9 en fonction de la vitesse de décompression  $V_d$ . En l'absence d'autre chargement mécanique, comme c'est le cas dans cette série, la pression de gaz autour de l'échantillon correspond, au signe près, à la contrainte hydrostatique vue par l'échantillon.

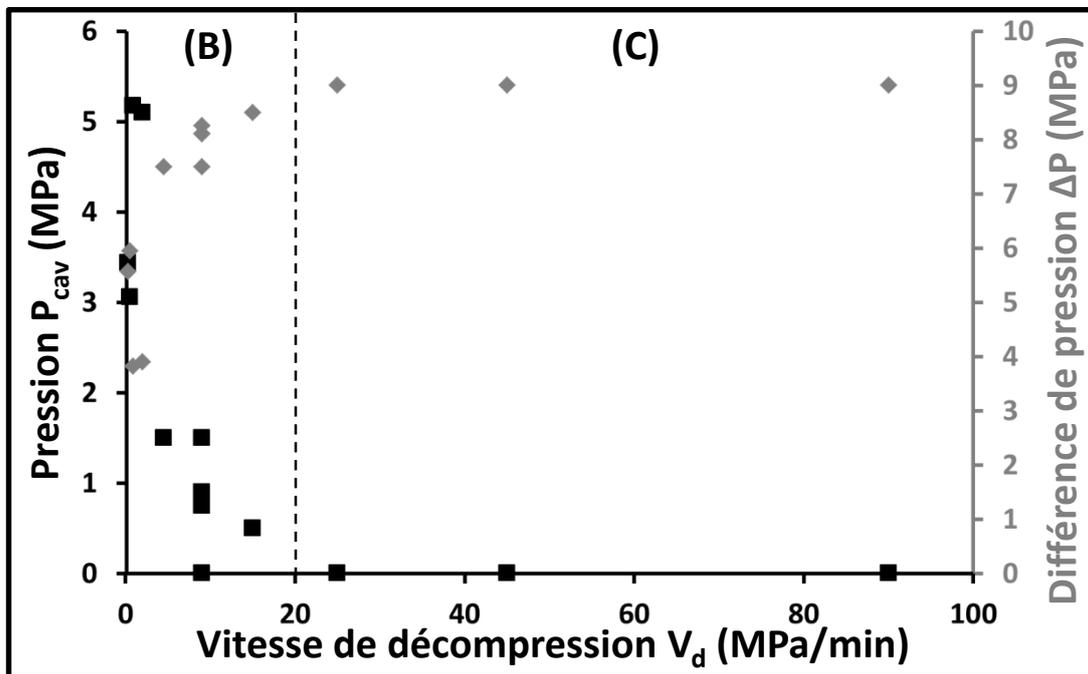


Figure 3.9 : niveau de pression  $P_{cav}$  à l'instant d'apparition des cavités et différence  $\Delta P$  entre cette pression et la pression de saturation pour différentes vitesses de décompression depuis  $P_{sat} = 9$  MPa.

Cette Figure 3.9 fait clairement apparaître que la contrainte hydrostatique dans l'échantillon au moment d'apparition de l'endommagement visible n'est pas une constante : la pression macroscopique varie de plus de 5 MPa avec la vitesse de décompression. Pour des vitesses de décompression comprises entre 0,3 MPa/min et 20 MPa/min, les cavités se forment avant la fin de la décompression lorsque le matériau est encore soumis à une contrainte mécanique de compression générée par la pression de gaz (Figure 3.8B et Figure 3.9B). Pour une vitesse de décompression supérieure à 20 MPa/min, les cavités apparaissent après la fin de décompression, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus d'évolution mécanique macroscopique dans l'enceinte (Figure 3.8C et Figure 3.9C).

La différence de pression entre l'état saturé et l'instant de cavitation  $\Delta P$  n'est pas une constante non plus lorsque  $V_d$  varie. Les critères en niveau de pression ou dépression hydrostatique critique proposés dans la littérature sur la base d'essais purement mécaniques [31, 32, 34] ne peuvent donc pas s'appliquer à la décompression d'élastomères saturés en gaz. C'est le résultat majeur de cette série d'essais. Il est donc nécessaire de considérer l'évolution temporelle de la concentration en gaz dans le matériau pour étudier la possibilité d'un critère basé sur la quantité de gaz dans l'élastomère.

### **3.1.3 Existence d'une concentration en gaz critique à la cavitation**

Dans le même esprit que l'analyse purement mécanique du paragraphe précédent, il est important d'étudier l'état de la diffusion du gaz au moment de l'apparition de l'endommagement et l'existence d'une concentration critique au point matériel.

Les constantes relatives à la diffusion de  $H_2$  dans le matériau ayant été déterminées au §2.1 du chapitre 2 et l'historique de pression autour de l'échantillon étant connue, il est possible de calculer la distribution de concentration en gaz dans l'échantillon à n'importe quel temps, et notamment au centre de ceux-ci à l'instant d'apparition des cavités. La concentration est relevée au centre des éprouvettes pour une simple raison : la désorption de gaz se faisant à partir des surfaces extérieures, elle est maximale dans cette phase au centre des échantillons. De plus, une épaisseur en surface non-endommagée étant visible sur les échantillons (§2.3), il est plus intéressant de récupérer les données où l'endommagement apparait majoritairement.

Des calculs par éléments finis en diffusion pure ont été réalisés sous Abaqus/CAE en modélisant  $\frac{1}{4}$  de l'éprouvette avec des éléments C3D8T (Figure 3.10), en utilisant le formalisme de diffusion de chaleur, gouvernée par les mêmes équations que la diffusion de masse. L'utilisation d'éléments C3D8T est justifiée par la possibilité d'adapter ensuite les calculs en ajoutant un chargement mécanique superposé au chargement en gaz.

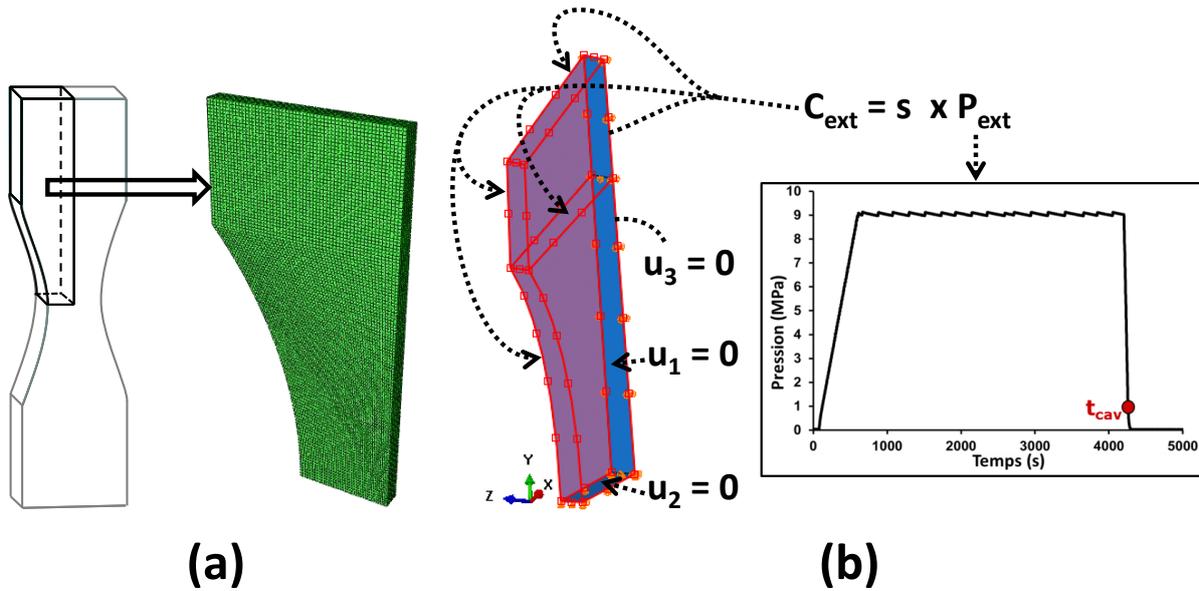


Figure 3.10 : (a) visualisation du quart d'éprouvette modélisé, du maillage du modèle éléments finis, et (b) des conditions aux limites imposées pour le calcul de concentration en gaz au centre de l'éprouvette.

Le calcul est réalisé à partir d'un matériau initialement sans gaz bloqué en translation par trois plans fixes suivant une direction chacun (Figure 3.10). Les surfaces extérieures de l'échantillon sont soumises à une concentration en  $H_2$  déduite de l'histoire de la pression dans l'enceinte relevée expérimentalement (Figure 3.11) par la loi de Henry (Equation 1.27). Ces faces correspondent sur le modèle aux faces externes à l'exception des deux plans de symétrie utilisés (qui sont les faces bleues sur la Figure 3.10). Un troisième plan de symétrie coupant l'échantillon en deux dans le sens de l'épaisseur aurait pu être utilisé en plus.

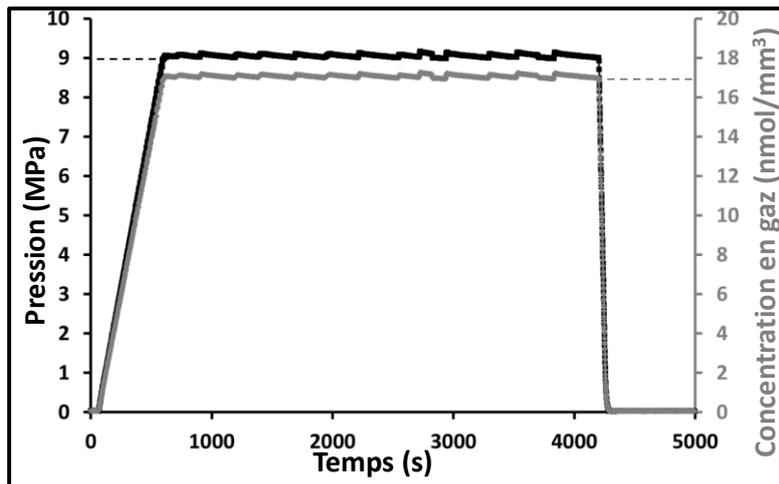


Figure 3.11 : (en gris) exemple de profil de concentration en gaz imposé comme condition aux limites du calcul de diffusion par éléments finis à partir du profil de pression dans l'enceinte (en noir) relevé au cours d'un essai avec  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

Un exemple de répartition de la concentration en gaz et du flux de ce dernier dans l'échantillon à l'instant d'apparition des cavités est donné en Figure 3.12 pour un essai à  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ . La concentration en gaz étant imposée sur les surfaces extérieures de l'échantillon, celle-ci est donc constante sur toutes ces faces. Dans l'exemple traité, cette concentration n'est pas nulle car les cavités apparaissent avant la fin de la décompression. Par ailleurs, le profil de concentration et de flux de matière dans l'épaisseur est identique dans n'importe quelle section droite de l'éprouvette, à l'exception des zones proches des arêtes de la géométrie réelle. Ce résultat justifie le cadre de calcul de plaque utilisé pour calculer le temps de saturation des échantillons (Equation 2.10), et par la suite au chapitre 4, l'utilisation d'un modèle de diffusion 1D en coordonnées cartésiennes pour calculer le profil de concentration dans l'échantillon.

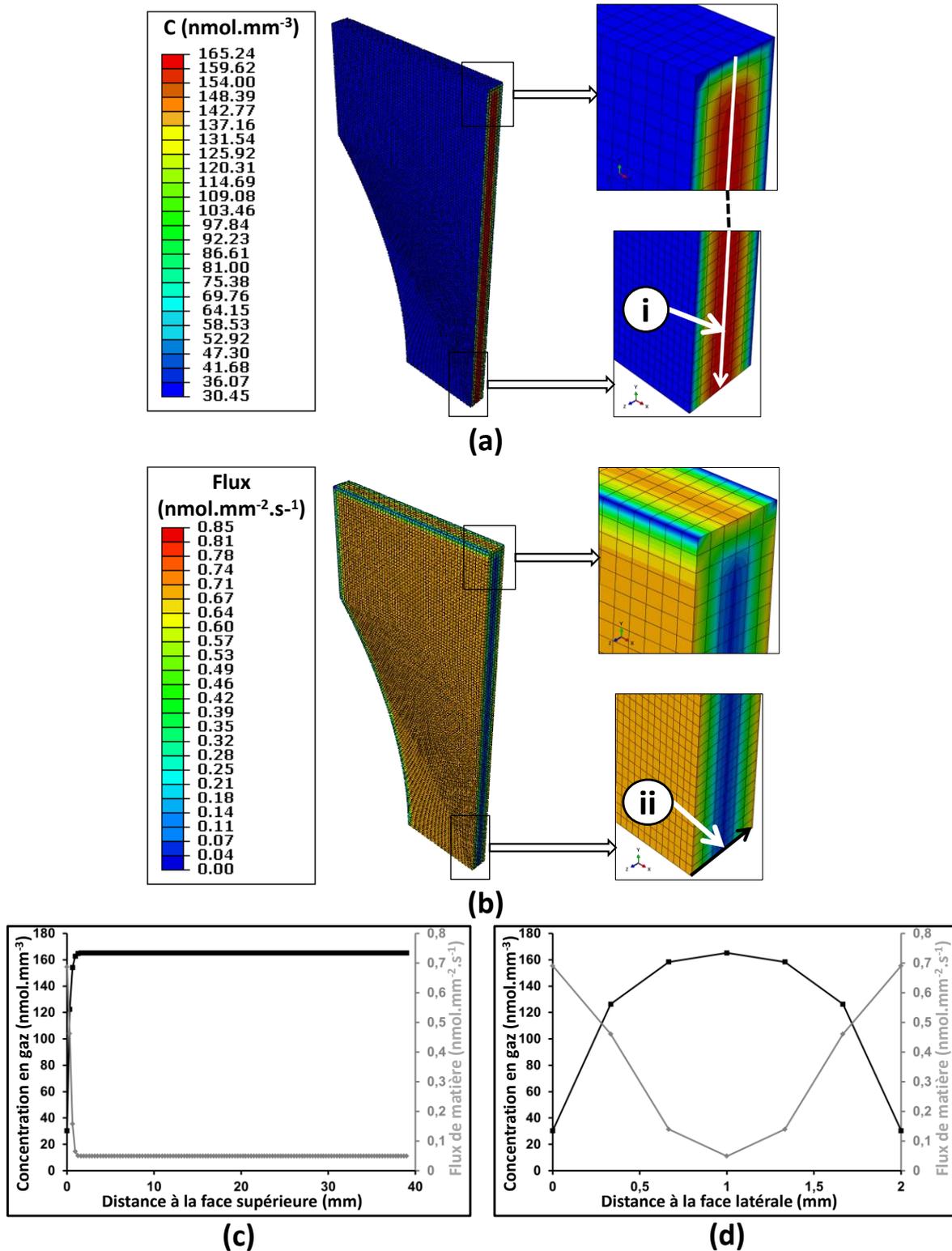


Figure 3.12 : (a) concentration et (b) flux de matière dans le quart d'éprouvette modélisé à l'instant d'apparition des cavités avec  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ . Profil de concentration et de flux (c) suivant la ligne i et (d) ii.

La Figure 3.12 montre une saturation de l'éprouvette à l'instant d'apparition des cavités, malgré la rapide diffusion de l'hydrogène dans le matériau étudié. En effet, la concentration de saturation vaut  $170 \text{ mol}\cdot\text{mm}^{-3}$  dans le cas d'une saturation à  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  et, lorsque l'endommagement débute, la concentration au centre de l'éprouvette est encore de  $165 \text{ nmol}\cdot\text{mm}^{-3}$ . De même, le flux de gaz est minimal et très faible au centre de l'éprouvette et maximal au niveau des surfaces externes où la désorption est la plus rapide. Ce résultat est particulièrement visible sur la Figure 3.12c qui met en avant une désorption de gaz importante uniquement sur une fine épaisseur d'éprouvette. Ce résultat reste valable pour les essais avec une vitesse de décompression plus rapide mais pas pour ceux avec une décompression lente, comme illustré sur la Figure 3.13. En effet, lorsque la décompression est lente, les cavités se forment plus tard (Figure 3.8) et le gaz a le temps de s'échapper partiellement avant  $t_{\text{cav}}$ .

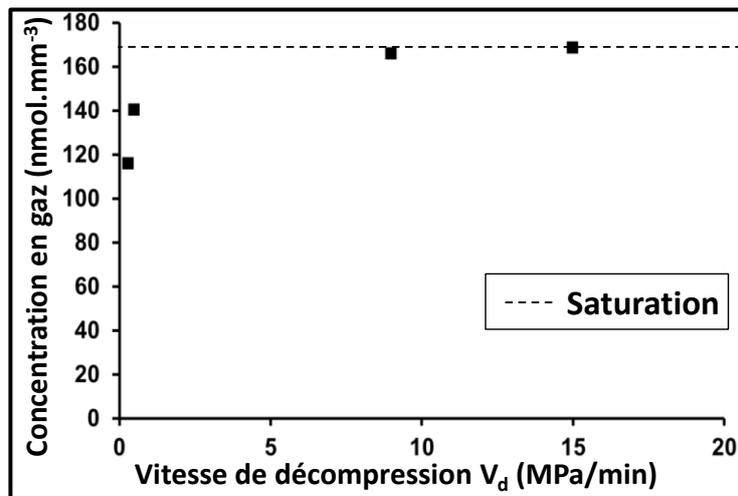


Figure 3.13 : concentration en gaz au centre des échantillons à l'instant d'apparition de l'endommagement pour différents essais à  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$ .

Un résultat important de cette étude est l'impossibilité de prédire l'apparition de l'endommagement sur toute cette gamme de chargement à partir d'un critère en concentration en gaz critique au point matériel, pas d'avantage qu'à partir d'un critère en contrainte hydrostatique critique. En effet, dans certains cas, les cavités apparaissent alors que l'échantillon est encore saturé, tandis que pour des décompressions lentes, l'endommagement apparaît après une désorption partielle.

#### 3.1.4 Epaisseur non endommagée

Comme expliqué en §2.3, les échantillons endommagés ne présentent pas de cavité en proche paroi. Cette épaisseur de matière non endommagée sous la surface extérieure des éprouvettes est importante à comprendre et quantifier pour prédire le comportement d'élastomères utilisés dans l'industrie. Cette couche limite est en effet une zone où le matériau conserve un maximum de ses propriétés physiques.

Cette couche limite est associée au phénomène de diffusion de gaz qui se produit vers l'extérieur, d'abord dans la zone non endommagée visible expérimentalement. Ce phénomène est visible sur

la Figure 3.12c avec une diminution rapide de la concentration en gaz sur les premières épaisseurs de l'échantillon lorsque les premières cavités apparaissent.

Pour relier l'épaisseur non endommagée aux conditions d'essai, elle a été mesurée au microscope optique plusieurs semaines après la fin des essais. La Figure 3.14 illustre une dépendance de l'épaisseur de cette couche à la vitesse de décompression.

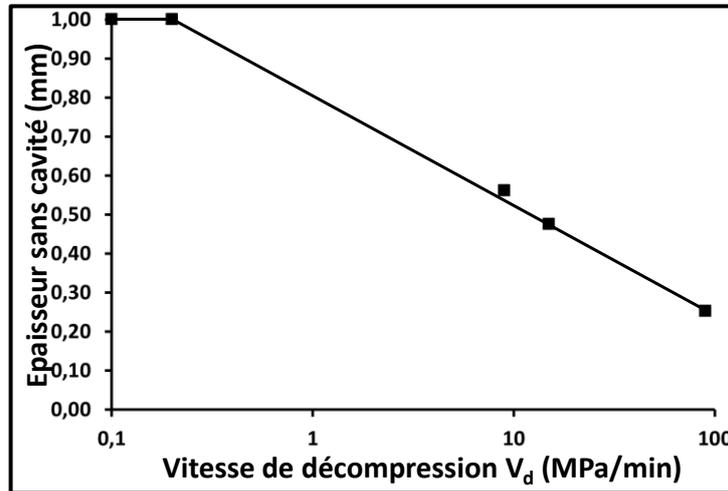


Figure 3.14 : épaisseur non endommagée pour différentes vitesses de décompression pour des essais à  $P_{sat} = 9$  MPa.

La couche non endommagée s'épaissit lorsque la vitesse de décompression diminue jusqu'à atteindre un palier correspondant à 1 mm pour les échantillons décomprimés à 0,1 MPa et 0,2 MPa/min. Cette valeur vaut la demi-épaisseur des échantillons qui ne se sont pas endommagés pendant le cycle de chargement. Il a été montré au §3.1.1 que le temps d'apparition des cavités augmente également à mesure que la décompression est lente. Cette évolution de l'épaisseur de la couche limite est logique car la décompression lente favorise la désorption du gaz sur une plus grande profondeur au voisinage des surfaces extérieures.

Pour les cas expérimentaux de la Figure 3.14, il est possible de calculer la distribution de concentration et de flux dans la section droite de l'échantillon par un calcul éléments finis identique à celui présenté dans le paragraphe précédent, mais réalisé uniquement sur la section centrale de l'éprouvette avec un maillage plus fin (100x20x1 éléments). Sur ces cartographies dont un exemple est donné en Figure 3.15, il est intéressant de souligner que la zone non endommagée correspond à la partie où la concentration en gaz a commencé à chuter alors que la zone endommagée est saturée. Il est donc possible, grâce à ces cartographies, d'extraire la concentration et le flux à la profondeur relevée expérimentalement comme la frontière entre couche limite et zone endommagée. La Figure 3.15 montre que ces grandeurs varient en fonction de la vitesse de décompression. La couche limite non endommagée semble donc ne pas correspondre à une zone à concentration constante, ce qui va dans le sens de l'impossibilité de baser un critère uniquement sur la concentration en gaz. Par ailleurs, ces grandeurs ne sont peut-être pas judicieuses étant donné que les cavités se développent à partir de cavités primaires avec

de nombreuses cavités secondaires qui apparaissent plusieurs dizaines de secondes après  $t_{cav}$ . Ainsi les grandeurs à l'instant d'apparition des premières cavités ne sont peut-être pas reliées directement à l'épaisseur non endommagée qui est délimitée par des cavités qui ont pu se former après  $t_{cav}$ , comme cela est visible sur la Figure 3.2 avec des cavités qui apparaissent pendant plus de 30 s. Ce temps est relativement faible au regard du temps nécessaire pour atteindre la saturation au centre de l'échantillon, mais n'est pas négligeable si on s'intéresse à la concentration en gaz proche d'un bord libre qui évolue plus rapidement et dès le début de décompression.

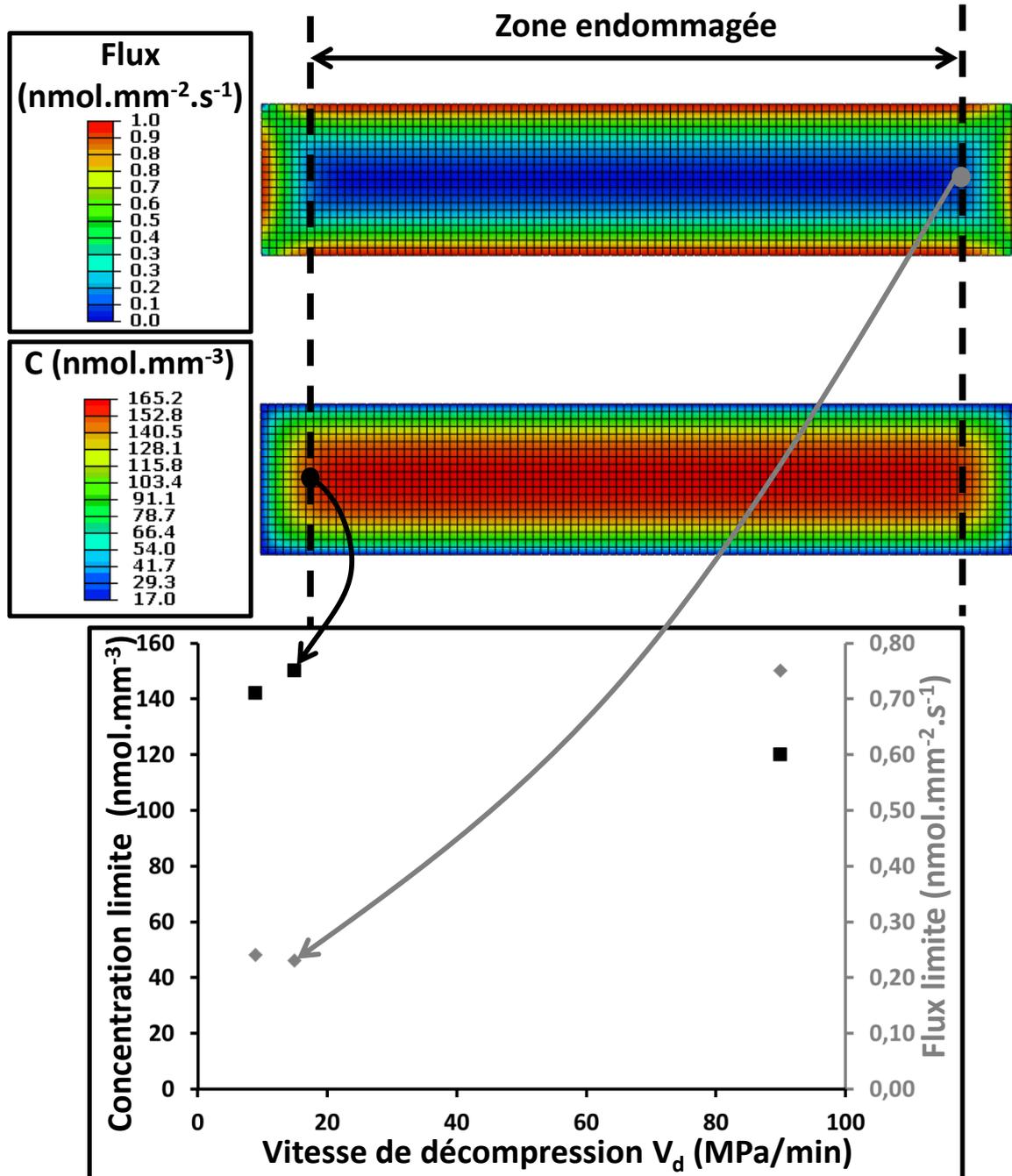


Figure 3.15 : concentration et flux de gaz, à la profondeur limite de la couche non endommagée mesurée expérimentalement, et extraits, pour différentes vitesses de décompression, de la distribution de concentration et flux calculés par éléments finis dans la section droite de l'éprouvette (ici  $P_{sat} = 9$  MPa et  $V_d = 9$  MPa/min).

Pour conclure, la concentration en gaz joue donc un rôle essentiel dans l'apparition de cavités macroscopiques mais ne peut pas constituer un critère simple pour traduire l'influence de la vitesse de décompression caractérisée dans ce §3.1. Le paragraphe suivant analyse l'influence de la pression de saturation, et s'articule suivant la même logique.

### 3.2 Pression de saturation

La même étude que précédemment est menée ici en faisant varier la pression de saturation pour une vitesse de décompression fixée. Deux séries d'essais sont réalisées à  $V_d = 9$  ou  $15$  MPa/min. L'objectif est d'étudier l'influence de la pression de saturation non pas comme paramètre critique en tant que tel, comme cela a été fait auparavant dans d'autres études, mais en se focalisant sur l'instant d'apparition des cavités.

#### 3.2.1 Temps d'apparition des cavités

Le temps d'apparition des cavités est tracé en fonction de la pression de saturation sur la Figure 3.16.

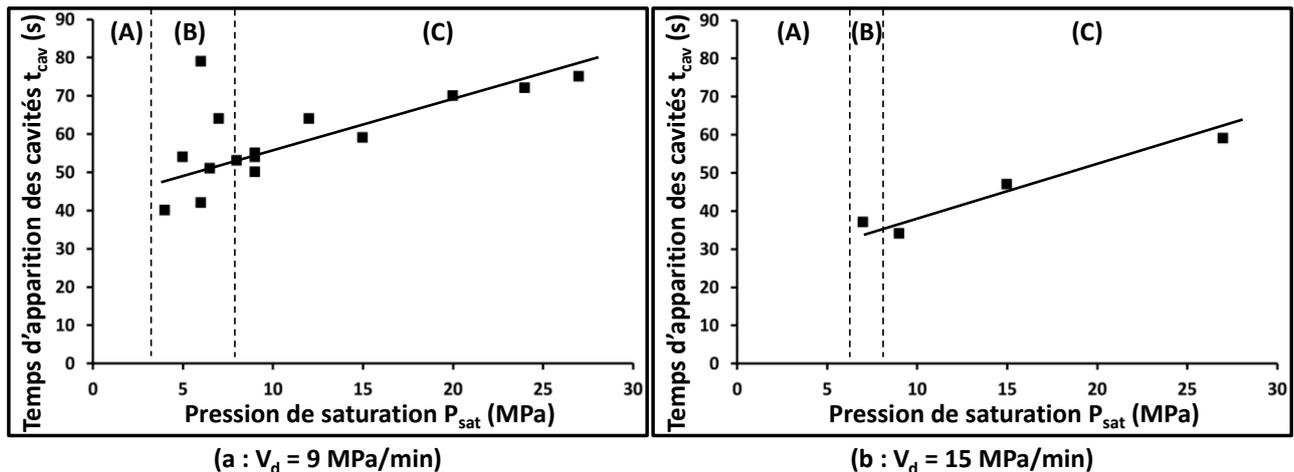


Figure 3.16 : instant d'apparition des premières cavités visibles en fonction de la pression de saturation pour une décompression à (a)  $V_d = 9$  MPa/min ou (b)  $V_d = 15$  MPa/min.

De la même façon que pour une vitesse de décompression faible, il est possible d'éviter la cavitation par une pression de saturation suffisamment faible (Figure 3.16A). Cette pression critique dépend de la vitesse de décompression et se situe respectivement à 4 et 7 MPa pour  $V_d = 9$  et  $15$  MPa/min, aucune cavité n'ayant été observée pour  $P_{sat} = 3,5$  MPa et  $V_d = 9$  MPa/min et pour  $P_{sat} = 7$  MPa et  $V_d = 15$  MPa/min. Ces valeurs critiques ne sont pas en accord avec le critère de cavitation des élastomères initialement proposé par Gent et donné en équation 1.13 qui relie la pression de gaz critique au module d'Young du matériau avec un facteur 5/6 entre les deux termes [25]. En effet, dans notre cas, le matériau ayant un module d'Young de  $1,2$  MPa, cela correspond à une pression critique de  $P_{crit} = 1$  MPa.

La pression de saturation a un effet sur le temps d'apparition des cavités lorsqu'un endommagement est constaté. Au même titre que la vitesse de décompression, une pression de saturation plus élevée conduit à l'apparition plus tardive d'un endommagement (Figure 3.16B et C).

Concernant le domaine B de la Figure 3.16a, une forte dispersion sur le temps d'apparition des cavités a été obtenue. Il n'est donc pas possible, dans cette gamme de pression de saturation, de

prévoir l'apparition des premières cavités qui se produit au bout de 42s et 79 s pour deux essais à  $P_{\text{sat}} = 6$  MPa et  $V_d = 9$  MPa/min.

### 3.2.2 Existence d'une pression hydrostatique critique à la cavitation

Le niveau de pression macroscopique de gaz à l'instant de cavitation  $P_{\text{cav}}$  ainsi que la différence de pression  $\Delta P$  entre la pression de saturation et  $P_{\text{cav}}$  sont tracés en fonction de la pression de saturation  $P_{\text{sat}}$  appliquée pour les 2 vitesses de décompression étudiées (Figure 3.17).

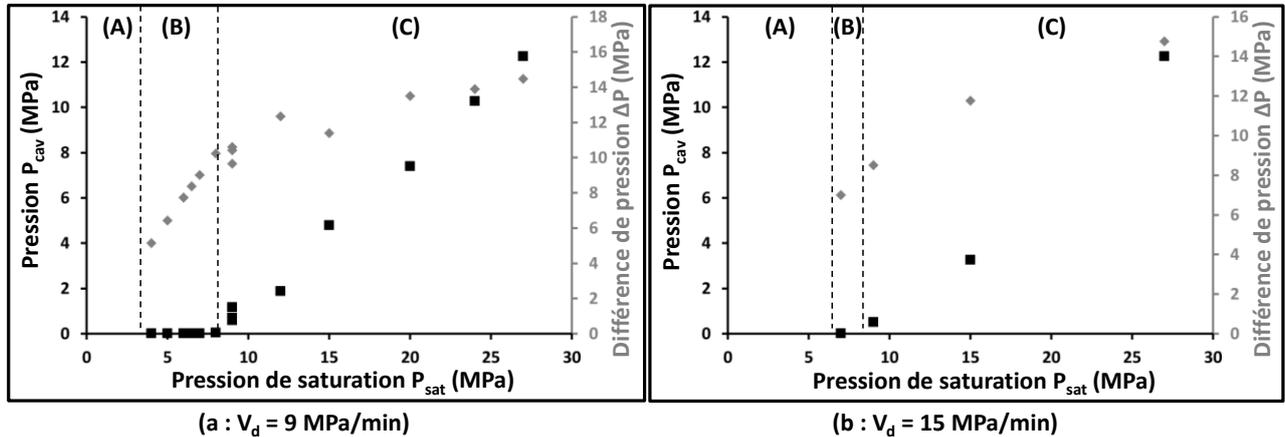


Figure 3.17 : niveau de pression  $P_{\text{cav}}$  à l'instant d'apparition des cavités et différence  $\Delta P$  entre cette pression et la pression de saturation pour deux vitesses de décompression : (a)  $V_d = 9$  MPa/min ou (b)  $V_d = 15$  MPa/min.

Comme constaté avec  $V_d$ , lorsqu'il y a un endommagement, deux cas sont possibles : soit les cavités apparaissent après la fin de décompression (Figure 3.17B), soit elles apparaissent pendant la décompression pour une saturation supérieure à 8 MPa (Figure 3.17C). Cette valeur limite est proche pour les deux vitesses de décompression traitées. Une généralisation n'est cependant pas possible car les deux vitesses de décompression sont proches.

La zone B de la Figure 3.17a correspond à la gamme de pressions pour laquelle les cavités se forment sans possibilité de prévision temporelle (Figure 3.16B). Pour ces pressions, les cavités se forment après la fin de décompression en gaz dans l'enceinte. Les cavités apparaissent donc lorsqu'il n'y a plus d'évolution macroscopique du chargement mécanique que subit l'échantillon. Par exemple, les deux essais à  $P_{\text{sat}} = 6$  MPa qui conduisent à une cavitation au bout d'un temps différents ont été obtenus tous les deux pour un échantillon qui n'est plus soumis à la pression hydrostatique du gaz. Dans cette gamme de pressions, la cavitation semble donc résulter d'une instabilité et ne découle donc pas d'une évolution macroscopique. Ces temps d'apparition de cavités ne peuvent donc pas être prédits avec un critère en dépression hydrostatique.

Il en va de même pour les essais de la zone C pour lesquelles les cavités se forment pour des pressions dans l'enceinte qui n'est pas constante et qui augmente avec  $P_{\text{sat}}$ . Les critères en niveau de pression ou dépression hydrostatique critiques proposés dans la littérature sur la base d'essais purement mécaniques [31, 32, 34] ne peuvent donc pas s'appliquer pour ces essais.

### 3.2.3 Existence d'une concentration en gaz critique à la cavitation

Les mêmes calculs qu'explicités au §3.1.3 ont été réalisés pour les essais à différentes pressions de saturation pour déterminer la concentration en gaz au centre de l'échantillon à l'instant d'apparition des cavités. Les résultats sont donnés en Figure 3.18 et comparés à la concentration à saturation.

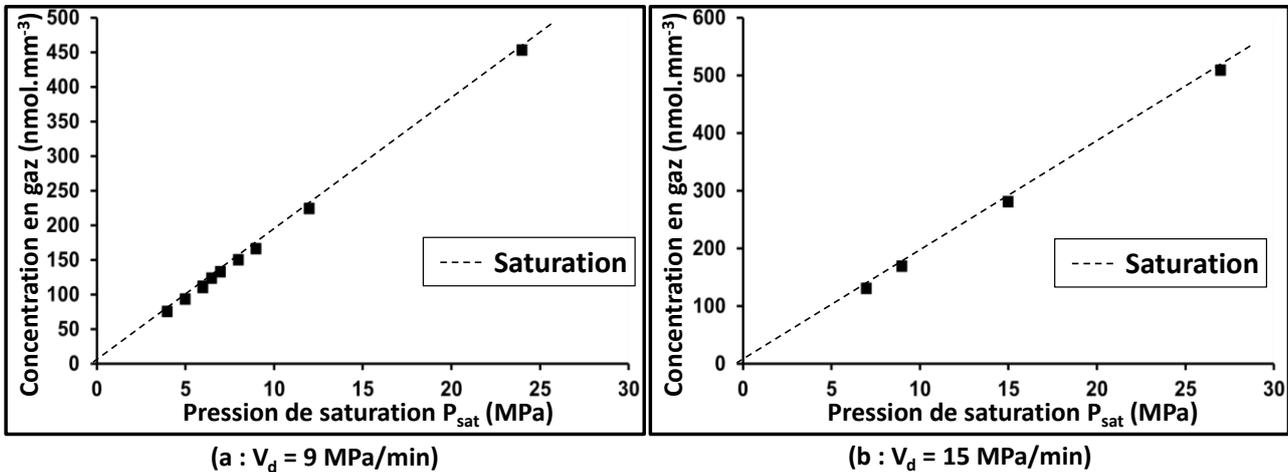


Figure 3.18 : calculs par éléments finis de la concentration en gaz au centre des échantillons à l'instant d'apparition de l'endommagement pour différents essais à (a)  $V_d = 9$  MPa/min ou (b)  $V_d = 15$  MPa/min.

Comme obtenu précédemment avec les 2 vitesses de décompression étudiées, le cœur des échantillons est encore saturé lorsque les cavités se forment. Ce résultat confirme qu'un critère en niveau de concentration en gaz critique n'est pas fondé.

### 3.2.4 Epaisseur non endommagée

Comme pour les essais à différentes vitesses de décompression, les éprouvettes de cette série présentent également une épaisseur non endommagée en sous-couche des surfaces libres, mesurable au microscope optique. Des observations au microscope optique permettent de mesurer cette couche limite (Figure 3.19).

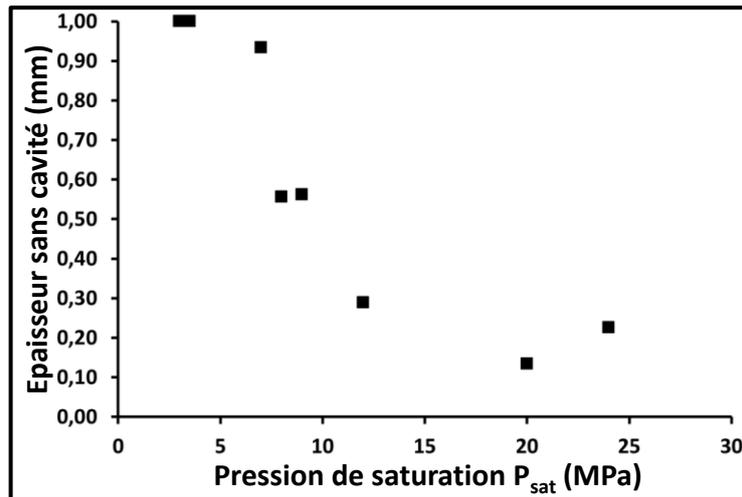


Figure 3.19 : épaisseur non endommagée pour différentes pressions de saturation pour des essais à  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

Comme précédemment, la Figure 3.19 montre que l'épaisseur non endommagée dépend de la pression de saturation : plus la pression de saturation est élevée, plus cette épaisseur diminue. Le dernier point de mesure est tracé pour  $P_{sat} = 24 \text{ MPa}$ , l'épaisseur de la couche endommagée à  $P_{sat} = 27 \text{ MPa}$  étant trop fine pour être mesurée optiquement. Inversement, la couche limite non endommagée mesurable en périphérie d'un endommagement diffus dans tout le cœur de l'échantillon perd son sens dans le cas d'un endommagement très localisé comme sur la Figure 3.3a. C'est ce qui se passe pour des pressions de saturation inférieures à  $7 \text{ MPa}$  ; c'est pour cela qu'aucun point expérimental n'est donné dans ce domaine de  $P_{sat}$  sur la Figure 3.19, à l'exception des points qui correspondent aux essais sans cavités pour lesquels on considère que la couche limite vaut la demi-épaisseur des échantillons. De plus, cette pression est proche de la limite en dessous de laquelle  $t_{cav}$  devient très dispersé (Figure 3.16B).

Pour ces différentes pressions de saturation, il est également possible de tracer la concentration en gaz et le flux à la profondeur d'éprouvette correspondant à la limite de la zone endommagée (Figure 3.20).

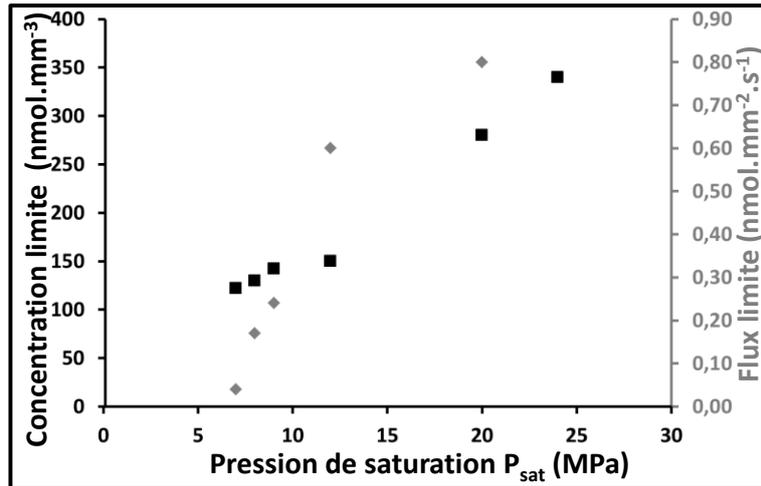


Figure 3.20 : concentration et flux de gaz à l'épaisseur de l'échantillon correspondant à la limite de la zone non endommagée. Tracé pour différentes pressions de saturation avec une vitesse de décompression de  $V_d = 9$  MPa/min.

Ici encore, la concentration en gaz et le flux de matière ne sont pas constants à la limite endommagée. Il n'est donc pas possible de prédire la variation de couche limite, obtenue pour cette série d'essais, avec un critère en concentration critique de gaz.

Les essais présentés dans ce paragraphe et dans le précédent ayant montré un effet important de la concentration de gaz dans l'échantillon, Il est donc intéressant d'étudier son influence sur l'endommagement en ayant un chargement identique et une concentration en gaz variable. Pour cela, il est possible de maintenir la pression dans l'enceinte pendant des durées variables pour obtenir un échantillon contenant plus ou moins de gaz avant le début de décompression.

### 3.3 Effet de la quantité de gaz à chargement mécanique identique

La quantité de gaz absorbée par l'échantillon avant la décompression est un autre paramètre clef pour la prédiction de la tenue de systèmes réels. En effet, les critères actuels supposent un état saturé des échantillons pour décrire et prévoir l'apparition des cavités. Les résultats précédents montrent qu'il est intéressant d'étudier l'influence du temps de mise sous pression constante de gaz des échantillons pour mettre en évidence l'influence de la concentration en gaz dans les phénomènes étudiés. Cela permet aussi de découpler partiellement problème mécanique et problème de diffusion avec un chargement mécanique identique dans la phase de décompression, fixée à 9 MPa/min pour tous les essais.

Pour cela, des échantillons ont subi une mise sous pression à  $P_{sat} = 9$  MPa pendant une durée variant de 6 s à 1 h. La durée de 6 s est la durée minimale pour s'assurer d'atteindre le palier de 9 MPa souhaité, la régulation expérimentale en pression étant précise à quelques secondes près.

Les courbes obtenues sont données en Figure 3.21. Les concentrations tracées ont été calculées de la même façon qu'au §3.1.3, en appliquant le profil réel de concentration déduit, par la loi de Henry, du profil de pression que les échantillons ont subi.

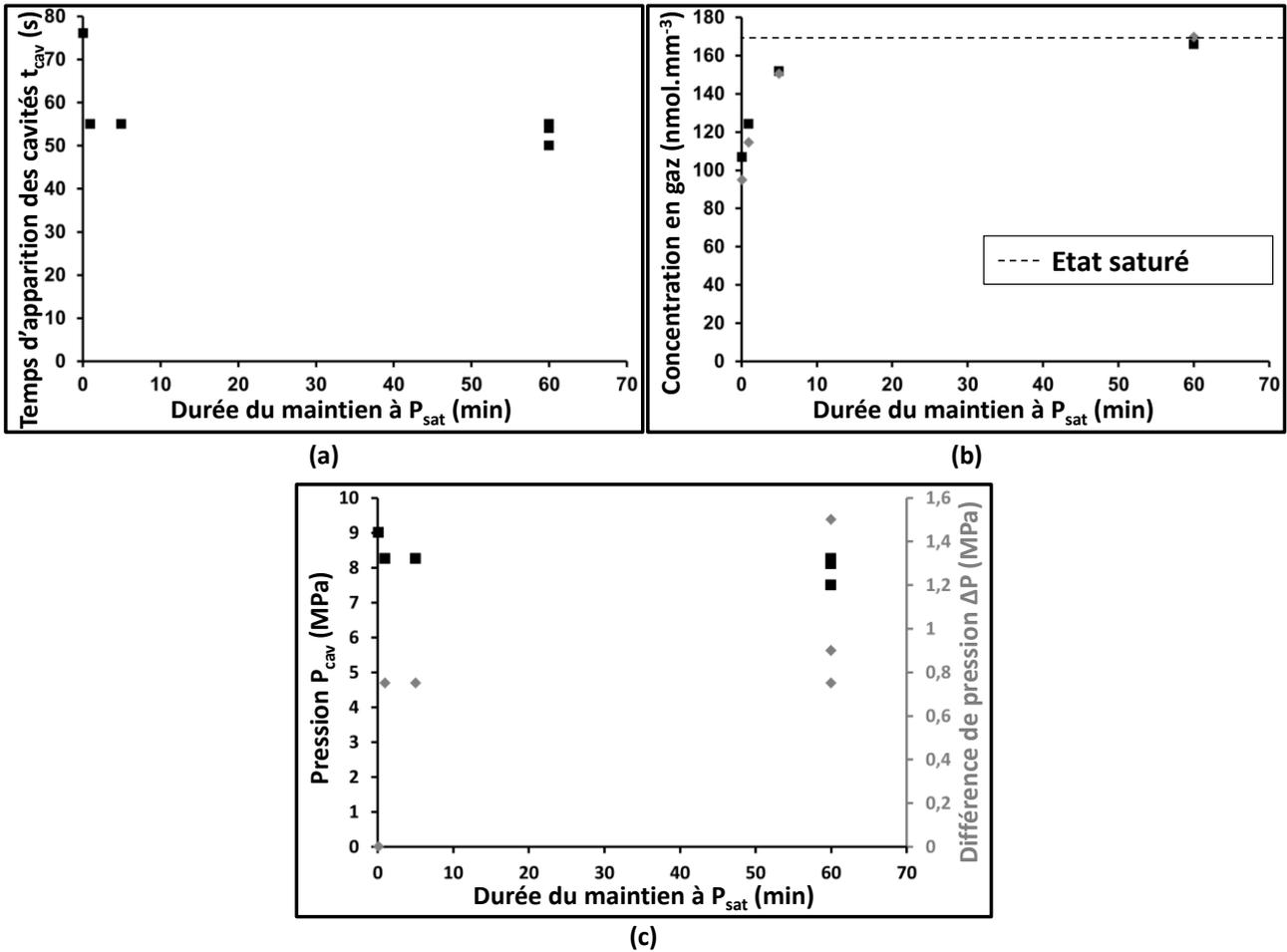


Figure 3.21 : (a) temps d'apparition des cavités  $t_{cav}$ , (b) concentration en gaz au centre de l'échantillon au début de décompression (losanges) et à l'instant d'apparition des cavités (carrés), et (c) pression  $P_{cav}$  et différence avec la pression de saturation  $\Delta P$  dans l'enceinte pour différents temps de maintien à  $P_{sat} = 9$  MPa avant  $V_d = 9$  MPa/min.

Aucune différence notable n'est observée sur le temps d'apparition des cavités pour des temps de maintien supérieurs ou égaux à une minute. La seule différence visible concerne l'essai avec maintien de 6 s uniquement : le temps d'apparition de l'endommagement est alors de  $t_{cav} = 76$  s contre 55 s environ pour les autres essais et l'endommagement apparaît après retour à pression atmosphérique. Encore une fois, ce résultat souligne l'impossibilité de construire un critère de cavitation uniquement basé sur le niveau de pression macroscopique dans l'enceinte ou sur la différence de pression  $\Delta P$  pour prédire des chargements temporels complexes.

Les échantillons maintenus pendant moins de 5 min ne sont pas encore saturés. Dans ce cas, on observe (Figure 3.21b) que la concentration à cœur au moment de l'apparition de l'endommagement (carrés noirs), est supérieure à ce qu'elle était au début de décompression (losanges gris) : le gaz continue de pénétrer au cœur de l'échantillon pendant la décompression, tout en commençant à s'échapper par les faces en contact avec l'extérieur.

La concentration en gaz dans le matériau avant le début de décompression joue donc un rôle sur la cavitation des élastomères sous chargement gazeux mais il existe un palier au-delà duquel ce paramètre n'a plus d'influence. Ce palier se situe autour de 60 % pour un échantillon de 2 mm soumis à  $P_{sat} = 9$  MPa avant  $V_d = 9$  MPa ce qui signifie qu'un échantillon saturé au moins à 60 % cavitera aussi rapidement qu'un échantillon saturé entièrement (Figure 3.22).

Une application de la pression plus rapide aurait permis d'étendre l'analyse vers les faibles concentrations. Cela aurait permis éventuellement de déterminer un seuil sur la Figure 3.22 et donc une concentration critique au-dessous de laquelle aucune cavité n'est initiée. Cela n'est pas possible avec le dispositif utilisé, la vitesse de mise sous pression étant limitée par la taille du réservoir tampon situé entre la pompe et l'enceinte, ainsi que par la capacité de la pompe à maintenir une pression élevée dans ce réservoir.

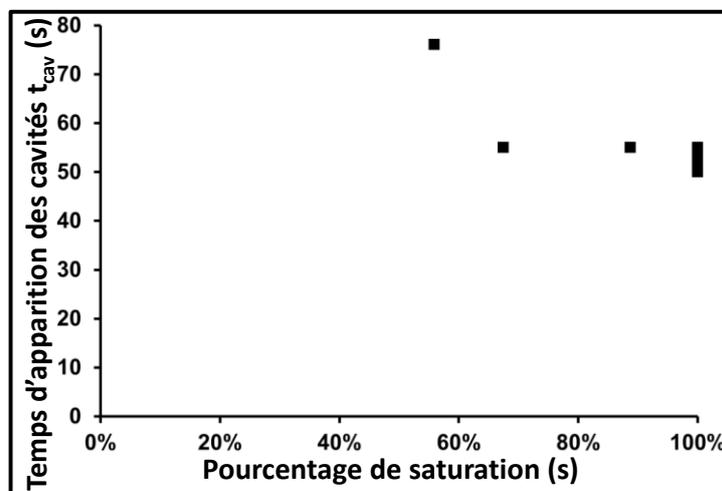


Figure 3.22 : influence du pourcentage de saturation sur le temps d'apparition des cavités avec une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa et une décompression à  $V_d = 9$  MPa/min.

Le temps de saturation, et donc la quantité de gaz dans l'échantillon avant décompression, jouent donc un rôle essentiel dans l'endommagement par décompression des élastomères.

Plus généralement, les résultats présentés dans ce paragraphe 3 montrent un effet à la fois du chargement mécanique et de la quantité de gaz dans l'échantillon, et la possibilité d'éviter ou de modifier spatialement et temporellement la cavitation en jouant sur le cycle en gaz imposé. Les résultats présentés ci-dessus mettent aussi en avant l'impossibilité de prédire la cavitation avec un critère purement mécanique ou uniquement basé sur une concentration en gaz.

#### 4 Effet d'un chargement mécanique superposé

Le dispositif HYCOMAT ne permet pas seulement de contrôler le cycle sous gaz imposé, il autorise l'ajout à ce cycle d'une contrainte mécanique sur les échantillons par l'intermédiaire de la machine de traction. L'intérêt pour cette étude est de pouvoir modifier, dans une gamme limitée, la contrainte mécanique hydrostatique dans l'échantillon sans modifier le cycle en gaz imposé, et donc sans modifier la pression en gaz pilotant le problème de diffusion. La machine d'essai

permettant de faire de la traction ou de la compression (par l'intermédiaire du système inverseur décrit au §2.2.1 du chapitre 2), il est donc possible d'étudier l'influence de différents chargements mécaniques sur l'apparition de l'endommagement. Cette étude s'avère essentielle pour mieux comprendre l'endommagement dans des systèmes réels qui fonctionnent dans de nombreux cas sous chargement mécanique en plus du cycle en gaz (joints, liner de réservoir,...). On suppose que la composante hydrostatique va jouer un rôle du premier ordre en comparaison de la part déviatorique.

L'étude va tout d'abord porter sur l'effet d'une variation de contrainte hydrostatique positive (soit une variation de pression hydrostatique négative) induite par une traction avant de traiter le cas d'une compression entraînant une diminution de la contrainte hydrostatique (et donc une augmentation de la pression hydrostatique).

## 4.1 Traction

### 4.1.1 Protocole expérimental

Les essais sont réalisés avec une saturation à  $P_{\text{sat}} = 9$  MPa pendant une heure, et une vitesse de décompression de  $V_d = 9$  MPa/min (Figure 3.23). Les éprouvettes sont fixées entre les mors au début de l'essai et un déplacement est imposé à la fin de la saturation une minute avant le début de décompression. L'échantillon est donc saturé en gaz avant la décompression. Les essais sont à déplacement imposé car la régulation en force de la machine de traction n'est pas assez précise pour les faibles efforts mis en jeu.

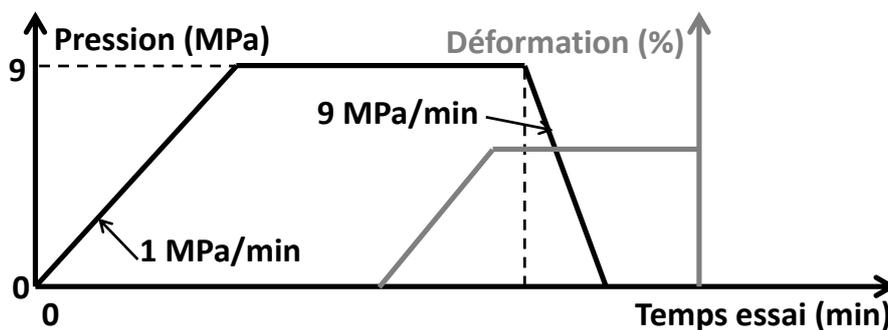


Figure 3.23 : historique du chargement de traction superposé au cycle en gaz précédent.

### 4.1.2 Détermination du niveau de contraintes dans l'éprouvette

Pour pouvoir connaître la contrainte hydrostatique superposée à la pression de gaz, le calcul des contraintes induites par le chargement mécanique a été réalisé sous Abaqus sur une éprouvette modélisée entièrement avec des éléments C3D20H (Figure 3.24). L'utilisation d'éléments hybrides est nécessaire avec un matériau présentant un comportement incompressible.

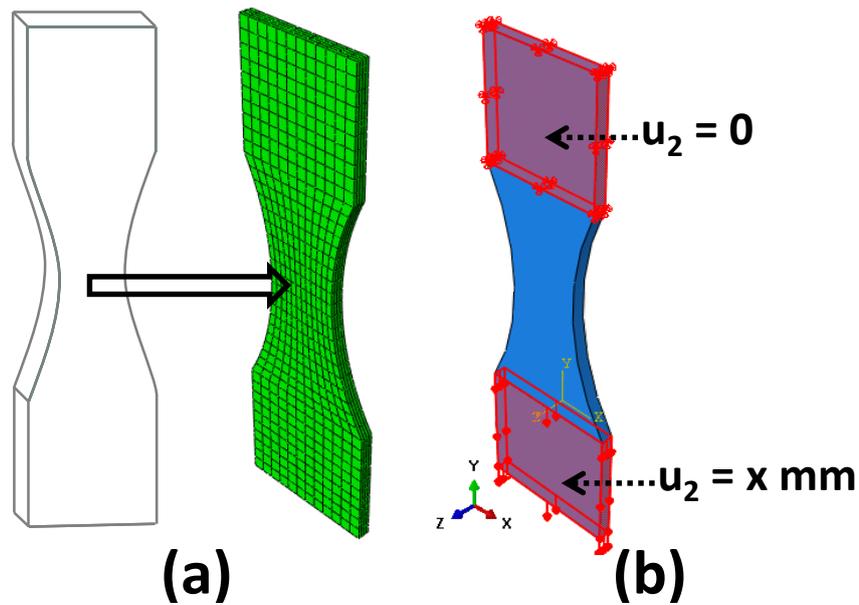


Figure 3.24 : visualisation du (a) maillage et (b) des conditions aux limites du modèle éléments finis pour le calcul des contraintes lors d'une traction mécanique.

La forme de l'éprouvette de forme parallélépipédique maintenue expérimentalement par le mors fixe supérieur est bloquée en translation suivant les 3 directions principales. La zone inférieure de forme parallélépipédique, maintenue par le mors mobile, subit le même déplacement qu'imposé dans l'expérience, soit 10 ou 19 mm suivant l'axe y. Le déplacement de 19 mm est le déplacement maximal permis sur le dispositif HYCOMAT avec la géométrie d'éprouvette retenue. La valeur de 10 mm a été prise comme intermédiaire entre 0 et 19 mm.

Un comportement Néo-Hookéen incompressible avec un module d'Young de 1,2 MPa est utilisé pour modéliser la réponse de l'élastomère.

La répartition des déformations suivant l'axe de traction et de la contrainte hydrostatique sont données en Figure 3.25 pour le déplacement le plus sévère de 19 mm.

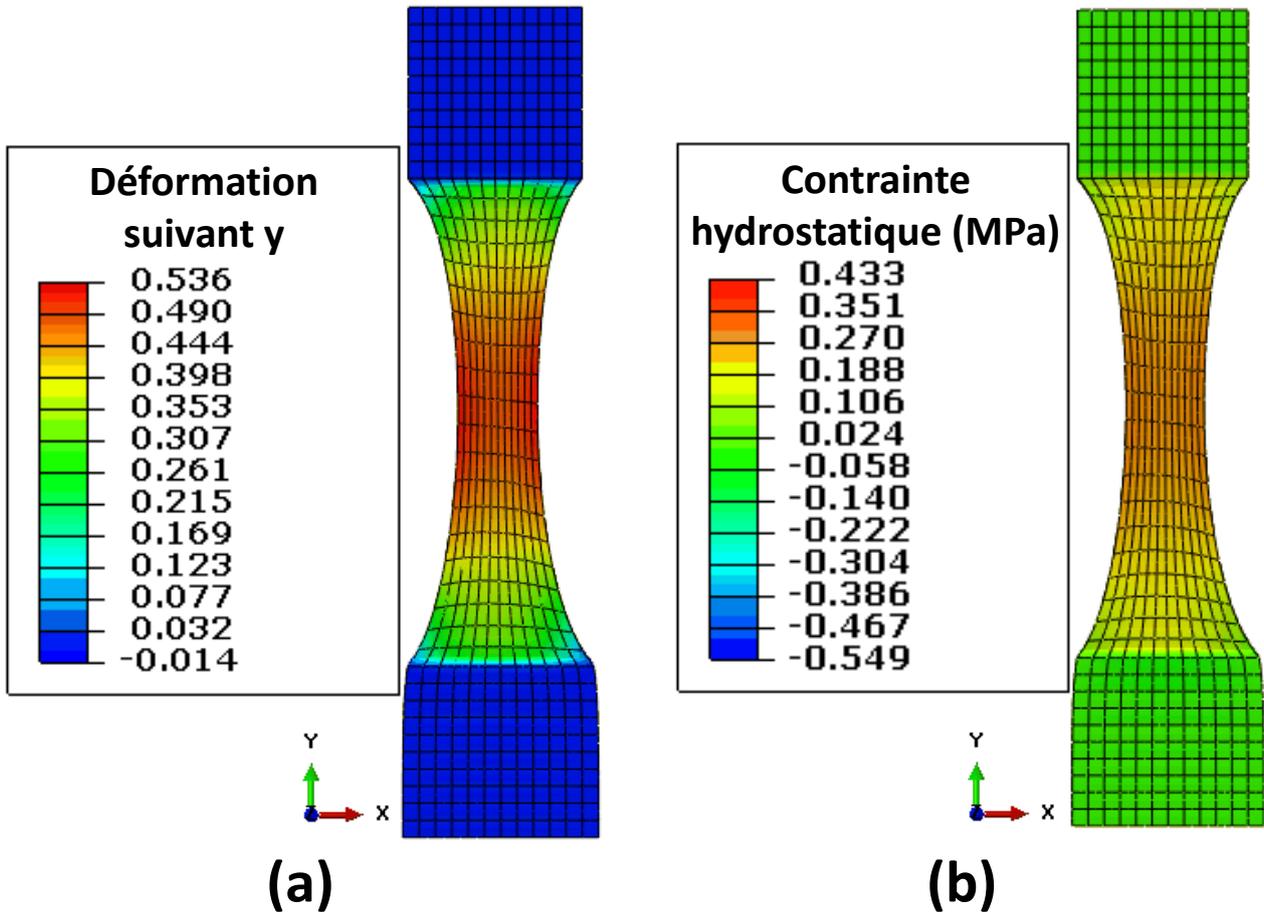


Figure 3.25 : (a) déformations suivant l'axe de traction et (b) contrainte hydrostatique dans l'échantillon résultant d'un déplacement du mors mobile de 19 mm.

La géométrie d'échantillon retenue permet d'obtenir une déformation axiale de 50 % au centre de l'échantillon pour un déplacement imposé de 19 mm, et une contrainte hydrostatique de respectivement 0,14 MPa et 0,28 MPa pour une traction de 10 et 19 mm. Ces valeurs sont faibles en comparaison de la pression appliquée pendant la saturation qui est de 9 MPa ici. Pour une traction de 19 mm, le changement de contrainte hydrostatique n'est en effet que de 3 %.

#### 4.1.3 Résultats

Le premier résultat concerne le développement de l'endommagement. A la différence des essais en décompression pure, celui-ci débute à partir du centre de l'éprouvette qui est la partie la plus sollicitée mécaniquement (Figure 3.26).

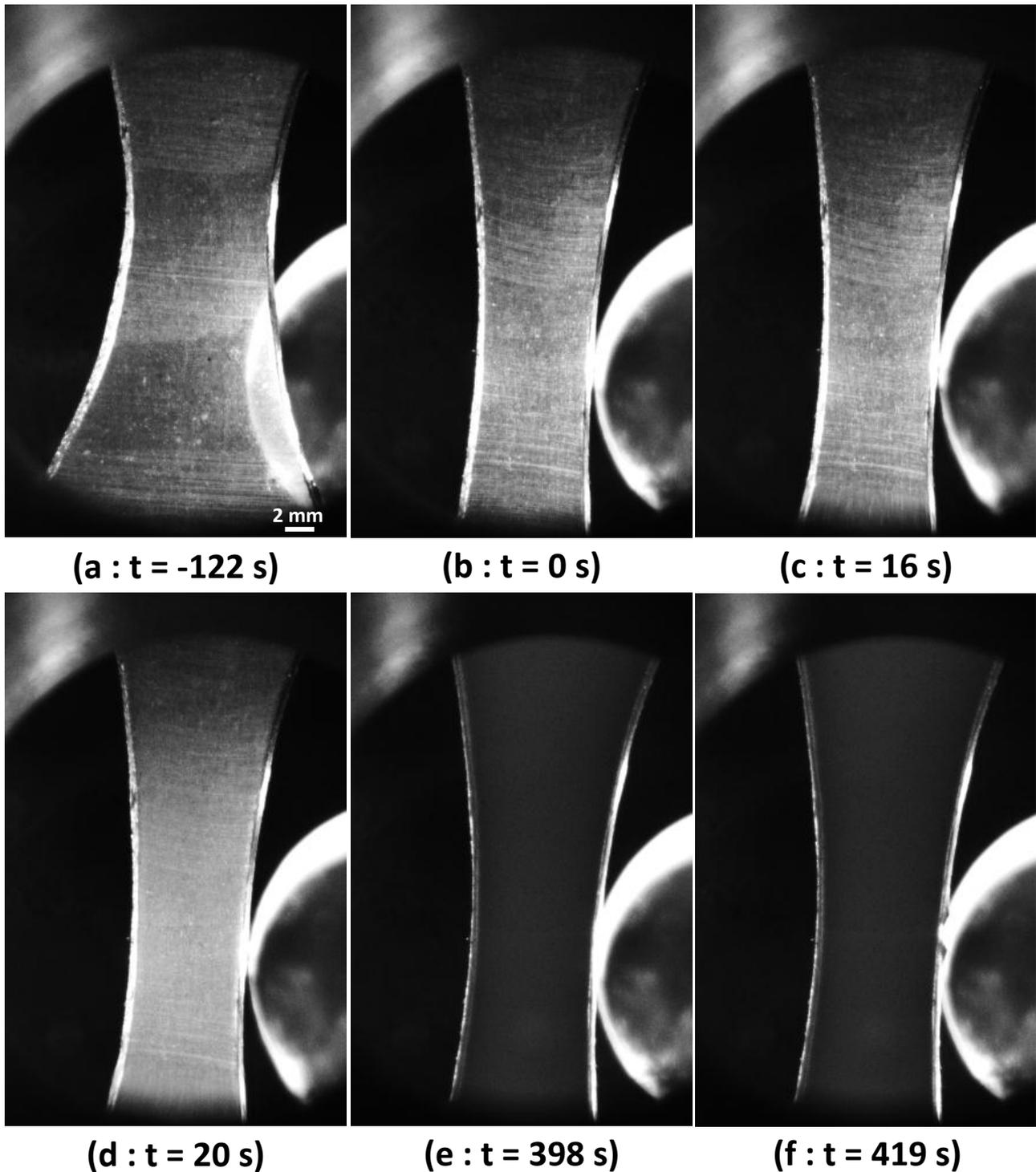


Figure 3.26 : développement de l'endommagement dans un échantillon soumis à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1h avant une traction de 19 mm suivie d'une décompression à 9 MPa/min.

Les deux premières images de la Figure 3.26 permettent de visualiser l'échantillon transparent sous pression de gaz avant et après la mise sous traction. Ensuite (Figure 3.26c à e), des cavités apparaissent et se développent rapidement à partir du centre de l'échantillon et non plus de façon homogène comme c'est le cas pour une éprouvette non contrainte mécaniquement en

traction. La multiplication des cavités ne se fait donc pas en étoile mais en suivant le gradient de contrainte hydrostatique générée avec la traction. Ce développement de l'endommagement se produit aussi plus rapidement que pour les essais sans chargement mécanique superposé (dont un exemple est visible sur la Figure 3.2), avec une généralisation de l'endommagement à tout l'échantillon sur plus de 10 s contre 4 s ici (Figure 3.26c à Figure 3.26d). Le même résultat a été observé sur l'essai à 10 mm de déplacement imposé.

Ces essais avec un gradient de chargement mécanique dans l'échantillon ne permettent pas de relier le temps d'apparition des cavités au niveau de contraintes dans une section droite donnée. En effet, l'endommagement se produisant d'abord au centre puis en suivant l'augmentation de section dans les éprouvettes, il est possible que seules les cavités qui apparaissent au centre soient des cavités primaires, et que les autres soient des cavités secondaires.

L'observation de l'échantillon étiré de 10 mm avec un microscope optique permet d'observer des différences avec l'endommagement d'un échantillon uniquement contraint mécaniquement par le chargement en pression (Figure 3.27).

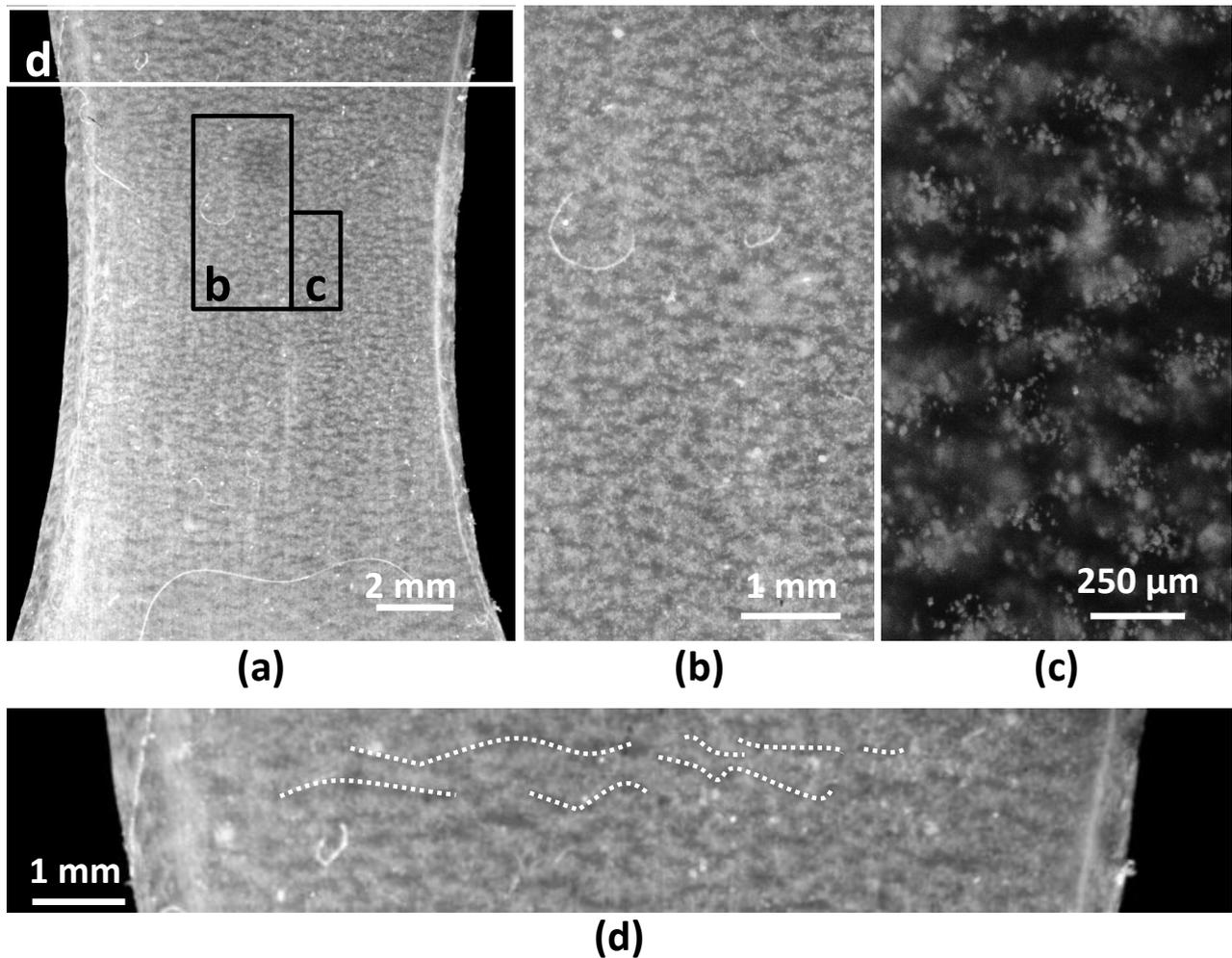


Figure 3.27 : endommagement dans un échantillon saturé à  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$  et soumis à une traction de 10 mm avant décompression à  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

Comme précisé ci-dessus, il n'a pas été constaté une apparition de cavités primaires suivie du développement en étoile de cavités secondaires. Les traits en pointillés de la Figure 3.27d indiquent le développement des cavités dans les sections droites de l'éprouvette.

La Figure 3.28 montre une diminution de la couche limite lorsque l'on ajoute une contrainte hydrostatique positive dans le matériau. En revanche, l'augmentation constatée lorsque l'on augmente le chargement mécanique n'est pas significative car située dans la barre d'erreur.

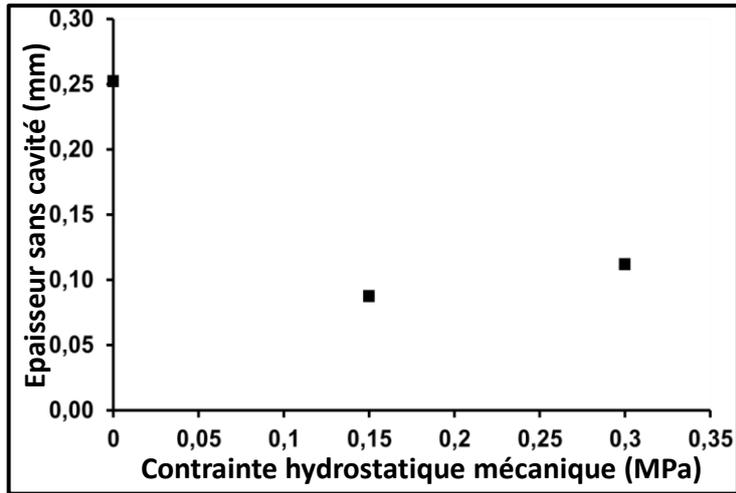


Figure 3.28 : effet du chargement mécanique superposé au cycle en gaz sur l'épaisseur non endommagée pour des essais à  $P_{sat} = 9$  MPa.

Comme précisé ci-dessus, les cavités apparaissent plus tôt lorsque l'on ajoute un chargement mécanique à l'éprouvette (Figure 3.29).

La Figure 3.29 montre qu'une contrainte hydrostatique au centre de l'échantillon de 0,3 MPa permet de diminuer le temps d'apparition des cavités de 70 % environ. L'équation correspondant à ce lien entre contrainte hydrostatique et temps d'apparition des cavités est donnée en équation 3.2.

$$t_{cav} = -125 \sigma_h + 53 \quad 3.2$$

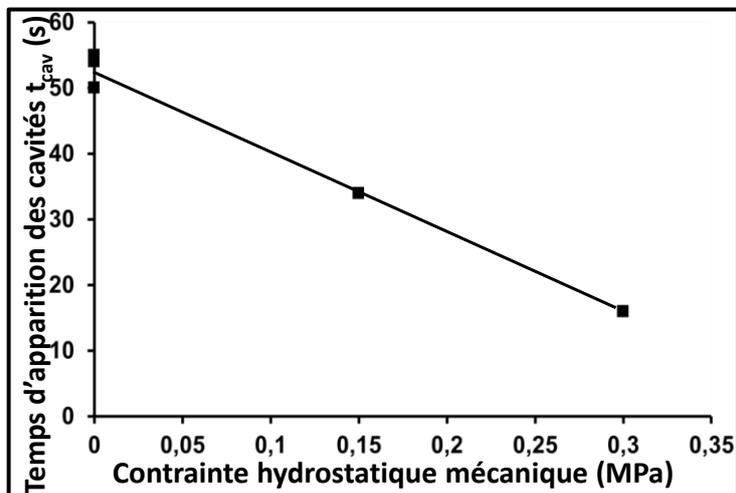


Figure 3.29 : influence d'une traction avant la décompression sur le temps d'apparition des cavités avec une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa et une décompression à  $V_d = 9$  MPa/min.

En conclusion, une variation faible de la contrainte hydrostatique dans le matériau modifie significativement la morphologie de l'endommagement ainsi que son temps d'apparition. Les résultats obtenus ne sont peut-être pas uniquement dus au niveau de contrainte dans

l'échantillon. Une partie des différences observées peuvent résulter d'une orientation des chaînes qui modifie la diffusion du gaz et de la matière au sein de l'éprouvette.

## 4.2 Compression

### 4.2.1 Protocole expérimental

Comme précédemment, les essais sont réalisés avec une saturation à  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  pendant 1 h et une vitesse de décompression de  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$  (Figure 3.23). Les éprouvettes sont cylindriques de 10 mm de hauteur et de diamètre (Figure 2.4) et posées sur le mors fixe du système inverseur décrit au §2.2.1 du chapitre 2. Les deux surfaces d'appui du cylindre sont lubrifiées avec une graisse résistante aux fortes pressions de gaz pour permettre une dilatation des échantillons pendant la compression dans la zone de contact avec le système inverseur. Contrairement à la traction, les échantillons sont comprimés avant de subir le cycle complet de gaz (Figure 3.30). Cela implique que la diffusion intervient dans un matériau contraint, contrairement au cas de la traction pour lequel les échantillons étaient saturés avant étirage.

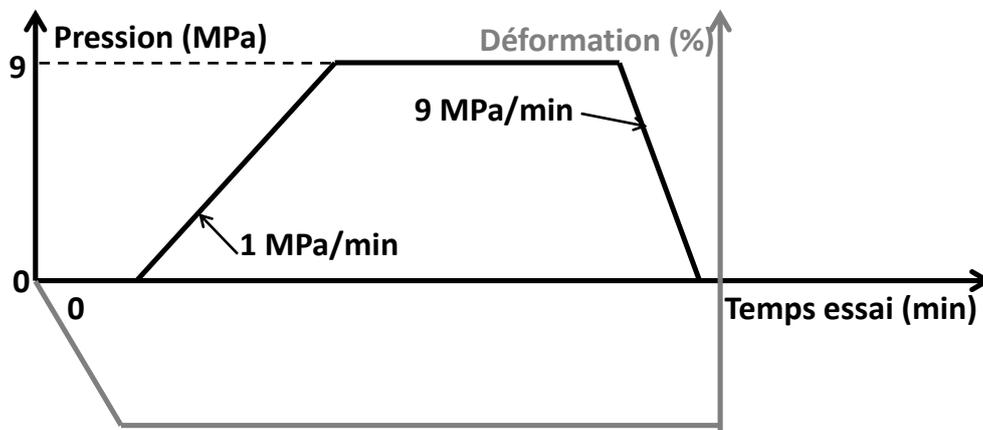


Figure 3.30 : historique du chargement de compression superposé à la décompression.

### 4.2.2 Détermination du niveau de contraintes et de la concentration en gaz dans l'éprouvette

Le calcul des contraintes dans les éprouvettes induit par le chargement mécanique a été réalisé sur un huitième d'éprouvette modélisé avec des éléments C3D8HT. L'utilisation d'éléments avec un degré de liberté supplémentaire permet d'effectuer des calculs de diffusion de gaz couplés avec la mécanique.

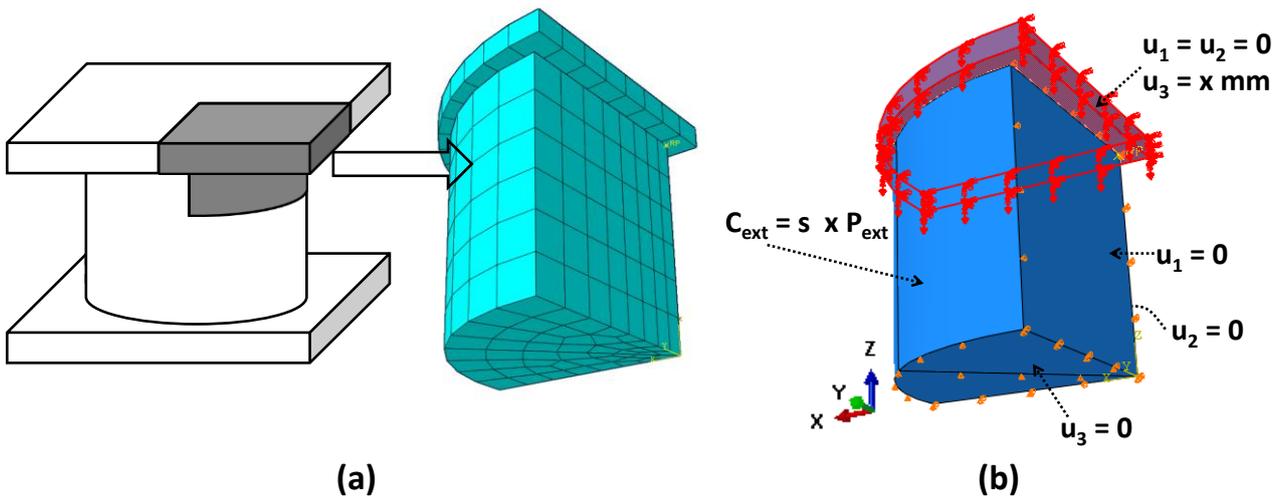


Figure 3.31 : visualisation (a) du maillage et (b) des conditions aux limites du huitième d'éprouvette modélisé pour le calcul des contraintes et de la concentration en gaz au centre de l'échantillon.

Le modèle est constitué de deux pièces, représentant 1/8 d'échantillon et la surface du système inverseur en contact avec ce dernier. La modélisation du support permet, avec l'ajout d'un coefficient de frottement de  $f = 0,2$ , d'avoir une modélisation réaliste de la liaison entre les deux pièces. Cette valeur de frottement a été déterminée sur un essai de compression avec le dispositif HYCOMAT afin d'obtenir numériquement la même dilatation des surfaces de l'échantillon en contact avec les mors.

Concernant les conditions aux limites mécaniques, l'éprouvette est bloquée en translation suivant les normales aux surfaces de symétrie et le mouvement de la surface cylindrique est libre. La plaque de support, modélisée par un solide rigide, est bloquée en translation suivant 2 directions et un mouvement vertical est imposé suivant la dernière direction pour simuler l'écrasement. Le modèle d'éprouvette peut donc se dilater librement radialement et les surfaces de symétrie restent planes. Le matériau utilisé pour l'éprouvette est, comme précédemment, un matériau Néo-Hookéen hyperélastique avec un module d'Young de 1,2 MPa. Les conditions aux limites du problème de diffusion consistent à débuter avec une concentration en gaz nulle dans le modèle avant d'imposer un cycle en gaz sur la surface cylindrique extérieure par l'intermédiaire d'une concentration imposée. Le cycle mécanique et de diffusion suit la Figure 3.30, ce qui permet de faire le calcul de diffusion dans l'état déformé. Le flux de gaz à l'interface entre le plateau et l'élastomère est supposée nul (étanchéité entre les deux pièces), ce qui est une hypothèse forte.

Deux informations ont été récupérées à partir de ce modèle : le niveau de contrainte hydrostatique et la concentration en gaz au centre de l'échantillon lors de l'apparition des cavités.

Des exemples de profil de concentration et de contrainte hydrostatique sont donnés en Figure 3.32 pour différents stades de chargement.

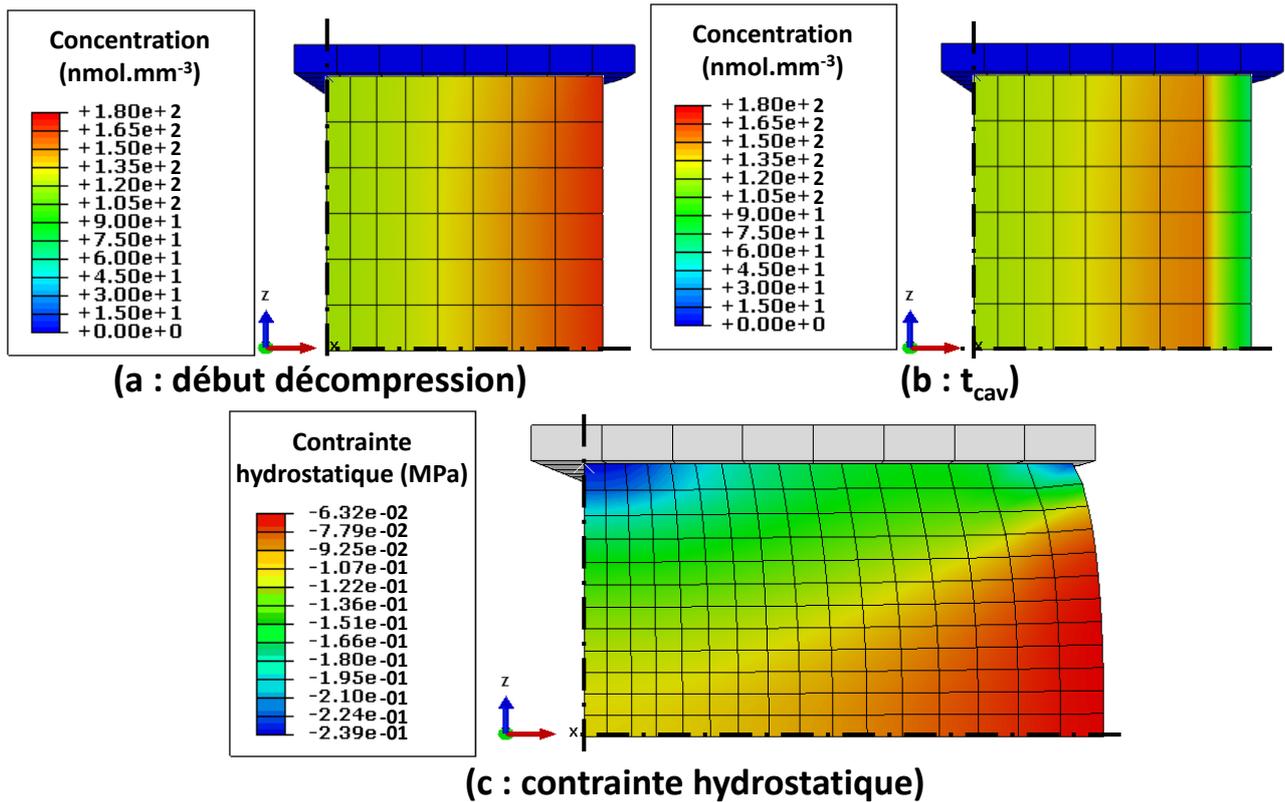


Figure 3.32 : vue dans un des plans de symétrie verticale de la concentration en gaz (a) au début de la décompression et (b) à l'instant d'apparition des cavités et (c) contrainte hydrostatique dans l'échantillon résultant d'un écrasement de 2 mm du cylindre.

La Figure 3.32 permet de visualiser le profil de concentration en gaz pour 2 mm d'écrasement. Après 1 h à 9 MPa, la concentration dans l'échantillon n'est pas uniforme et le cylindre n'est pas saturé lorsque la décompression débute. Cela est dû à la géométrie des éprouvettes qui est plus massive que celle retenue pour les éprouvettes de traction (10 mm de diamètre contre 2 mm d'épaisseur). Les cylindres nécessitent donc un temps plus important pour atteindre la saturation que les éprouvettes plates : alors qu'il faut 20 min environ pour saturer les éprouvettes de traction, les cylindres ne sont pas saturés après un maintien sous pression pendant 1 h.

Ainsi, pendant la décompression, le gaz continue de se diffuser vers le centre du cylindre tout en commençant de se désorber à proximité de la surface latérale en contact avec le gaz dans l'enceinte. C'est pour ces raisons que le profil de concentration de la Figure 3.32b passe par un maximum dans l'épaisseur et un minimum en paroi. Cet effet est illustré par la Figure 3.33 sur laquelle sont tracés les profils de concentration dans l'épaisseur d'un cylindre non comprimé, au début de décompression et à  $t_{\text{cav}}$ .

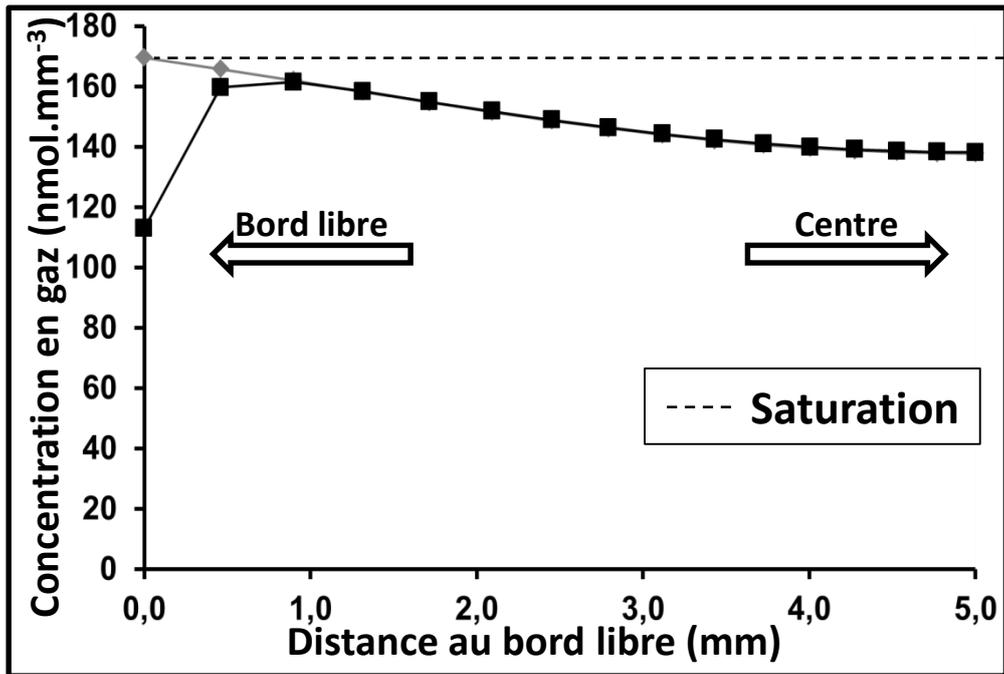


Figure 3.33 : profil de concentration dans un cylindre non écrasé au début de décompression (carrés) et à l'instant d'apparition de l'endommagement (losanges).

La contrainte hydrostatique ajoutée mécaniquement (Figure 3.32c) est maximale en valeur absolue dans la zone en contact avec la plaque du système inverseur, et plus particulièrement au niveau de l'arête de l'éprouvette qui est la zone la plus déformée. La surface latérale de l'éprouvette loin des mors est la zone la moins sollicitée mécaniquement et la contribution de la compression mécanique augmente à mesure que l'on se rapproche du centre.

#### 4.2.3 Résultats

Le premier résultat concerne la morphologie de l'endommagement avec, tout d'abord, un développement de cavités qui ne se produit pas dans tout le volume des échantillons (Figure 3.34).

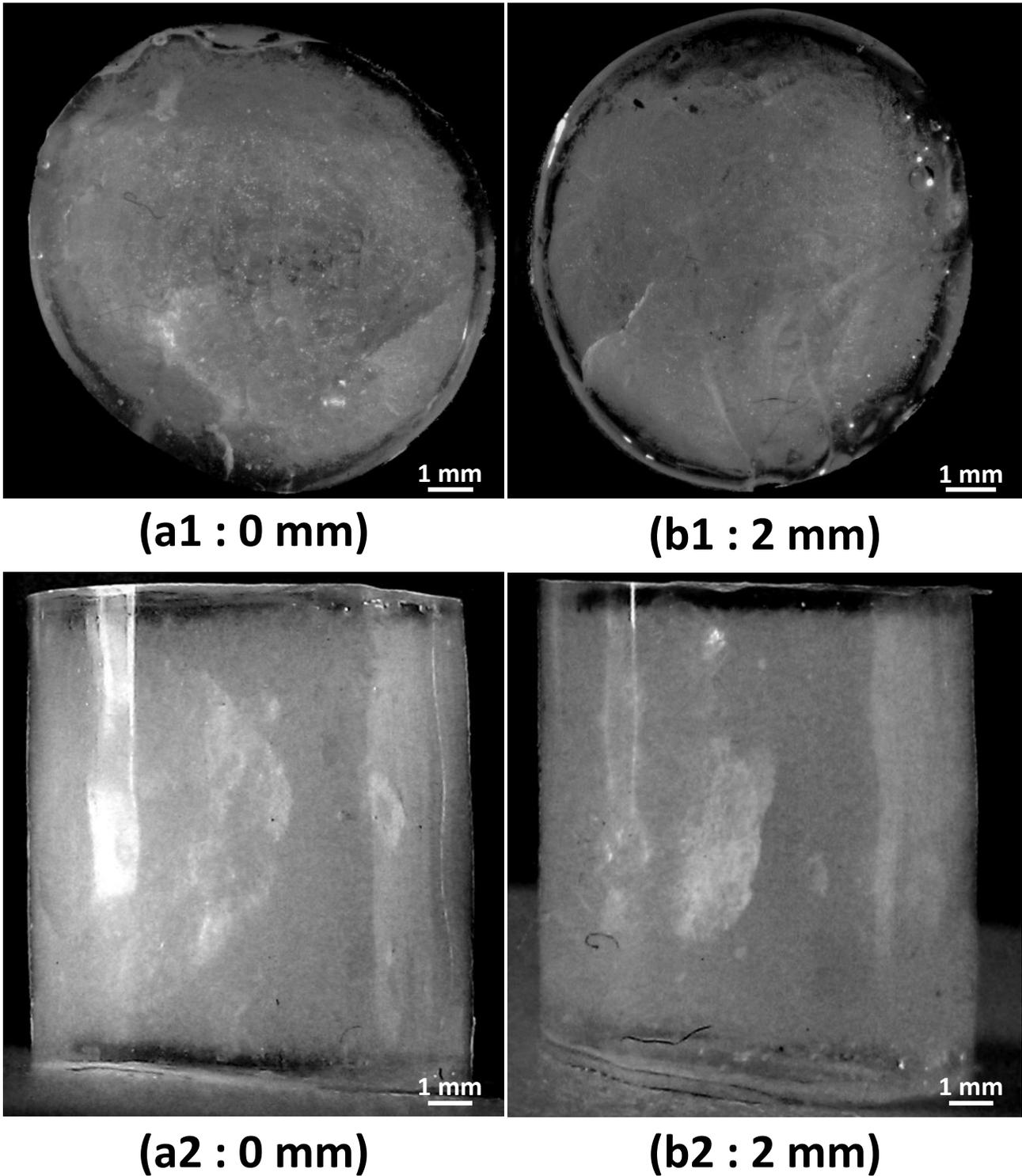


Figure 3.34 : endommagement dans des échantillons soumis à  $P_{sat} = 9$  MPa pendant 1 h avant décompression à  $V_d = 9$  MPa/min sous un écrasement de (a) 0 mm et (b) 2 mm.

Les photos prises plusieurs heures après la fin de décompression permettent de visualiser une couche en surface qui ne présente pas de cavité, ainsi qu'un endommagement au centre du cylindre (Figure 3.34). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par certains auteurs qui n'ont pas observé d'endommagement en surface d'échantillons cylindriques [60, 77, 80]. Dans leur cas,

ils ont en plus observé une absence de cavités au centre des échantillons liée à la diffusion du gaz qui n'est pas assez rapide pour atteindre le centre de l'échantillon. Dans notre cas, le fait d'avoir un endommagement dans tout le volume de l'échantillon, à l'exception d'une couche limite, signifie que le gaz a eu suffisamment le temps de se diffuser dans tout le cylindre. Cela va être vérifié par la suite. L'absence de cavité en zone proche paroi est expliquée par la possibilité de désorption des zones en contact avec l'extérieur avant le début de décompression, comme cela a été observé pour les essais présentés aux paragraphes précédents. Le tracé en Figure 3.35 du profil de concentration et de flux dans le matériau superposé à une vue en coupe de l'endommagement permet de mettre en lumière un lien entre la zone non endommagée et les grandeurs liées au gaz, tout comme cela a été fait au §3.1.4. La couche limite correspond à la zone où le gaz a eu le temps de se désorber avant l'apparition de l'endommagement.

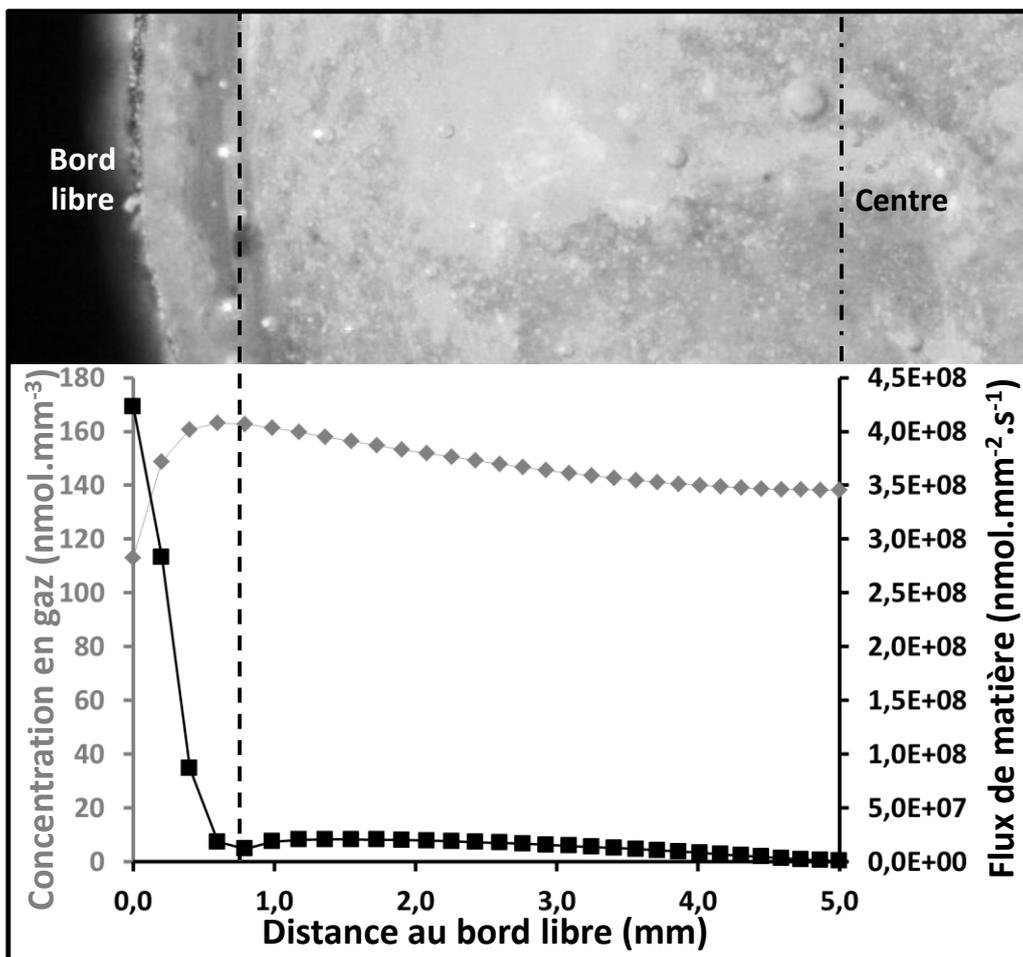


Figure 3.35 : profil de concentration et de flux à  $t_{cav}$  dans l'épaisseur d'un cylindre soumis à  $P_{sat} = 9$  MPa et  $V_d = 9$  MPa/min et non écrasé.

Comme cela a été fait lors de l'étude de l'influence de la vitesse de décompression et de la pression de saturation, il est possible de tracer cette épaisseur non endommagée en fonction de la contrainte hydrostatique imposée par le chargement mécanique de compression (Figure 3.36).

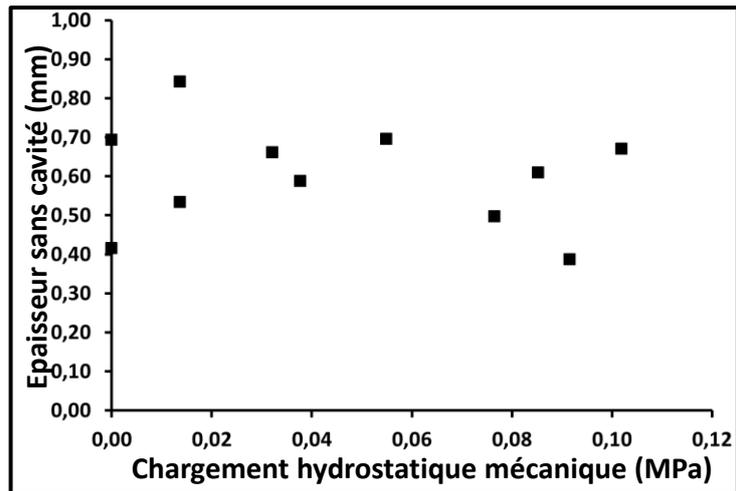


Figure 3.36 : épaisseur non endommagée pour différents chargements mécaniques superposés à un cycle en gaz avec  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

Contrairement à la Figure 3.14 et à la Figure 3.19, il n'est pas possible de dégager une tendance concernant l'épaisseur non endommagée et le chargement mécanique imposé. Une explication possible est la compétition de plusieurs phénomènes qui tendent à augmenter ou diminuer l'épaisseur de cette couche limite. Il est possible que le chargement mécanique superposé au cycle en gaz soit trop faible pour pouvoir mesurer une évolution de la couche limite. De plus, les essais sont avec des profils de concentration en gaz qui diffèrent d'un chargement mécanique à l'autre ce qui peut influencer sur l'épaisseur de la couche limite qui est liée à la quantité de gaz dans le matériau.

Un deuxième résultat, après l'effet du chargement mécanique sur la morphologie de l'endommagement, concerne le temps d'apparition des cavités qui est d'autant plus long que la compression mécanique est importante. Les résultats de la Figure 3.37 mettent en avant cette évolution avec le temps d'apparition des premières cavités tracé en fonction de la composante hydrostatique induite au centre des échantillons.

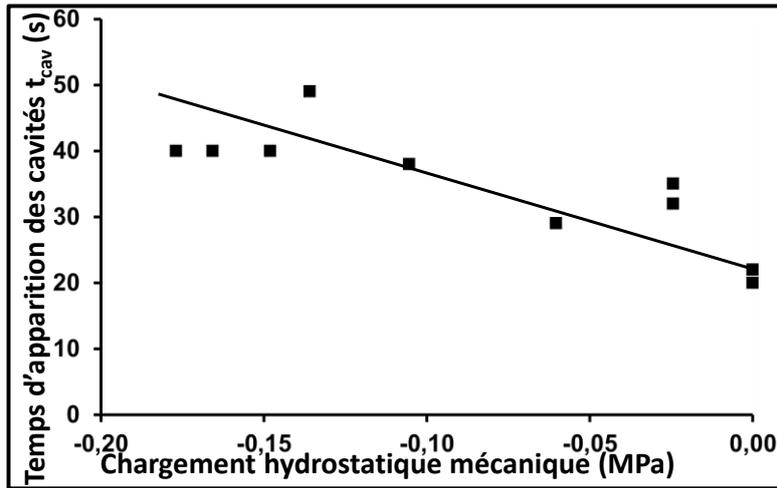


Figure 3.37 : influence d'une compression sur le temps d'apparition des cavités avec une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa et une décompression à  $V_d = 9$  MPa/min.

Il est possible d'interpoler linéairement la courbe obtenue mais avec une plus grande dispersion que pour les essais de traction. L'équation obtenue est la suivante :

$$t_{cav} = -105 \sigma_h + 26 \quad 3.3$$

Les points de la Figure 3.37 et la droite d'équation 3.3, ont été obtenus avec des niveaux de contrainte calculés en utilisant un comportement hyperélastique Néo-Hookéen identifié sur des essais en traction. Une étude plus approfondie de la réponse mécanique du matériau en compression et la modélisation de cette réponse avec une loi plus adaptée à la compression auraient permis d'obtenir des résultats numériques potentiellement différents, et une pente de la droite donnée en équation 3.3 différente.

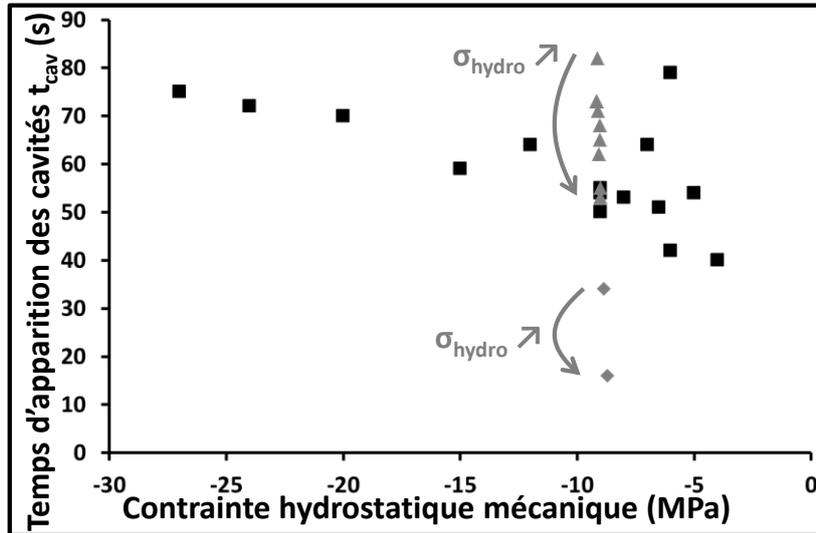
Il est intéressant de constater que l'évolution du temps d'apparition de l'endommagement  $t_{cav}$  diminue lorsque la contrainte hydrostatique augmente, que la contrainte hydrostatique superposée à la pression du gaz soit positive ou négative. De plus, cette diminution se fait dans les mêmes proportions avec une pente de respectivement  $-125$  s/MPa et  $-105$  s/MPa lors d'un ajout d'une composante hydrostatique positive et négative. Ainsi, une compression et une traction sur un échantillon ont le même effet sur le temps d'apparition de l'endommagement, ce qui n'était pas intuitif.

Pour comparer l'effet de l'ajout d'un chargement mécanique sur  $t_{cav}$  par rapport aux résultats sans chargement mécanique superposé, la Figure 3.38 donne  $t_{cav}$  en fonction de la contrainte hydrostatique au centre du matériau, issue à la fois du chargement purement mécanique et du gaz. Cette contrainte est calculée comme étant la différence entre la contrainte hydrostatique induite par le chargement mécanique superposé aux cycles en gaz et la pression de gaz  $P_{sat}$ .

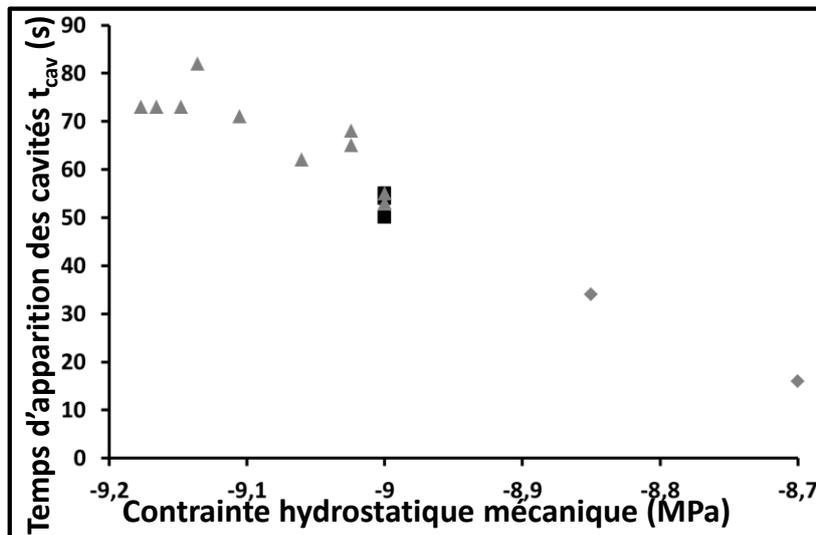
$$\sigma_h = -P_{sat} + \sigma_{h,meca} \quad 3.4$$

Une limite à cette comparaison est la différence de géométrie entre les échantillons comprimés ou étirés.

Pour pouvoir comparer l'effet d'une compression purement mécanique avec les autres résultats, les points obtenus sur les éprouvettes cylindriques sont translatés verticalement pour faire coïncider la valeur de  $t_{cav}$  obtenue sans chargement mécanique sur les éprouvettes cylindriques et sur les éprouvettes plates.



(a)



(b)

Figure 3.38 : temps d'apparition des cavités en fonction de la contrainte hydrostatique au centre de l'échantillon obtenus (carrés) sans chargement mécanique, (losanges) avec une dépression hydrostatique, et (triangles) avec une compression et un temps de cavitation corrigé pour avoir un temps identique pour les essais sans chargement : (a) visualisation de tous les essais et (b) zoom sur les essais avec une composante purement mécanique.

Cette dernière figure permet de souligner l'importance d'un chargement mécanique superposé sur le temps d'apparition des cavités. En effet, une variation faible de la contrainte hydrostatique entraîne une variation non négligeable du temps d'apparition des cavités en comparaison de l'effet de la pression due au gaz : une augmentation de 3 % seulement de la contrainte hydrostatique diminue  $t_{cav}$  de plus de 70 % alors qu'il faut une augmentation de la pression de saturation de 370 % pour avoir la même diminution de  $t_{cav}$ .

Une explication possible de cet effet est que des défauts préexistants, qui deviennent des cavités macroscopiques, sont refermés lorsqu'une compression est appliquée, et ont tendance à s'ouvrir lorsqu'une dépression est appliquée. Pour une compression mécanique, il faut alors une dépression de gaz plus importante pour entraîner la cavitation du matériau. Cela peut expliquer le sens d'évolution constaté, mais pas l'amplitude de l'effet. Une autre possibilité se situe dans une possible réorganisation des chaînes causée par le chargement mécanique. Cela peut potentiellement modifier la cinétique de diffusion du gaz dans le matériau.

Un troisième résultat des essais de compression concerne la concentration en gaz dans l'échantillon. La Figure 3.39 donne la concentration en gaz au centre des échantillons au début de décompression et à l'instant d'apparition des premières cavités. Il est tout d'abord intéressant de noter la diminution de la quantité de gaz dans l'échantillon au début de la décompression lorsque l'écrasement des échantillons augmente. Cela s'explique par l'augmentation des dimensions des cylindres avec l'écrasement qui augmente le temps nécessaire pour la diffusion de gaz au centre des éprouvettes. Cependant, comme l'indique la Figure 3.39, les échantillons sont au moins saturés à 65 % au début de décompression. Nous avons vu que dans ces conditions, le temps de maintien n'avait plus d'influence sur le temps d'apparition des cavités en décompression pure (§3.3).

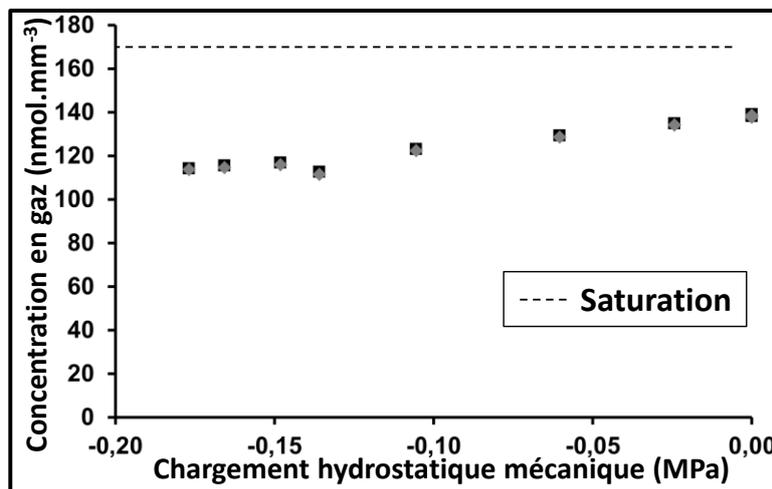


Figure 3.39 : concentration en gaz (losanges) au début de décompression et (carrés) à l'instant d'apparition des cavités avec une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa et une décompression à  $V_d = 9$  MPa/min.

Comme expliqué au paragraphe précédent, la Figure 3.39 permet aussi de constater l'augmentation de la concentration au centre des cylindres entre le début de décompression et  $t_{cav}$ . Ce phénomène est le même que celui visible sur la Figure 3.21b lorsque l'on fait varier le temps de maintien à la pression maximale.

## 5 Conclusions

Ce chapitre aura tout d'abord permis de confirmer des résultats connus, à savoir

1. la formation de cavités visibles à l'œil nu pendant ou après la fin de décompression ;
2. la possibilité d'éviter l'endommagement par cavitation avec une pression de saturation suffisamment faible.

Cependant, le niveau de pression critique au-delà duquel des cavités se forment n'est pas en accord avec la littérature. En effet, la possibilité de suivi spatial et temporel de l'endommagement pendant et après la décompression a permis d'étudier l'influence de la pression de saturation et de la vitesse de décompression sur le temps d'apparition des cavités qui n'est pas une constante : les cavités se forment plus tard lorsque la pression de saturation augmente ou lorsque la vitesse de décompression diminue. Cette information temporelle a été ensuite utilisée pour remonter au niveau de pression macroscopique de gaz dans l'enceinte lorsque l'endommagement débute. Cela a permis de montrer que les cavités n'apparaissent pas pour une pression de gaz ou une différence entre la pression dans l'enceinte et la pression à la cavitation constantes quelles que soient les conditions de décompression.

De plus, dans certains cas, les cavités apparaissent après la fin de décompression lorsqu'il n'y a plus d'évolution des paramètres macroscopiques autour de l'éprouvette. Il y a donc un effet cinétique évident, dans lequel la concentration en gaz joue un rôle prépondérant.

Ces résultats impliquent donc l'impossibilité de prédire la cavitation des élastomères avec un critère basé sur une pression ou dépression critique de gaz, comme cela a été fait auparavant en considérant que les critères de cavitation mis au point dans un cadre purement mécanique peuvent s'appliquer aux chargements en gaz, en considérant qu'une décompression de gaz a le même effet qu'une traction.

Le chargement mécanique que subit l'échantillon joue tout de même un rôle non négligeable dans la formation des cavités. En effet, des essais superposant au cycle en gaz une variation de la contrainte hydrostatique induite par un chargement purement mécanique ont été réalisés. Les résultats ont permis de mettre en évidence une forte dépendance du temps d'apparition des cavités au chargement mécanique, avec une sensibilité à ce chargement mécanique beaucoup plus forte que ce qui a pu être observé lorsque l'on fait varier le niveau de pression de saturation en gaz. De plus, les essais ont montré une augmentation de l'instant de cavitation avec l'augmentation de la compression mécanique, ce résultat allant dans le même sens que l'effet de la pression de saturation. Du point de vue applicatif, l'étude d'un chargement mécanique

superposé est important puisque de nombreuses pièces industrielles telles que les systèmes de joints sont à la fois en contact avec un gaz sous pression et sollicités mécaniquement.

Les essais ont mis en lumière l'impossibilité de prévoir la cavitation avec un critère purement mécanique, la diffusion de gaz jouant un rôle non négligeable dans la formation de cavités. Cet effet du gaz a été étudié en faisant varier la vitesse de décompression après une saturation à pression de gaz constante. Ce paramètre, peu étudié précédemment, influe sur la vitesse d'évolution du chargement mécanique mais aussi sur la vitesse de désorption du gaz. Il permet, au même titre que la pression de saturation, d'éviter l'endommagement des élastomères s'il est suffisamment faible. Cependant, un critère en concentration en gaz au centre de l'échantillon n'est pas possible car le calcul de la concentration en gaz à l'apparition des cavités a mis en avant la faible désorption des échantillons dans la majorité des cas lors de l'endommagement ainsi qu'une quantité de gaz différente à la cavitation en fonction des situations. Des essais réalisés avec une pression maximale de gaz imposée pendant une durée variable ont permis d'avoir un cycle mécanique identique avec des échantillons plus ou moins saturés. Le début de la cavitation est plus tardif lorsque l'échantillon est saturé à moins de 60 %, et aucune différence pour une saturation plus importante. Ces résultats confirment le rôle de la concentration en gaz et l'impossibilité d'écrire un critère uniquement basé sur cette grandeur.

Pour conclure, la cavitation des élastomères sous chargement gazeux est un phénomène complexe lié à la présence d'un chargement mécanique, de gaz dans le matériau, et il ne peut être étudié sans contrôler à la fois le niveau de pression de saturation, la vitesse de décompression, la quantité de gaz présente dans le matériau avant décompression, ainsi que le chargement mécanique que subit l'éprouvette. Il ne peut donc être compris sans prendre en compte l'aspect temporel du chargement et en raisonnant uniquement avec les grandeurs macroscopiques au point matériel. Le chapitre qui suit va donc chercher à comprendre les interactions à l'échelle du défaut avec un modèle prenant en compte une modélisation réaliste d'éprouvette soumise à un chargement mécanique et gazeux réel. La reproduction des essais expérimentaux va permettre d'étudier la possibilité d'apparition de cavités visibles à l'œil nu à partir de cavités pré existantes et les capacités du modèle à prévoir temporellement la cavitation sous des chargements complexes.



## **CHAPITRE 4**

# **Vers un critère de cavitation en décompression : modélisation diffusio- mécanique de la croissance d'une cavité**

### Introduction

Le chapitre précédent a permis de tester les conditions d'apparition de l'endommagement dans un élastomère en faisant varier à la fois les paramètres du cycle de gaz (pression de saturation, vitesse de décompression, temps de maintien...) et le chargement mécanique que subit l'échantillon. Tous ces essais ont mis en évidence le rôle prépondérant du niveau de contraintes dans l'échantillon qui joue un rôle capital dans la cavitation sous un chargement purement mécanique. Ils ont aussi mis en lumière le rôle tout aussi prépondérant de la présence de gaz dans le matériau. La diffusion de gaz est la seconde composante importante du problème. Les essais ont permis de mettre en évidence une zone non endommagée en proche surface des échantillons pour laquelle le flux de l'espèce dissoute a permis d'éviter la cavitation. L'épaisseur de cette zone varie en fonction des conditions de chargement, laissant présager de la possibilité dans certains cas d'éviter la cavitation avec une géométrie d'éprouvette adaptée. Le niveau de contraintes associé au champ de concentration de gaz dissout dans les échantillons sont les paramètres clés pour la compréhension de l'endommagement par cavitation induite par le gaz. Pris isolément, ces deux paramètres ne peuvent caractériser le phénomène à eux seuls à l'échelle macroscopique, et élaborer des critères sur ces deux grandeurs isolées est très limitatif.

La série d'essais a aussi permis de mettre en lumière l'aspect temporel du phénomène qui ne se produit pas toujours au même instant. Le temps d'apparition des cavités dépend des conditions de chargement, et des caractéristiques de diffusion. Cela confirme cette nécessité d'aborder le problème en associant mécanique et diffusion.

Comme précisé dans le chapitre bibliographique, très peu d'études ont visé à prédire la cavitation induite par un chargement en gaz, à fortiori dans toute la complexité récapitulée ci-dessus. Deux études se distinguent. Yamabe et al. supposent une cavité préexistante représentant un cluster de molécules d'hydrogènes qui se forment dans le matériau au début de la décompression [1, 60]. Cette approche a permis de calculer une pression critique de gaz qui conduit à la cavitation en supposant que le matériau est encore saturé lorsque la cavitation s'amorce. La solution proposée ne tient donc pas compte de l'aspect temporel du problème. Dans les années 70, Stewart [73] proposa un modèle de sphère creuse soumise à une pression de gaz en tenant compte de la diffusion de gaz à l'interface cavité/élastomère et en supposant que l'entité diffusante se trouve à l'état gazeux dans la cavité. La solution proposée tient compte de la diffusion de gaz mais fait une hypothèse sur l'instant de cavitation pour en déduire une loi d'évolution de la taille de la cavité. Ces approches ne permettent donc pas de prédire à la fois spatialement et temporellement la formation de cavités macroscopiques sous chargements complexes, comme par exemple lors d'une saturation partielle de l'échantillon.

L'étude développée dans ce chapitre vise d'une part à mieux comprendre le rôle de la mécanique et des échanges gazeux à l'échelle locale d'une cavité et, d'autre part, à prédire la cavitation, à la fois temporellement et spatialement dans des cadres précis, en se focalisant sur ses premiers stades. En effet, le modèle mis en place décrit temporellement la réponse d'une unique cavité

sphérique micrométrique, située à distance choisie du bord libre d'un échantillon macroscopique, et subissant un cycle complet en gaz à différents niveaux et temps de saturation pour différentes vitesses de décompression. Cette cavité représente la cavité primaire qui va se former expérimentalement et entraîner ensuite un endommagement dans tout ou partie de l'échantillon ou la pièce. La résolution du problème diffuso-mécanique a pour objectif la compréhension des échanges gazeux entre la cavité et le matériau pendant un cycle de chargement ainsi que des mécanismes entraînant l'apparition d'une cavité macroscopique à partir d'un défaut préexistant, l'objectif final étant de comprendre le rôle du chargement mécanique et de la présence de gaz sur la cavitation. Le deuxième objectif est de tester le modèle pour voir s'il est capable de prédire les temps d'apparition des cavités obtenus expérimentalement sur un ensemble d'essais, ainsi que les épaisseurs non endommagées.

La première partie du chapitre est consacrée à la présentation du modèle. Ensuite, ce modèle sera appliqué à un cycle complet de saturation et décompression pour étudier l'évolution temporelle d'une cavité et comprendre les mécanismes qui conduisent à la cavitation. Les capacités du modèle à prédire la cavitation dans les différentes situations expérimentales seront ensuite évaluées. La taille de cavités initiales susceptibles de devenir des bulles visibles à l'œil nu sera également discutée.

## 1 Modélisation diffuso-mécanique couplée d'une cavité

### 1.1 Description générale du modèle

Le modèle vise à étudier la réponse d'une cavité sphérique préexistante au cœur d'un échantillon macroscopique et soumise à un chargement complexe.

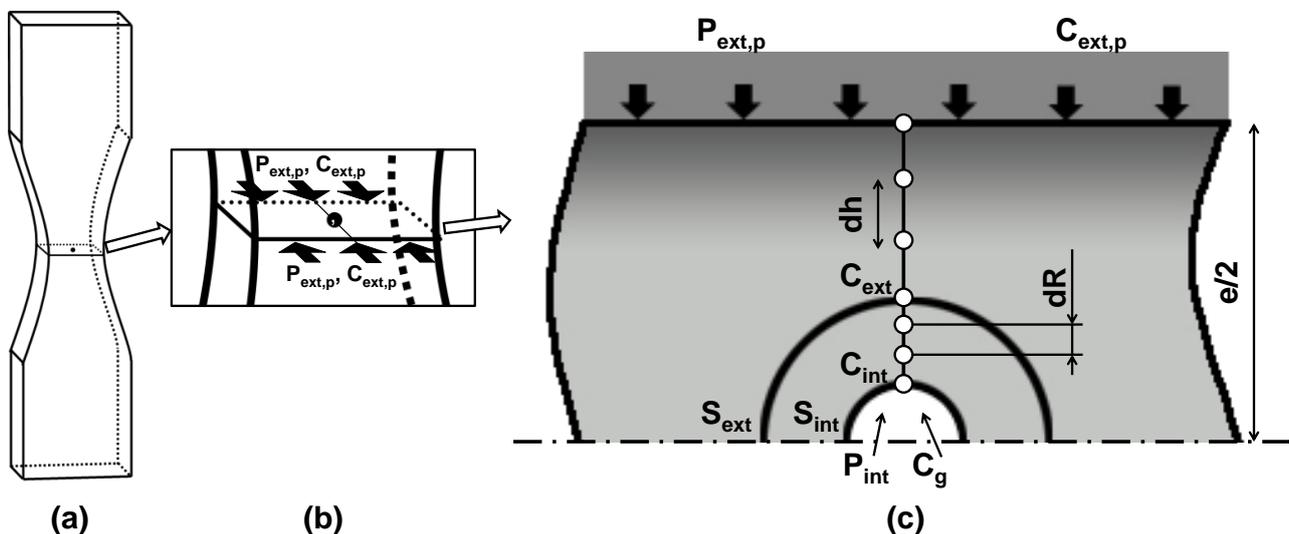


Figure 4.1 : représentation multi-échelle du problème : (a) échantillon macroscopique soumis à une concentration et pression mécanique en gaz sur ses surfaces externes et (b) sphère creuse au centre de cet échantillon avec (c) détails de notations.

Le modèle est un système de sphère creuse, c'est-à-dire composé d'une cavité sphérique placée au centre d'une sphère d'élastomère. L'échantillon est assimilé à une section bidimensionnelle à dimensions longitudinales infinies, hyperélastique et dans laquelle est placée la sphère creuse. Les dimensions de ce corps bidimensionnel (section) correspondent à l'épaisseur de l'échantillon et à la largeur de la zone utile. Comme cette dernière est cinq fois plus grande que l'épaisseur, il est raisonnable au centre de faire une hypothèse de flux unidirectionnel. Une loi Néo-Hookéenne incompressible avec un module de cisaillement de  $\mu = 0.4$  MPa (correspondant à un module d'Young de 1,2 MPa) est utilisé pour modéliser le comportement du polyvinyltrimetoxysilane. Cette valeur provient des essais de traction et de DMA présentés au chapitre 2. L'utilisation d'un modèle hyperélastique permet d'avoir une solution analytique pour le calcul de la condition à la limite de la sphère creuse calculée à partir des conditions extérieures imposées. De même, cette hypothèse permet d'avoir une solution analytique concernant le calcul de l'équilibre mécanique du système à chaque instant.

Les équations diffuso-mécaniques régissant le problème de la sphère creuse ont été implémentées dans Matlab®.

La sphère creuse est placée au centre de l'éprouvette d'épaisseur constante et donc au centre de la section bidimensionnelle (Figure 4.1). Cela permet de travailler avec une cavité soumise à des conditions réelles, et à un champ de concentration en gaz calculée à partir de la diffusion dans l'échantillon simplifié. La cavité est placée au centre de la section 2D centrale car elle sera plus facilement sujette à un endommagement qu'une cavité en proche paroi où la désorption du gaz est plus rapide et débute plus tôt. Cela permet aussi d'avoir un modèle symétrique par rapport à la géométrie de la plaque, simplifiant ainsi les équations.

Les simulations visent à reproduire les conditions d'essais expérimentales. Les décompressions imposées ont une vitesse  $V_d$  inférieure ou égale à 90 MPa/min et avec une pression de saturation inférieure ou égale à 27 MPa avec des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur. La majorité des calculs est effectuée dans des conditions extrêmes de pression et vitesse de décompression sur une éprouvette de  $e = 2$  mm d'épaisseur. Par défaut, le temps de saturation imposé est de 1 h, sauf si ce paramètre est celui étudié, et la vitesse de mise en pression est de  $V_m = 1$  MPa/min.

L'approche, basée sur la croissance d'une cavité, requiert le choix d'une taille initiale de défaut. Les cavités initiales traitées ont un rayon  $R_{int}$  compris entre 50 et 500 nm. ces valeurs sont en accord avec les travaux précédents de Gent et al. (avec des diamètres entre 0,001 et 0,1  $\mu\text{m}$ ) [34], Dollhofer et al. (entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ ) [32] et Yamabe et al. (avec des défauts avant mise sous pression de 14  $\mu\text{m}$ ) [60]. Ces valeurs de la littérature sont tout aussi arbitraires que dans notre cas.

La cavité est entourée par la coque de la sphère creuse qui est dans le même matériau que les échantillons expérimentaux. Cette sphère creuse a un rayon externe  $R_{ext}$  1000 fois supérieur au rayon de la cavité elle-même. Ce rapport a été déterminé de façon à ce que ce paramètre n'ait pas d'influence sur la réponse de la cavité. Cela signifie que la réponse diffuso-mécanique de la cavité

ne « voit » pas la frontière de la sphère creuse : des calculs identiques effectués avec une valeur de  $R_{\text{ext}}$  plus grande ont donné des résultats identiques.

La croissance de la cavité a donc été traitée à l'échelle de la sphère creuse. Cependant, et c'est un des intérêts du modèle mis en place, les conditions aux limites mécanique et de diffusion à la frontière de cette sphère ont été calculées à partir de l'échelle macroscopique de la section 2D. La pression  $P_{\text{ext},p}$  ainsi que la concentration en gaz  $C_{\text{ext},p}$  imposées sur la surface externe de la plaque sont reliées par la loi de Henry (Equation 1.27). Expérimentalement, la pression autour des échantillons est régulée et le chargement imposé pour les calculs se décompose en une saturation suivie d'une décompression (Figure 3.1). Numériquement, l'histoire de pression imposée est la même que celle de l'expérience mais idéalisée. Les vitesses de montée en pression et de décompression ainsi que les maintiens sont des rampes ou des paliers parfaits, valant les valeurs moyennes expérimentales. Le chargement  $C_{\text{ext},p}$  imposé est déduit de  $P_{\text{ext},p}$  à l'aide de la loi de Henry.

A l'échelle de la sphère creuse, l'équilibre mécanique est déterminé par le calcul du minimum d'énergie potentielle du système en tenant compte de la pression mécanique dans la cavité ainsi qu'à l'extérieur de la sphère, ainsi que de la tension de surface à l'interface entre la cavité et le matériau. Le problème mécanique est donc résolu sans prendre en compte une dilatation du matériau induite par la présence de gaz dans le matériau. Cette hypothèse forte est justifiée par les très faibles valeurs de dilatation induites par l'hydrogène dans le matériau étudié ( $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ) et par la diminution de façon non négligeable des temps de calcul.

Concernant le problème de diffusion de gaz, la cavité est supposée vide initialement. Une alternative aurait été de considérer une cavité contenant de l'air au départ. Le cycle en gaz aurait été identique mais la cavité aurait contenu un mélange d'air et de gaz.

La diffusion de gaz est tout d'abord calculée à l'échelle macroscopique à travers la section 2D centrale, avec un calcul uniquement unidimensionnel en coordonnées cartésiennes du fait des dimensions de la section (épaisseur faible devant la largeur). A partir de ce profil déterminé en considérant une plaque parfaite sans cavité, l'évolution temporelle de la concentration en gaz à la profondeur correspondant à la position du rayon extérieur de la cavité est déterminée. Cela permet d'avoir une influence de l'épaisseur de la plaque. A partir des valeurs récupérées et imposées en  $R_{\text{ext}}$ , la diffusion de gaz est calculée dans la sphère avec un calcul unidimensionnel comme dans la plaque, mais en coordonnées sphériques.

Le couplage entre la mécanique et la diffusion de gaz est donc faible.

## 1.2 Etapes du calcul

La Figure 4.2 résume l'algorithme général de résolution du problème diffuso-mécanique à chaque incrément temporel  $dt$ . Les étapes successives sont ensuite présentées de façon plus précise dans les paragraphes suivants.

La première étape est à l'échelle de la section : la concentration  $C_{\text{ext},p}$  et la pression de gaz  $P_{\text{ext},p}$  à la surface de l'éprouvette sont actualisées, permettant ainsi de modifier les conditions aux limites ( $P_{\text{ext}}, C_{\text{ext}}$ ) à la surface externe  $S_{\text{ext}}$  de la sphère creuse, comme expliqué au §1.3.

L'étape suivante est dédiée au problème de la sphère creuse en lui-même. Les équations relatives au problème mécanique et de diffusion de gaz sont résolues avec les données de la sphère creuse calculées au pas de temps précédent, à l'exception de la pression mécanique  $P_{\text{int}}$  dans la cavité qui est actualisée à la fin de la résolution du problème mécanique avant de traiter la diffusion. Concrètement, l'équilibre mécanique est calculé en premier (Equations 4.4 à 4.15). Le problème de diffusion est résolu ensuite (§1.4.2), en calculant le profil de concentration dans la sphère creuse, puis le flux de matière à travers l'interface entre la cavité et le matériau, et enfin en mettant à jour la concentration en gaz dans la cavité à partir de la nouvelle quantité de gaz à l'intérieur de celle-ci.

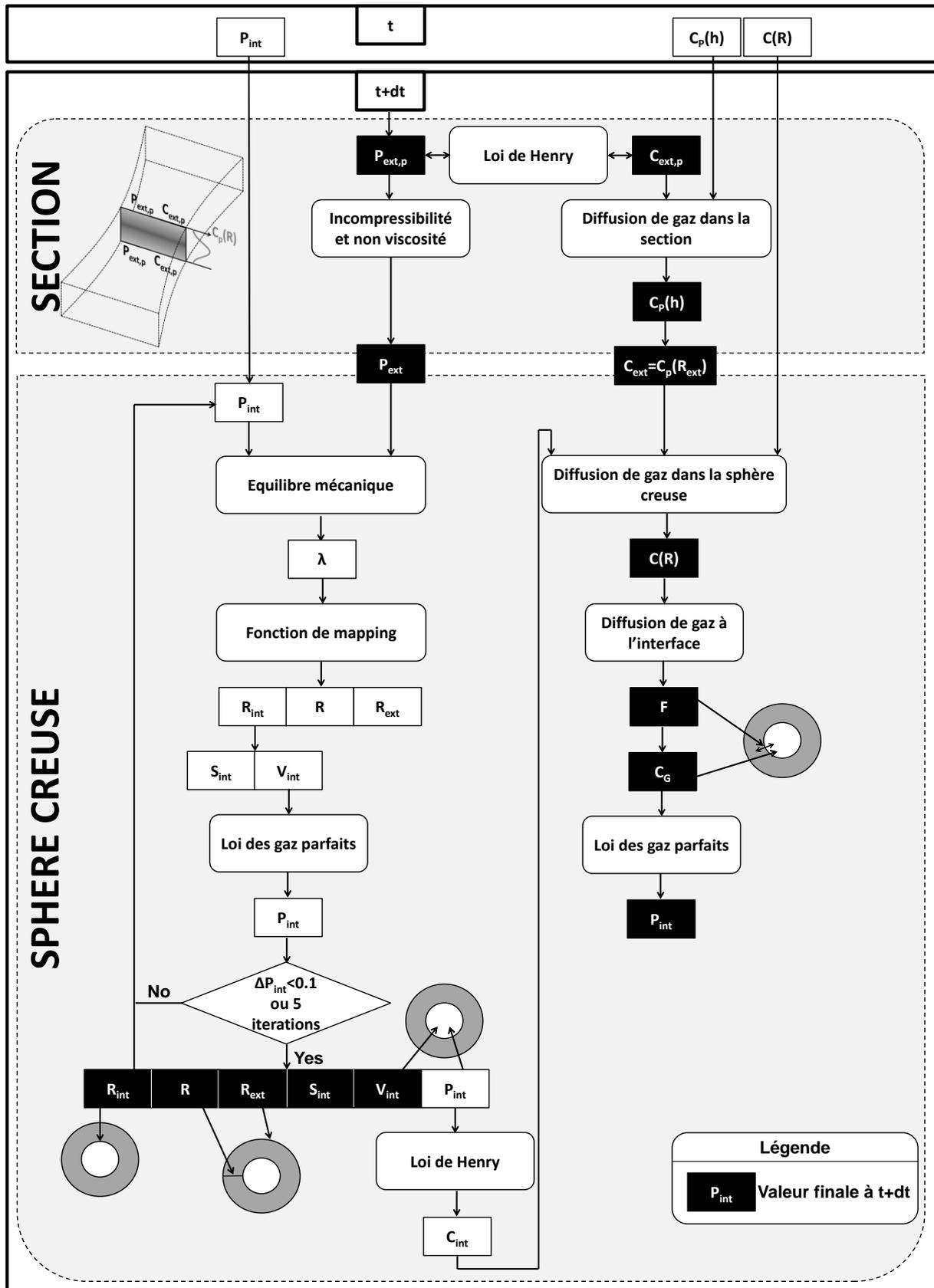


Figure 4.2 : schéma global de l'algorithme de résolution du problème diffuso-mécanique à chaque pas de temps.

### 1.3 Conditions aux limites du problème de sphère creuse

Sachant que l'élastomère est supposé hyperélastique incompressible et que les échantillons sont homogènes avec une géométrie simple, la pression mécanique appliquée sur la surface de l'échantillon est instantanément transmise au niveau de la surface externe de la sphère creuse  $S_{ext}$  (Equation 4.1).

$$P_{ext} = P_{ext,P} \quad 4.1$$

La concentration en gaz sur la surface externe de la sphère creuse  $S_{ext}$  est extraite du profil de concentration en gaz calculé à l'aide du modèle de diffusion unidimensionnel sur la section de l'échantillon, en récupérant la valeur calculée à l'abscisse correspondant à la position de la sphère creuse dans la section. Cela permet d'imposer une concentration en gaz constante autour de la sphère qui tient compte de la position de celle-ci dans la section. Ce choix critiquable d'imposer une valeur constante sur  $S_{ext}$  permet d'avoir une diffusion unidimensionnelle en coordonnées sphériques dans la sphère, simplifiant ainsi les calculs. L'hypothèse sous-jacente est que l'on néglige le gradient à l'échelle de l'environnement proche de la sphère creuse.

Le profil de concentration dans la plaque  $C_p(h)$  est obtenu à partir du calcul en différents points  $h$  équidistants de  $dh$ , placés dans l'épaisseur de la section (Figure 4.1). Une méthode des différences finies centrale explicite d'ordre 2 est implémentée pour calculer la concentration en chaque point à chaque instant. Elle est valable pour une diffusion unidimensionnelle en coordonnées cartésiennes dans une section plane rectangulaire avec une dimension petite devant l'autre.

$$C_p(h, t + dt) = C_p(h, t) + \frac{C_p(h-1, t) - 2C_p(h, t) + C_p(h+1, t)}{dh^2} Ddt \quad 4.2$$

Avec  $D$  coefficient de diffusion du gaz dans l'élastomère.

De ce profil de concentration est donc déduite la condition aux limites de la sphère creuse concernant la concentration en gaz :

$$C_{ext} = C_p\left(\frac{e}{2} - R_{ext}\right) \quad 4.3$$

avec  $e$  épaisseur de la plaque et  $R_{ext}$  rayon extérieur de la sphère creuse.

$dh$  a été choisi pour pouvoir calculer  $C_p$  en  $e/2 - R_{ext}$  et pour avoir une précision suffisante sur le profil de concentration dans la plaque. Sachant que l'incrément temporel  $dt$  à chaque pas de calcul est petit, à savoir compris entre  $1.10^{-5}$  s et  $5.10^{-3}$  s, comparé à une saturation de plaque de 2 mm d'épaisseur en 20 min environ, la concentration en gaz dans la plaque évolue suffisamment lentement pour ne pas nécessiter une discrétisation très fine pour obtenir une bonne précision de calcul. Les plaques de 2 mm d'épaisseur ont par exemple été discrétisées en 24 intervalles,  $dh$  valant alors 83  $\mu\text{m}$ .

## 1.4 Résolution du problème de sphère creuse

### 1.4.1 Equilibre mécanique de la sphère creuse

#### 1.4.1.1 Calcul des dimensions de la sphère creuse

L'équilibre mécanique de la sphère creuse est résolu en premier. Les conditions aux limites du problème sont la pression à l'intérieur de la cavité  $P_{int}$  calculée au pas de temps précédent, et la pression à l'extérieur de la sphère creuse  $P_{ext}$  imposée par l'équation 4.1 et provenant de l'équilibre macroscopique. Ce calcul permet d'obtenir les nouvelles dimensions de la sphère creuse  $R_{int}$  et  $R_{ext}$  ainsi que la pression de gaz dans la cavité  $P_{int}$  actualisée, en tenant compte de la variation de volume de celle-ci, mais sans considérer, dans un premier temps, d'échange de matière. La pression de gaz dans la cavité  $P_{int}$  sera ensuite réactualisée après calcul de la diffusion de gaz dans le système considéré.

Les équations d'équilibre de la cavité dans une sphère constituée d'un matériau Néo-Hookéen et prenant en compte la tension de surface sont adaptées de l'article de Dollhofer et al. [32]. Cet article présente des résultats dans un cadre de travail différent, à savoir pour une cavité vide (sans effort imposé en  $S_{int}$ ), et en traction à la surface  $S_{ext}$  et non en compression comme dans le cas précédent.

Tout d'abord, l'incompressibilité entraîne la conservation du volume de matière de la sphère creuse, et donc une relation simple entre les rayons initiaux et à chaque instant  $t$  :

$$R(0)^3 - R_{int}(0)^3 = R(t)^3 - R_{int}(t)^3 \quad 4.4$$

L'équation 4.4 est valable pour tout point distant de  $R$  du centre de la sphère. A partir de cette équation et pour chaque instant,  $R(t)$  peut être isolé, conduisant à l'équation 4.5.

$$R(t) = (R(0)^3 - R_{int}(0)^3 + R_{int}(t)^3)^{1/3} \quad 4.5$$

Par ailleurs, l'incompressibilité induit une relation supplémentaire entre les allongements  $\lambda_r$ ,  $\lambda_\theta$ ,  $\lambda_\phi$  suivant les 3 directions principales dans le repère sphérique lié à la sphère (Equation 4.6) :

$$\lambda_r \lambda_\theta \lambda_\phi = 1 \quad 4.6$$

Les allongements s'expriment comme suit (Equations 4.7 et 4.8) :

$$\lambda_r = \frac{dR(t)}{dR(0)} \quad 4.7$$

$$\lambda_\theta = \lambda_\phi = \frac{R(t)}{R(0)} = \lambda(R(t)) = \lambda \quad 4.8$$

Il est possible de déterminer l'énergie potentielle  $\Pi$  du système (équations 4.9 à 4.14) en prenant en compte le travail de la pression extérieure  $W_{p_{ext}}$ , de la pression intérieure  $W_{p_{int}}$ , l'énergie de déformation  $U$ , et l'énergie de tension de surface  $U_\gamma$ .

$$\Pi = U + U_\gamma - W_{P_{ext}} - W_{P_{int}} \quad 4.9$$

- L'énergie de déformation s'écrit :

$$U(t) = \iiint_{\text{Volume}}^{\text{Hollow sphere}} \frac{\mu}{2} \left[ 2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^4} - 3 \right] dV \quad 4.10$$

où  $\mu$  est le module de cisaillement, ce qui donne en utilisant les équations 4.5 et 4.8 :

$$U(t) = \frac{2\pi E}{3} \times \int_{R_{int}}^{R_{ext}} \left[ 2 \left( 1 + R_{int}^3 \left\{ \left( \frac{\lambda}{R} \right)^3 - \left( \frac{1}{R} \right)^3 \right\} \right)^{2/3} + \left( 1 + R_{int}^3 \left\{ \left( \frac{\lambda}{R} \right)^3 - \left( \frac{1}{R} \right)^3 \right\} \right)^{-4/3} - 3 \right] R^2 dR \quad 4.11$$

L'intégrale est calculée ici en discrétisant en 1000 intervalles le domaine  $[R_{int}; R_{ext}]$  puis en linéarisant chaque intervalle pour pouvoir calculer l'aire sous la courbe. Ce degré de discrétisation permet d'obtenir une erreur inférieure à 5 % par rapport à une discrétisation avec  $10^5$  intervalles, tout en ayant un temps de calcul acceptable, la finesse de la discrétisation étant directement reliée au temps de calcul de l'intégrale.

L'énergie de tension de surface s'écrit :

$$U_\gamma(t) = 4\pi\gamma R_{int}(t)^2 = 4\pi\gamma(R_{int}\lambda)^2 \quad 4.12$$

Le travail des pressions extérieure et intérieure s'écrit successivement :

$$\begin{aligned} W_{P_{ext}} &= -P_{ext} S_{ext} [R_{ext}(t) - R_{ext}(0)] \\ &= 4\pi P_{ext} R_{ext}^3 \left[ 1 - \left\{ 1 + \left( \frac{R_{int}}{R_{ext}} \right)^3 (\lambda^3 - 1) \right\}^3 \right] \end{aligned} \quad 4.13$$

$$W_{P_{int}} = P_{int} S_{int} [R_{int}(t) - R_{int}(0)] = 4\pi P_{int} R_{int}^3 (\lambda - 1) \quad 4.14$$

Pour une sphère creuse donnée ( $R_{ext}$ ,  $R_{int}$ ), un matériau fixé (i.e. pour un module de cisaillement  $\mu$  et une tension de surface  $\gamma$  fixés), et pour un couple de pressions ( $P_{ext}/P_{int}$ ), l'équilibre mécanique correspond à l'allongement  $\lambda_{eq}$  pour lequel l'énergie potentielle du système passe par un extremum (Equation 4.15).

$$\frac{d\Pi}{d\lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_{eq}} = 0 \quad 4.15$$

La détermination du ou des extrema est réalisée en calculant l'énergie potentielle du système pour 1000 valeurs de  $\lambda$  prises entre 0,2 et 10, puis en recherchant les extrema. Pour chaque extremum trouvé, La solution est ensuite affinée par dichotomie, avec un maximum de 50 itérations. Chaque extremum étant situé entre les deux valeurs entourant l'extremum identifié

(intervalle 1 sur la Figure 4.3), les deux valeurs d'énergies situées entre les trois valeurs de l'intervalle sont calculées (croix bleues sur la Figure 4.3). Le nouvel extremum parmi les cinq valeurs est ensuite déterminé (flèche noire) et le processus est itéré pour diviser par deux à chaque itération la zone dans laquelle se trouve l'extremum.

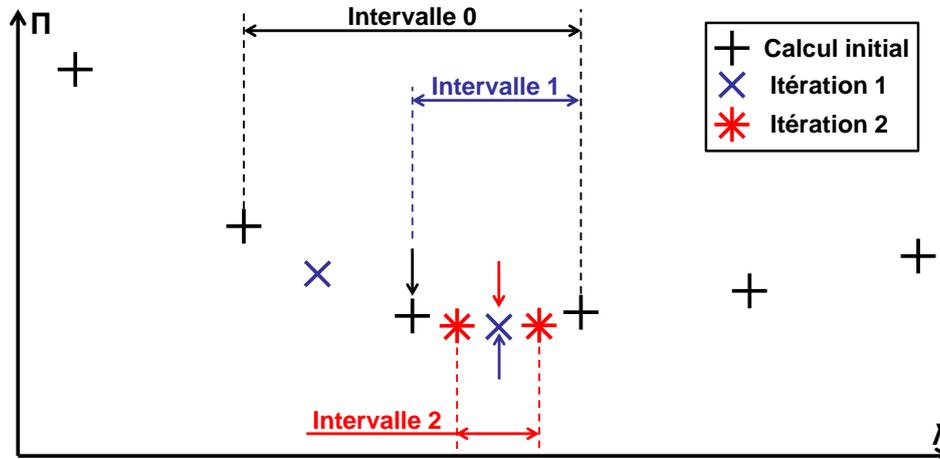


Figure 4.3 : calcul de l'énergie potentielle d'un système de sphère creuse avec une discrétisation en  $\lambda$  grossière avant de chercher un extremum précisément par dichotomie autour de l'intervalle identifié.

La solution obtenue est indépendante de la concentration en gaz dans le système. Il est donc possible, en fixant les dimensions initiales de la sphère creuse, de réaliser un mapping des solutions pour différentes valeurs de pressions  $P_{ext}$  et  $P_{int}$ , pour ensuite extrapoler à chaque instant de calcul la solution la plus proche des 4 solutions pré-calculées (Figure 4.4). L'objectif est ici d'améliorer l'efficacité de l'algorithme afin de minimiser les temps de calcul. L'interpolation est réalisée comme suit :

$$\lambda = xy\lambda_A + x(1-y)\lambda_B + (1-x)y\lambda_C + (1-x)(1-y)\lambda_D \quad 4.16$$

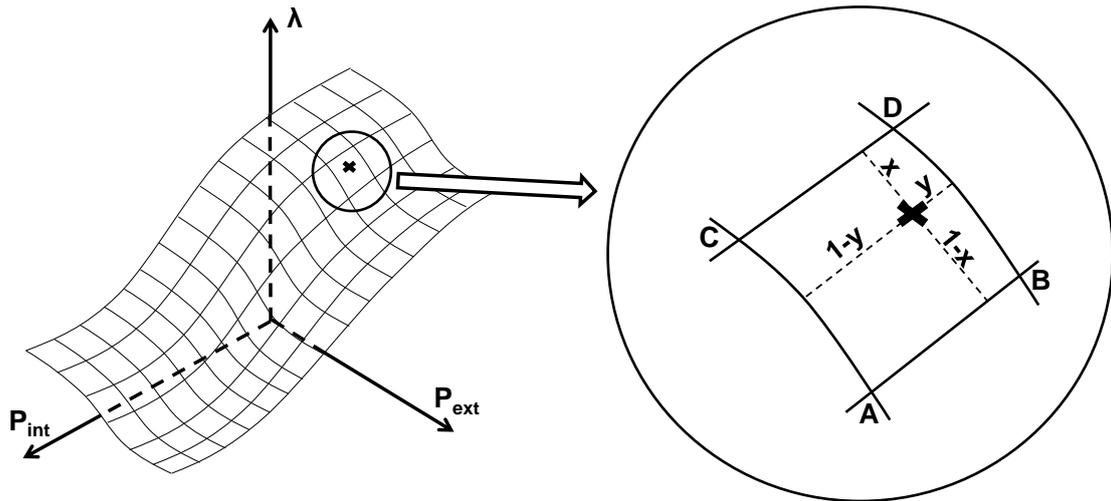


Figure 4.4 : schéma de principe de la courbe donnant l'allongement du rayon intérieur de la cavité en fonction de  $P_{ext}$  et de  $P_{int}$  et zoom sur un point pour lequel l'allongement est interpolé à partir des 4 solutions les plus proches.

Il y a donc deux possibilités de calcul des dimensions de la cavité : soit l'équilibre mécanique est calculé à chaque instant en résolvant l'équation 4.15, soit un mapping est réalisé pour ensuite interpoler la solution pour chaque couple  $(P_{int}, P_{ext})$ .

Plus précisément, la seconde solution a l'avantage de diminuer le temps de calcul d'un facteur 30, sachant que pour calculer la solution numérique approchée sans utiliser de mapping pour un système donné  $(\mu, \gamma, R_{ext}, R_{int}, P_{ext}, P_{int})$  il est nécessaire de calculer les énergies et travaux des efforts (Equations 4.11 à 4.14) pour ensuite déterminer les extrema locaux de la courbe de l'énergie potentielle obtenue (Equation 4.15). En revanche, avec la seconde solution, il est uniquement nécessaire, pour chaque pas de temps de calcul, de déterminer la solution à partir d'un ensemble de 40000 solutions obtenues avec 200 valeurs de  $P_{ext}$  et de  $P_{int}$  régulièrement espacées entre -0,5 MPa et 10 MPa pour les calculs inférieurs à 10 MPa de saturation. Le calcul de valeurs plus grandes que le domaine d'étude permet de s'affranchir des problèmes d'arrondis. Seules 40000 valeurs exactes sont donc calculées au préalable, et peuvent être réutilisées pour des calculs à plus faibles pressions de saturation ou vitesses de décompression différentes.

Un inconvénient de cette méthode est cependant la moins grande précision des résultats. Toutefois, elle est acceptable, puisque l'on obtient au maximum une erreur de 0,4 % par rapport à la solution obtenue par un calcul avec la méthode directe.

Un autre avantage de cette méthode est qu'elle permet d'avoir une convergence plus stable de l'algorithme d'évolution temporelle des dimensions de la cavité. En effet, avec la méthode de calcul direct, il n'est pas toujours possible d'obtenir un profil d'évolution de la taille de la cavité continu : si, pour deux pas de temps consécutifs, les pressions  $P_{ext}$  et  $P_{int}$  ne varient pas assez, le calcul de l'énergie potentielle du système aux valeurs de  $\lambda$  traitées conduira à trouver chaque extremum dans le même intervalle final qu'au pas de temps précédent. L'utilisation d'une plus grande discrétisation des allongements ne peut pas remédier à ce problème, car la précision du

calcul implique un intervalle minimal entre deux valeurs de  $\lambda$  pour avoir une valeur d'énergie potentielle différente. L'application de la méthode directe de calcul entraîne donc une évolution par paliers de la taille de cavité (Figure 4.5).

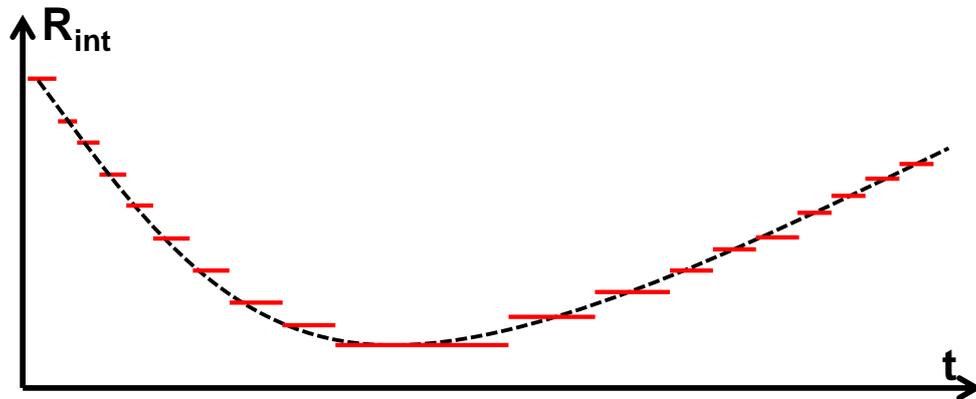


Figure 4.5 : allure de l'évolution du rayon intérieur de la cavité obtenue en utilisant (rouge) un calcul direct, ou (noir) une interpolation.

Ce phénomène de palier induit une divergence du calcul car les dimensions de la cavité évoluent brusquement. Ce problème ne se produit pas lorsque l'on interpole la surface calculée initialement.

#### 1.4.1.2 Mise à jour de la pression et de la concentration dans la cavité

Il est central de souligner que le nouvel équilibre mécanique modifie le volume  $V_{int}$  de la cavité. La nouvelle valeur de pression interne  $P_{int}$  est alors déduite (Equation 4.17) en considérant que la quantité de gaz est constante dans la cavité, et que celui-ci obéit à la loi des gaz parfaits.

$$P_{int}(t') = P_{int}(t) \frac{V_{int}(t)}{V_{int}(t')} \quad 4.17$$

Ce calcul est effectué à un temps intermédiaire fictif  $t'$  avant le calcul du problème de diffusion du gaz toujours au même pas de temps. L'hypothèse de gaz parfait dans la cavité est justifiée par le résultat de Yamabe et al. [60] qui ont mis en évidence que l'hydrogène contenu dans un échantillon saturé suit la loi de Henry. Ce résultat signifie que le gaz se trouve dans le matériau en tant que molécule et non pas dans un état dissout.

La nouvelle valeur de pression  $P_{int}$  permet ensuite, toujours en considérant que l'hydrogène est présent dans la cavité à l'état de gaz et suit la loi des gaz parfaits (Equation 4.18), de mettre à jour la concentration en gaz dans la cavité  $C_G$ .

$$P_{int} = C_G R_{GP} T \quad 4.18$$

avec  $R_{GP}$  constante des gaz parfait valant  $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et  $T$  température du gaz fixée à 303 K.

L'équilibre mécanique est résolu en utilisant une valeur de pression  $P_{int}$  dans la cavité, pour obtenir avec l'équation 4.17 une nouvelle valeur  $P_{int}$ . Si l'écart entre la valeur initiale utilisée et la valeur obtenue est trop important, cela signifie que le calcul d'équilibre mécanique n'a pas été réalisé avec une valeur correcte de pression dans la cavité, et donc que le résultat obtenu n'est pas la solution. Pour remédier à ce problème, si la différence entre  $P_{int}(t')$  et  $P_{int}(t)$  excède une valeur de 0,1 fixée arbitrairement, le calcul de l'équilibre mécanique est alors réitéré en utilisant la moyenne entre  $P_{int}$  et  $P_{int}(t')$  comme nouvelle condition en  $S_{int}$ . Plus précisément, ce calcul est itéré 2 fois au maximum après le premier calcul. Les itérations permettent de converger vers la solution (Annexe B).

Une fois la nouvelle valeur de  $P_{int}$  déterminée, la concentration en gaz dans l'élastomère à la surface de la cavité  $C_{int}(t+dt)$  est calculée en utilisant la loi de Henry (Equation 1.27). Ce calcul repose donc sur une hypothèse forte du modèle, à savoir une continuité de la pression à la surface de la cavité. Cela signifie que la pression interne dans la cavité  $P_{int}$  est égale à la pression  $P_{int}$  dans l'élastomère à la surface de la cavité (i.e. en  $R_{int}^+$ ). Il y a donc un saut de la concentration en gaz à la surface de la cavité mais une continuité de pression. Cette hypothèse était également faite par Stewart [73] : la pression interne  $P_{int}$  calculée au paragraphe précédent fait référence à la pression de gaz dans la cavité, alors que la pression  $P_{int}$  utilisée dans la loi de Henry fait référence à la pression dans l'élastomère à la surface de la cavité.

#### 1.4.2 Diffusion du gaz

La résolution du problème de diffusion conduit au profil de concentration  $C(R)$  à travers la sphère creuse. Le calcul de diffusion est effectué en considérant les dimensions de la sphère creuse obtenues au pas de calcul précédent (à  $t$ ), c'est-à-dire avant le calcul d'équilibre mécanique. Les entrées du calcul sont la concentration en gaz à la frontière de la sphère creuse  $C_{ext}$ , le profil de concentration à l'instant  $t$  précédent  $C(R,t)$ , et la concentration dans l'élastomère à la surface de la cavité  $C_{int}$  (en  $R_{int}$ ).

Le calcul de diffusion du gaz dans la sphère creuse est découpé en 3 étapes détaillées ci-dessous.

(i) Tout d'abord, le nouveau profil de concentration dans la sphère creuse est calculé. Pour cela, la solution analytique proposée par Carslaw et Jaeger pour la diffusion de chaleur dans une sphère creuse [92] est adaptée pour une diffusion de masse, comme cela est décrit en Equation 4.19. L'équation permet de calculer le profil de concentration dans la sphère creuse  $C(R,t+dt)$  à partir des concentrations en gaz  $C_{ext}$  et  $C_{int}$ , respectivement en  $R_{ext}$  et  $R_{int}$ , ainsi que du profil de concentration  $C(R,t)$  à l'instant précédent.

$$\begin{aligned}
 C(R, t + dt) = & \frac{R_{int}(t)C_{int}(t)}{R} + \\
 & + \frac{(R_{ext}(t)C_{ext}(t) - R_{int}(t)C_{int}(t))(R - R_{int}(t))}{R(R_{ext}(t) - R_{int}(t))} + \\
 & + \frac{2}{R\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_{ext}(t)C_{ext}(t)\cos(n\pi) - R_{int}(t)C_{int}(t)}{n} \times \\
 & \times \sin\left(\frac{n\pi(R - R_{int}(t))}{(R_{ext}(t) - R_{int}(t))}\right) \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2 dt}{(R_{ext}(t) - R_{int}(t))^2}\right] + \\
 & + \frac{2}{R(R_{ext}(t) - R_{int}(t))} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi(R - R_{int}(t))}{(R_{ext}(t) - R_{int}(t))}\right) \times \\
 & \times \exp\left[-\frac{Dn^2\pi^2 dt}{(R_{ext}(t) - R_{int}(t))^2}\right] \int_{R_{int}^t}^{R_{ext}^t} R' C(R', t) \sin\left(\frac{n\pi(R' - R_{int}(t))}{(R_{ext}(t) - R_{int}(t))}\right) dR'
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Pour calculer l'intégrale, le rayon de la sphère creuse est discrétisé en intervalles identiques  $dR$  et la solution est interpolée linéairement entre ces points. Un nombre important de points de calcul n'est pas nécessaire car la pression imposée en  $R_{ext}$ , obtenue à partir du calcul de diffusion dans la section 2D suivant l'épaisseur, évolue lentement.

(ii) Le profil de concentration dans la sphère creuse est ensuite utilisé pour calculer le flux de gaz à l'interface de la cavité, entrant ou sortant de celle-ci. La même hypothèse que Stewart [73] est faite concernant le flux de gaz  $F(R_{int}, t)$  à la surface entre la cavité et le matériau, à savoir que celui-ci est proportionnel au gradient de concentration en gaz proche de l'interface. Cette idée est décrite par l'équation 4.20 où  $D$  est le coefficient de diffusion du gaz dans l'élastomère.

$$F(R_{int}, t) = D \frac{\partial C(R_{int}, t)}{\partial R} = D \frac{C(R_{int} + dR, t) - C(R_{int}, t)}{dR} \tag{4.20}$$

La valeur de l'incrément  $dR$  est la même que celle utilisée précédemment pour le calcul du profil de concentration dans la sphère creuse. Elle vaut  $1/6$  de  $(R_{ext} - R_{int})$  dans le but d'avoir une convergence du calcul dans un temps respectable.  $dR$  et  $dt$  sont en effet reliés pour avoir convergence de la solution temporelle : à  $dR$  fixé, plus  $dt$  augmente, plus la concentration en gaz évolue rapidement à chaque pas de temps. Il faut donc un  $dt$  suffisamment petit pour avoir convergence du calcul avec un  $dR$  grossier. Il en va de même lorsque  $dR$  augmente à  $dt$  fixé. Cependant, la saturation d'une éprouvette de 2 mm d'épaisseur s'effectuant en plusieurs dizaines de minutes, la concentration évolue lentement au cours du temps en chaque point de discrétisation, même pour un  $dt$  relativement grand. De même, la concentration ne varie pas fortement à chaque pas de temps entre deux points de discrétisation.  $dR$  n'a donc pas d'influence sur les résultats.

(iii) Enfin, la concentration en gaz dans la cavité est actualisée par l'équation 4.21. Cette concentration est fonction de la nouvelle quantité de gaz  $N$  (elle-même fonction de la surface de la cavité  $S_{int}$  et du flux  $F$  (Equation 4.20)), et du volume de la cavité  $V_{int}$ .

$$C_G(t + dt) = C_G(t) + \frac{1}{V_{int}(t)} \frac{\partial N(t)}{\partial t} - \frac{C_G(t)}{V_{int}(t)} \frac{\partial V_{int}(t)}{\partial t} \quad 4.21$$

La valeur finale de la pression intérieure  $P_{int}(t+dt)$  peut enfin être obtenue à partir de la valeur de la concentration en gaz  $C_G$  en utilisant la loi des gaz parfaits (Equation 4.18).

## 2 Analyse énergétique et temporelle et critère de cavitation

### 2.1 Analyse énergétique et stabilité du système

Le modèle mis en place permet de déterminer, pour chaque instant d'un cycle réel, le rayon d'une cavité placée dans un échantillon hyperélastique de géométrie proche de celle des échantillons réels. Il prend en compte la tension de surface et les échanges de gaz entre la cavité et le matériau l'entourant. Un des objectifs de ce modèle est de comprendre quels sont les éléments clés qui conduisent à l'apparition de cavités macroscopiques pendant et après la fin de décompression. Des exemples du profil de l'énergie potentielle d'une sphère creuse avec  $R_{int} = 500$  nm et  $R_{ext} = 500$   $\mu$ m sont donnés en Figure 4.6 pour plusieurs pressions intérieures et extérieures. Les courbes ne sont tracées que pour un allongement inférieur à 2. Toutes les courbes qui ne sont pas croissantes pour un allongement de 2 passent par un minimum avant de devenir croissantes.

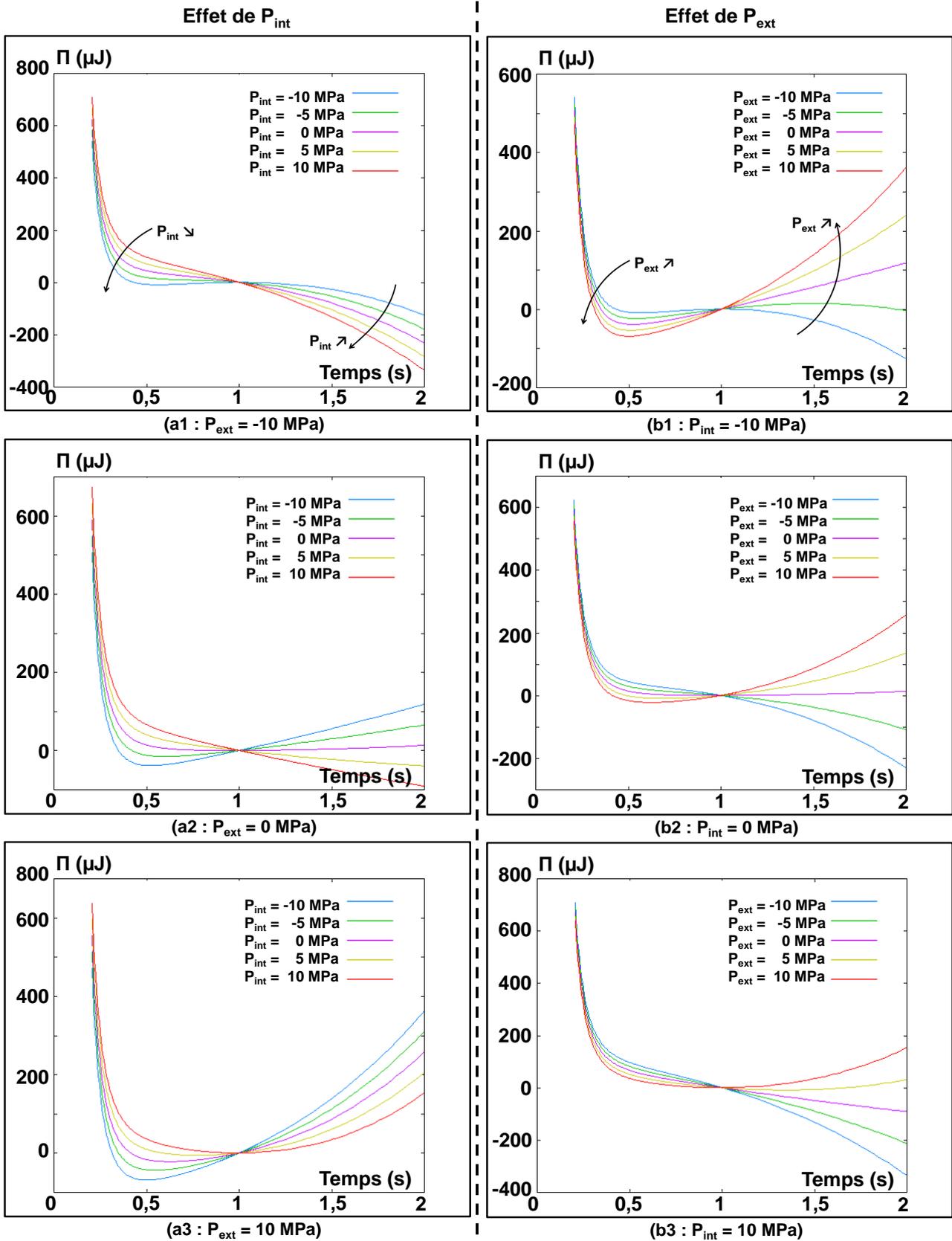


Figure 4.6 : énergie potentielle d'une sphère creuse avec  $R_{int} = 500 \text{ nm}$  et  $R_{ext} = 500 \mu\text{m}$  pour différentes pressions extérieures  $P_{ext}$  et intérieures  $P_{int}$ .

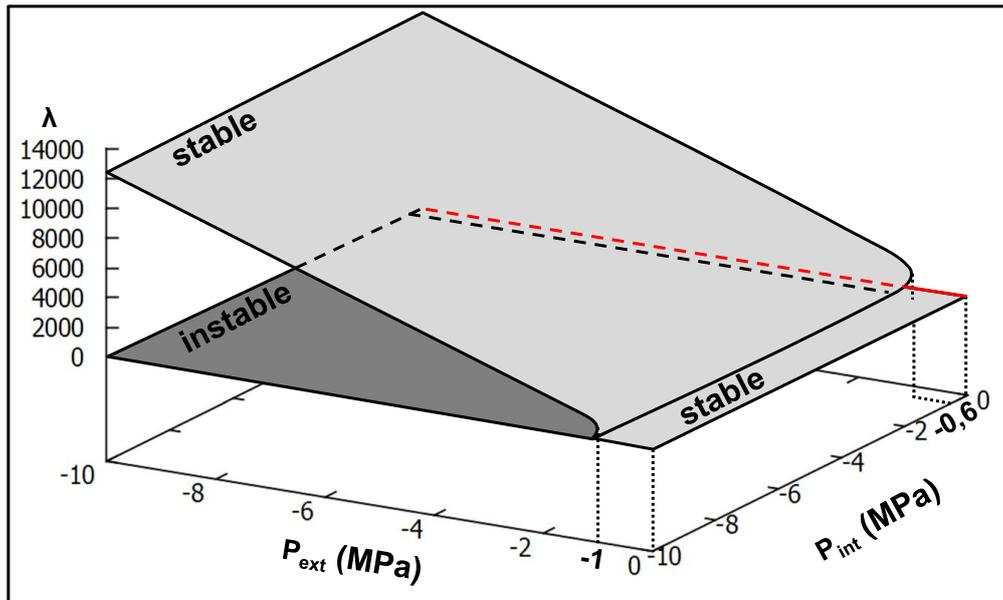
Les courbes obtenues présentent donc toutes un minimum global d'énergie potentielle qui n'est pas visible sur certaines courbes, car il est atteint pour des allongements plus importants que  $\lambda = 2$ . Les courbes de la Figure 4.6a1 obtenues pour  $P_{\text{ext}} = -10$  MPa et  $P_{\text{int}} = -5$  MPa et  $-10$  MPa présentent, en plus de ce minimum global, deux autres valeurs d'allongement qui sont solution de l'équation 4.15 et qui correspondent à un maximum local ainsi qu'un minimum local d'énergie potentielle du système. Il en va de même pour les courbes de la Figure 4.6b1 avec  $P_{\text{int}} = -10$  MPa et différentes pressions extérieures. Pour ces valeurs de pressions, plusieurs tailles de cavités sont donc solution de l'équation 4.15. A un instant donné, si le système est sollicité en traction en  $R_{\text{int}}$  et en  $R_{\text{ext}}$  avec une amplitude suffisante, la cavité peut donc se trouver soit dans un état stable, soit dans un état instable qui correspondent à des ouvertures de la cavité différentes.

Dans le cas purement mécanique d'une cavité vide (c'est-à-dire sans prise en compte d'une diffusion de gaz dans le matériau et donc à  $P_{\text{int}} = 0$  MPa) étudiée avec un modèle de sphère creuse subissant une traction hydrostatique sur sa face externe (correspondant à une pression  $P_{\text{ext}}$  négative ici), Dollhofer et al. [32] ont trouvé une bifurcation dans la courbe donnant l'augmentation du rayon de la cavité en fonction du niveau de chargement appliqué. Dans l'exemple de la Figure 4.6, la même taille de cavité et le même coefficient de tension de surface ont été utilisés mais un module d'Young de  $E = 1,2$  MPa est pris contre  $E = 0,05$  MPa dans l'article de référence. Le système est alors stable (Figure 4.6b2). Cette stabilité est visible avec la courbe rouge sur la Figure 4.7a qui correspond au domaine de pressions étudié par Dollhofer et al. [32] : pour des tractions hydrostatiques sur la surface externe de la sphère creuse comprise entre 0 et 10 MPa, la courbe présente une unique solution stable. Dès que l'on ajoute une traction hydrostatique de plus de 0,6 MPa en  $R_{\text{int}}$  qui a tendance à refermer la cavité, le système possède plusieurs solutions pour chaque traction hydrostatique imposée en  $R_{\text{ext}}$  et on retrouve les résultats de Dollhofer et al. avec, en plus de la solution stable, une solution métastable (i.e. un minimum local) ainsi qu'une solution instable (i.e. un maximum local). Dans ces conditions, lorsque l'on augmente le chargement imposé en  $R_{\text{ext}}$ , une cavité peut croître rapidement jusqu'à une taille visible à partir d'une petite cavité préexistante au moment où le modèle passe d'une solution devenue instable avec une faible ouverture de la cavité à une solution stable avec un allongement plus important de sa paroi. La traction hydrostatique critique en dessous de laquelle le système est stable vaut environ 1 MPa, ce qui est en accord avec les valeurs de l'article de Dollhofer et al. [32] qui prévoient une traction hydrostatique critique de 1,062 MPa.

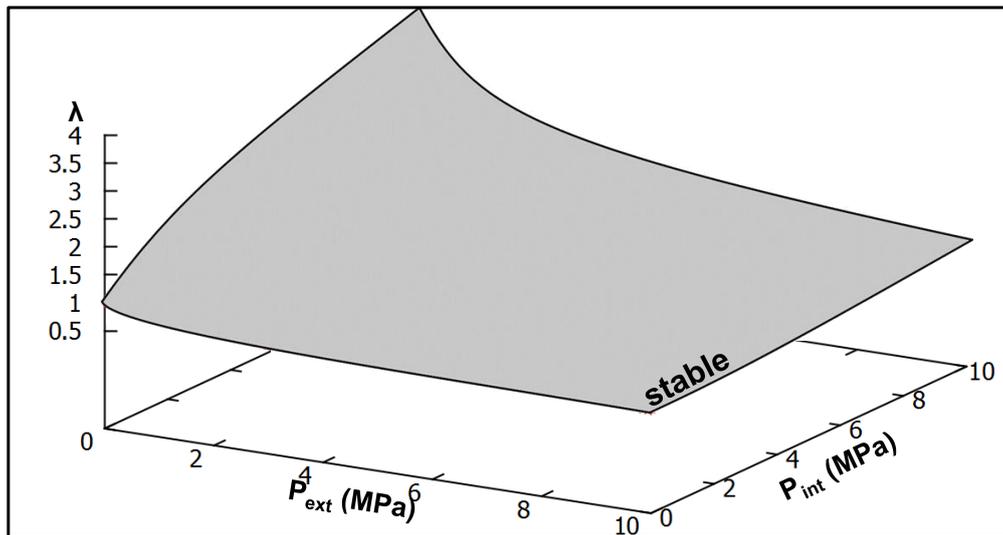
Dollhofer et al. ont étudié une sphère creuse avec une cavité plus grosse ( $R_{\text{int}} = 10$   $\mu\text{m}$ ). Ils ont montré qu'il n'y avait alors qu'une seule solution stable lorsqu'une traction hydrostatique était exercée en  $R_{\text{ext}}$ . Les différences constatées sont dues à la tension de surface qui a alors un effet beaucoup plus faible que lorsque la cavité est plus petite. Dans l'exemple traité ici, le coefficient de tension de surface est identique à celui pris par Dollhofer et al., mais le matériau est plus rigide, limitant ainsi la possibilité pour la cavité à se refermer lorsqu'aucun chargement n'est appliqué en  $R_{\text{int}}$ . Cependant, l'ajout d'une traction hydrostatique en  $R_{\text{int}}$  tend à refermer la cavité, et joue ainsi le rôle d'une tension de surface supplémentaire. Cela est visible sur les Figure 4.6a avec, lorsque  $\lambda < 1$ , le minimum d'énergie potentielle du système qui diminue lorsque la traction hydrostatique

augmente (i.e. lorsque  $P_{int}$  diminue). La traction hydrostatique en  $R_{int}$  diminue aussi l'énergie potentielle du système dans cette gamme d'allongements, induisant l'apparition d'un maximum local et d'un minimum local en plus du minimum global.

Comme expliqué en début de paragraphe, ces extrema qui apparaissent en plus du minimum global n'existent que pour des tractions exercées à l'extérieur de la sphère creuse et non pour des compressions qui est le domaine d'étude de ce problème de mise sous pression de gaz d'une sphère creuse. Cela est visible sur la Figure 4.7b obtenue avec  $R_{int} = 500$  nm et  $R_{ext} = 500$   $\mu$ m dans le cas de pressions imposées en  $S_{ext}$  qui referment la cavité, et en  $S_{int}$  qui ouvrent la cavité.



(a)



(b)

Figure 4.7 : allongement tangential de la cavité  $\lambda$  en fonction des pressions  $P_{int}$  et  $P_{ext}$  dans le cas d'une pression hydrostatique (a) négative et (b) positive. En rouge, domaine d'étude de Dollhofer et al. [32].

Le système mécanique étant stable avec une taille de cavité unique pour chaque couple [ $P_{\text{int}} > 0$ ;  $P_{\text{ext}} > 0$ ], ce modèle de sphère creuse permet de déterminer les solutions stables. Cependant, l'apparition de cavités macroscopiques nécessite d'autres phénomènes irréversibles (déchirement de paroi) qui ne sont pas pris en compte dans cette approche.

### 2.2 Analyse temporelle sur un cycle

Comme cela vient d'être souligné, le système mis en place ne contient pas d'ingrédient pour traduire le scénario de création d'une macro-cavité à partir d'une cavité sphérique existante. En revanche, il permet de suivre **l'évolution temporelle** des dimensions du rayon intérieur  $R_{\text{int}}$  de la cavité, ainsi que les pressions  $P_{\text{ext}}$  et  $P_{\text{int}}$ , respectivement en  $S_{\text{ext}}$  et en  $S_{\text{int}}$  pendant le processus de diffusion mécanique. Les résultats obtenus pour une sphère creuse avec  $R_{\text{int}} = 0,5 \mu\text{m}$  et  $R_{\text{ext}} = 500 \mu\text{m}$ , située au centre d'une plaque de 2 mm d'épaisseur, sont donnés en Figure 4.8. Le cycle imposé comprend une mise sous pression de l'éprouvette à  $V_m = 1 \text{ MPa/min}$ , puis une saturation à  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  pendant 1 h avant décompression à  $V_d = 90 \text{ MPa/min}$ , vitesse la plus rapide de la série d'essais étudiés.

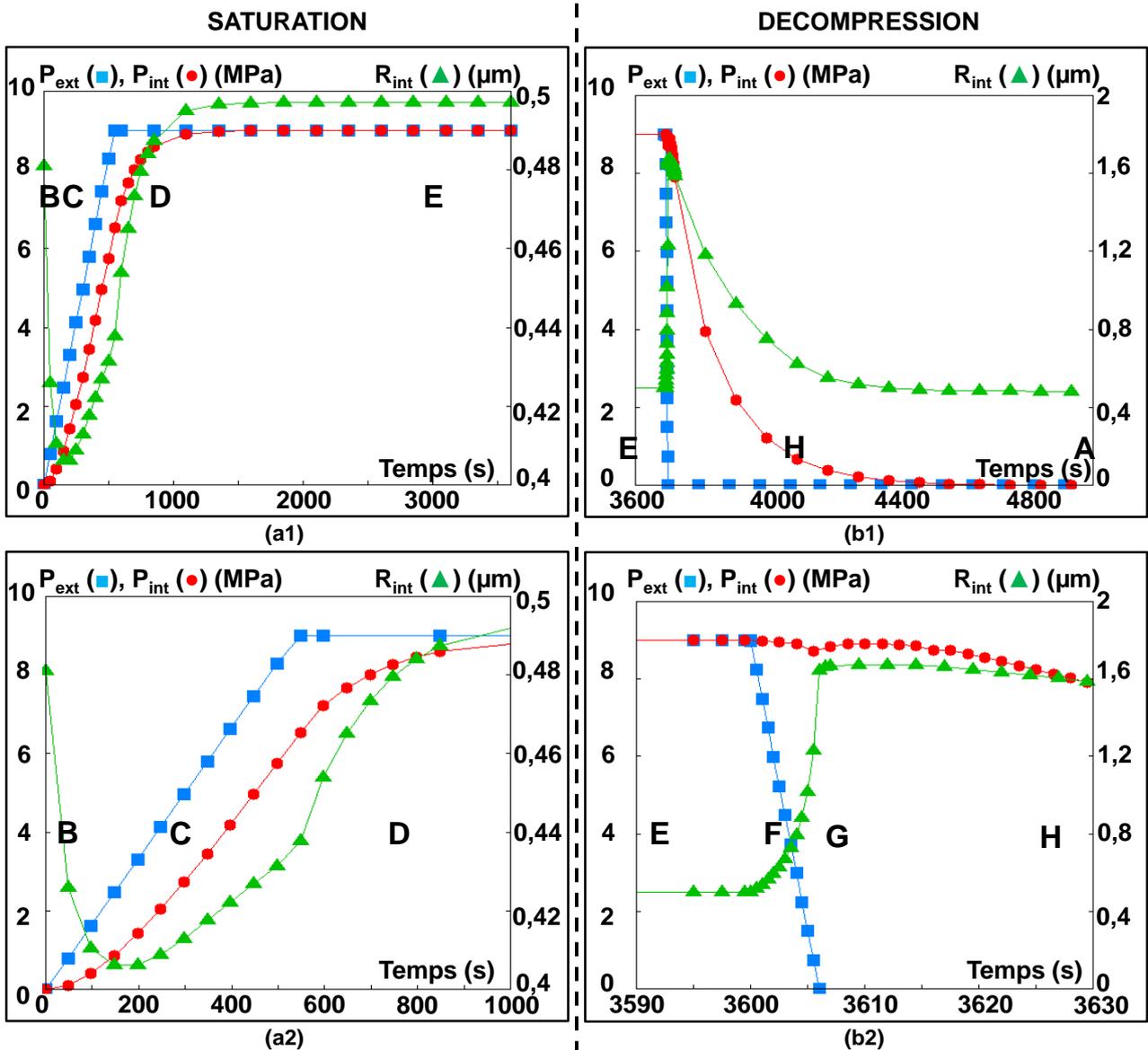


Figure 4.8 : évolution temporelle de la pression (carrés) externe  $P_{ext}$ , et (ronds) interne  $P_{int}$ , ainsi que (triangles) du rayon interne de la cavité  $R_{int}$  durant une (a) saturation et (b) décompression avec  $R_{int} = 0,5 \text{ m}$  et  $R_{ext} = 500 \text{ m}$ ,  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 90 \text{ MPa/min}$ .

La Figure 4.8 représente l'évolution temporelle de  $P_{int}$ ,  $P_{ext}$ , et  $R_{int}$  pendant la saturation (Figure 4.8a) et pendant la décompression (Figure 4.8b). Au début du cycle, la pression  $P_{ext}$  qui est instantanément transmise depuis l'extérieur de l'éprouvette jusqu'en  $S_{ext}$  augmente linéairement alors que la pression interne  $P_{int}$  reste à 0 MPa, le gaz ne se diffusant pas instantanément jusqu'à la cavité (Figure 4.8B). Le chargement purement mécanique induit par la pression de gaz sur l'extérieur de l'éprouvette et sur la sphère creuse interne induit une contraction de la cavité centrale. Ensuite, lorsque le gaz commence à se diffuser dans la cavité, deux processus entrent en compétition : d'une part, le gaz qui diffuse dans la cavité induit une pression  $P_{int}$  qui a tendance à ouvrir celle-ci et, d'autre part dans le même temps,  $P_{ext}$  continue de croître refermant ainsi la cavité (Figure 4.8C). Durant cette phase, la courbe d'évolution du rayon intérieur  $R_{int}$  possède un

minimum à l'instant où la pression  $P_{int}$  compense  $P_{ext}$  pour l'ouverture de la cavité. Une fois que la pression imposée est stabilisée à la valeur de saturation,  $P_{int}$  continue d'augmenter et la cavité s'ouvre progressivement (Figure 4.8D) jusqu'à atteindre la saturation (Figure 4.8E). A l'état saturé, la cavité est toujours plus petite que sa taille initiale imposée étant donné la prise en compte de la tension de surface qui a tendance à refermer la cavité. Sur la Figure 4.8a1 par exemple, la cavité mesure initialement  $0,5 \mu\text{m}$  de rayon intérieur sans la prise en compte de la tension de surface soit  $0,48 \mu\text{m}$  avec la tension de surface. Son rayon intérieur mesure ensuite un petit peu moins que  $0,5 \mu\text{m}$  lorsque l'état saturé est atteint.

Cette première partie de courbe montre que la cavité démarre de sa taille initiale avec prise en compte de la tension de surface pour ensuite se contracter avant de se rouvrir progressivement jusqu'à récupérer une dimension proche de sa taille initiale. Il n'est donc pas possible d'obtenir une cavitation pendant la phase de saturation ce qui est en accord avec l'obtention expérimentale d'un endommagement uniquement pendant la phase de décompression [73].

Durant les premiers instants de décompression, la pression mécanique imposée sur la plaque diminue rapidement, ce qui entraîne une augmentation rapide du volume de la cavité. Etant donné que la concentration en gaz dans la cavité  $C_G$  est égale au ratio entre la quantité de matière et le volume de la cavité,  $C_G$ , au même titre que  $P_{int}$ , diminue (Figure 4.8F). Ce phénomène se produit rapidement avant le début d'une désorption globale au centre de la plaque qui n'a perdu que 1 % de sa quantité de gaz en proche paroi 10 s après le début de décompression. Pour visualiser cette faible diminution de concentration dans l'élastomère entourant la cavité, le profil de concentration dans la sphère creuse est donné à plusieurs instants sur la Figure 4.9. Ces courbes ont été obtenues par un calcul dans les mêmes conditions de chargement que la figure précédente, à savoir pour  $V_d = 90 \text{ MPa/min}$  après une saturation à  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$ .

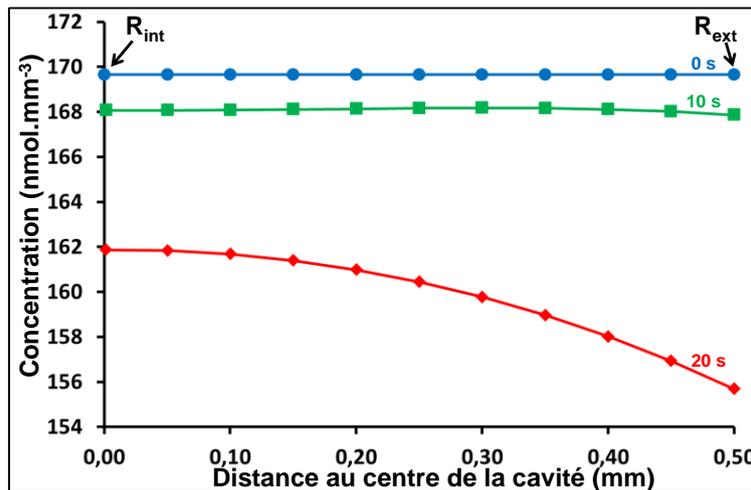


Figure 4.9 : profil de concentration en gaz dans la sphère creuse entre  $R_{int}$  et  $R_{ext}$  (ronds) au début de décompression, et (carrés et losanges) respectivement 10 s et 20 s après le début de décompression. Courbes obtenues avec  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 90 \text{ MPa/min}$ .

Le fait que la courbe obtenue au bout de 10 s soit au-dessous de la courbe à l'équilibre traduit la désorption globale du gaz dans l'élastomère proche de la cavité. Cette courbe, bien qu'elle semble horizontale, possède un maximum à 0,25 mm du centre de la cavité. Il y a donc, en plus de la désorption globale de gaz, une partie du gaz de la zone proche de la paroi de la cavité qui se diffuse dans la cavité. Cette absorption se produit car la diminution rapide de  $C_G$  et de  $P_{int}$  induit un déséquilibre par rapport à l'état saturé au niveau de la cavité. Ce déséquilibre est compensé par un flux de gaz dans la cavité d'autant plus grand que la vitesse de décompression est rapide. Cette phase est visible sur la Figure 4.8G avec une remontée de  $P_{int}$ . Elle est suivie d'une désorption globale du gaz dans la cavité et dans l'élastomère (Figure 4.8H) avec un retour à l'état initial (Figure 4.8A).

La phase d'augmentation de la pression et de la concentration en gaz dans la cavité à la fin de la décompression ne se produit que pour les décompressions les plus rapides. Lorsque celle-ci est suffisamment lente, la désorption proche de la cavité est suffisamment rapide par rapport à la diminution de la concentration dans la cavité pour qu'il n'y ait pas de déséquilibre entre les pressions de gaz dans la cavité et dans le matériau proche paroi.

Pour résumer l'évolution de la cavité sur un cycle complet, il y a une contraction de celle-ci pendant la saturation avant un retour aux dimensions proches des dimensions initiales lorsque l'état saturé est atteint, puis une augmentation de sa taille pendant la décompression, avant une désorption globale et un retour à l'état initial. Cette augmentation peut atteindre de façon stable 235 % du rayon intérieur de la cavité comme c'est le cas dans l'exemple présenté. Cette valeur est très importante, et il est raisonnable d'envisager des mécanismes irréversibles. La description de la croissance irréversible de la cavité jusqu'à une taille visible à l'œil nu nécessite l'introduction d'un critère supplémentaire. L'amorçage des phénomènes irréversibles peut être capté par un critère simple, physiquement acceptable, qui consiste à prendre une elongation locale critique correspondant à la rupture de la paroi de la cavité.

Il a été mis en place en post-traitant la courbe d'allongement de la paroi de la cavité pendant le cycle de chargement en la comparant au critère retenu. Ceci permet alors d'estimer l'instant d'apparition de la première cavité primaire, grandeur dont une estimation expérimentale est possible. Une approche similaire a été utilisée par Gent et Wang [49] qui ont utilisé un allongement critique à rupture  $\lambda_{crit} = 10$  déterminé en traction uniaxiale sur des éprouvettes de traction macroscopiques pour prédire le déchirement de la paroi d'une cavité située dans une sphère creuse élastomérique. Diani [38] a également utilisé cette valeur pour l'étude de la croissance d'une sphère creuse soumise à un chargement mécanique de traction mais elle a ensuite considéré un critère plus "physique"  $\lambda_{crit} = 2$  conduisant à de meilleurs résultats. Ce choix est justifié par le fait qu'à l'échelle de la cavité initiale, le réseau de chaînes ne peut pas autant se déformer avant rupture qu'une éprouvette massive ayant servi à déterminer l'allongement critique  $\lambda_{critique} = 10$ . Cette valeur d'allongement critique  $\lambda_{crit} = 2$  a été identifiée pour avoir déchirement des parois des cavités de plus de 40 nm de rayon initial. Cette valeur est basée sur les travaux de Fond et al. qui ont mis en évidence une cavitation impossible pour des cavités trop

petites en raison de l'effet de la tension de surface qui referme les cavités [48]. Cette valeur identifiée n'est donc pas basée sur des observations physiques, mais sur une analyse de taille limite de cavité préexistante pas parfaitement identifiée d'après les auteurs de l'étude mais supposée comme étant physiquement acceptable. Dans un premier temps, l'étude va chercher à identifier la valeur d'allongement critique en confrontant expériences et simulations numériques autour de la transition cavitation/non cavitation, aux deux valeurs de la littérature évoquées ci-dessus. Le critère identifié sera ensuite utilisé pour vérifier les capacités du modèle à prédire les effets du cycle de chargement en gaz et mécanique sur le temps d'apparition des cavités. Les courbes obtenues permettront aussi de mieux comprendre les échanges gazeux qui se produisent pendant et après la décompression entre la cavité et l'élastomère l'entourant.

### **3 Identification de l'allongement critique et prédiction de l'influence de la vitesse de décompression**

#### **3.1 Etude sur une taille de cavité fixée**

Ce paragraphe se focalise sur l'effet de la vitesse de décompression étudié expérimentalement au §3.1 du chapitre 3. Plusieurs décompressions sont imposées avec une même saturation à  $P_{\text{sat}} = 9$  MPa. Cette valeur de pression est la valeur pour laquelle le plus grand nombre de données expérimentales est disponible. L'évolution calculée de l'allongement transversal d'une cavité de rayon intérieur initial  $R_{\text{int}} = 500$  nm décomprimée entre  $V_d = 0,2$  MPa/min et  $V_d = 90$  MPa/min (décompression expérimentale la plus rapide) est tracée au cours du temps en Figure 4.10. Ces simulations ont été menées en reproduisant toute l'histoire du cycle de chargement. Expérimentalement, tous les essais de cette série s'accompagnent de cavités visibles, à l'exception de l'essai le plus lent à  $V_d = 0,2$  MPa/min.

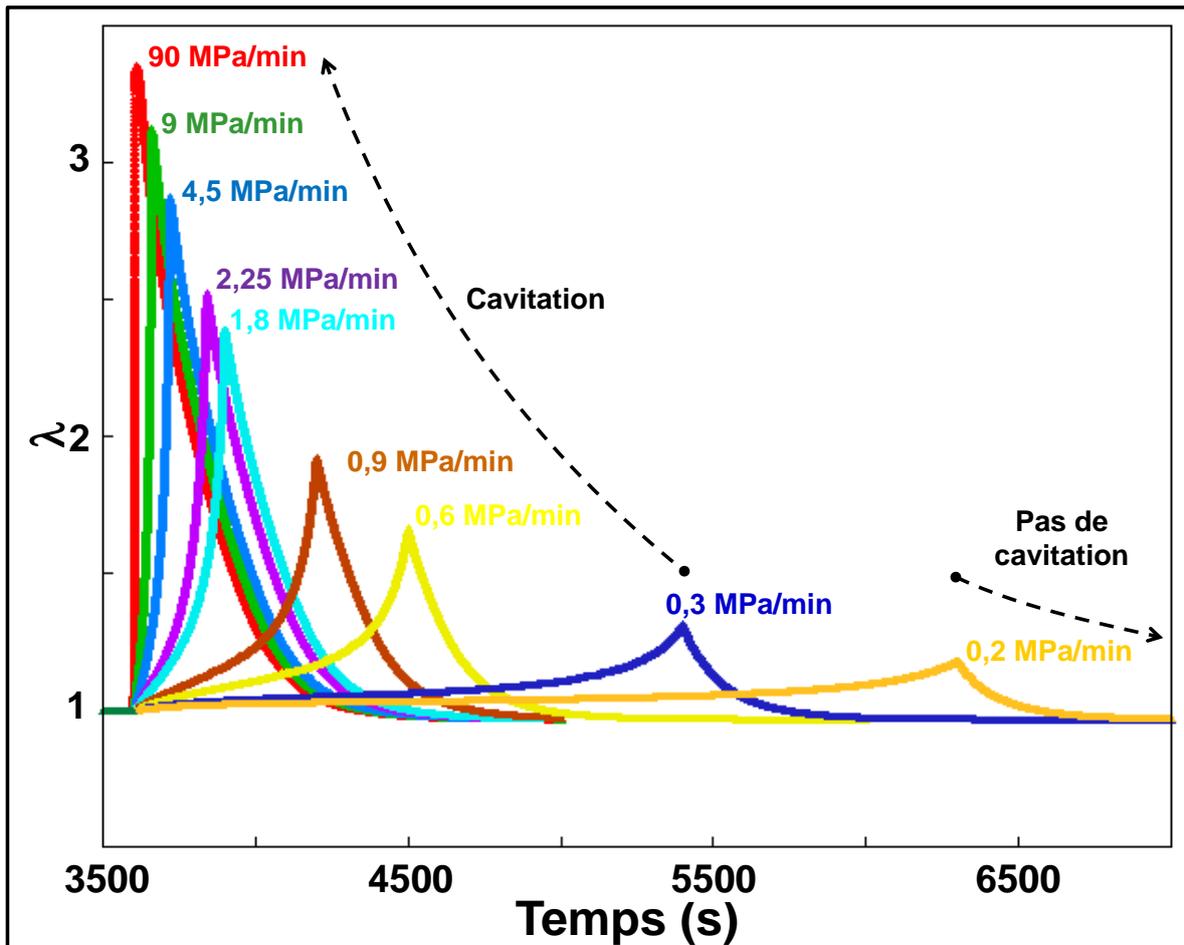


Figure 4.10 : allongement du rayon intérieur avec  $R_{int} = 0,5 \mu\text{m}$ ,  $R_{ext} = 500 \mu\text{m}$ ,  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$  pour différentes vitesses de décompression.

Le premier effet visible sur la Figure 4.10 est que, plus la décompression est rapide, plus l'allongement maximum est important. Cependant, même avec  $V_d = 90 \text{ MPa/min}$ , il n'est pas possible d'atteindre le critère  $\lambda_{crit} = 10$  utilisé par Gent et Wang [49] alors que l'on observe de la cavitation pour tous les essais à  $V_d > 0,2 \text{ MPa/min}$ . Cette valeur calibrée en traction ne semble donc pas judicieuse pour ce problème biaxial à l'échelle locale. La valeur proposée par Diani ( $\lambda_{crit} = 2$ ) entraîne une limite de cavitation de  $V_{d,crit} = 0,9 \text{ MPa/min}$ , trois fois plus grande que la limite expérimentale. Les courbes obtenues permettent de calibrer un allongement critique à rupture à partir de l'essai n'entraînant pas de cavitation visible ( $V_d = 0,2 \text{ MPa/min}$ ) et de l'essai le plus lent pour lequel il y a une cavitation visible ( $V_d = 0,3 \text{ MPa/min}$ ). L'allongement maximal calculé pour ces deux essais est respectivement de  $\lambda_{max} = 1,18$  et  $\lambda_{max} = 1,31$ . Le choix a été pris d'utiliser la moyenne de ces deux valeurs comme critère, à savoir  $\lambda_{crit} = 1,25$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calibrée par Diani [38].

Pour cette valeur critique, identifiée à partir de 2 essais uniquement, il est possible de tracer le temps d'apparition des cavités en fonction de la vitesse de décompression pour l'ensemble des essais de la série, et de comparer la courbe prédite à celle obtenue expérimentalement pour

vérifier la capacité du modèle à prédire quantitativement l'effet de la vitesse de décompression sur le temps d'apparition des cavités, et ainsi valider la valeur d'allongement critique ainsi que le critère en allongement maximal (Figure 4.11). La flèche coudée indiquée sur la courbe signifie que les simulations réalisées à vitesse de décompression inférieure ne conduisent à aucune cavitation au sens du critère en extension critique choisi.

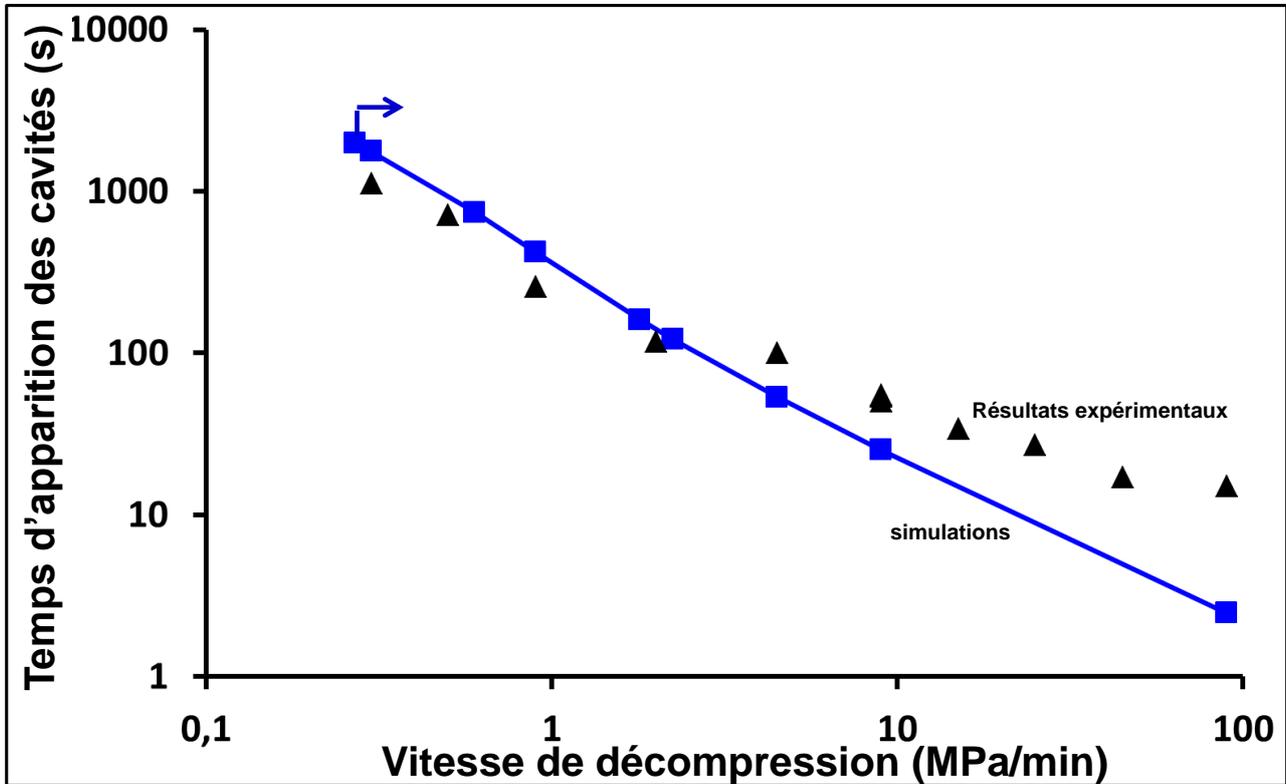


Figure 4.11 : comparaison des (triangles) résultats expérimentaux au (carrés) modèle numérique concernant le temps d'apparition des cavités pour différentes vitesses de décompression après une même saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa. Résultats avec  $R_{int} = 500$  nm.

Les résultats numériques sont en accord avec les essais expérimentaux. Le modèle reproduit l'augmentation de l'instant de cavitation lorsque la vitesse de décompression diminue. Par ailleurs, il prévoit correctement la vitesse limite conduisant à un endommagement. Ce deuxième résultat est attendu étant donné que l'allongement critique a été identifié sur la base de cette limite.

Toutefois, le modèle sous-estime le temps d'apparition des cavités pour les vitesses les plus rapides : pour  $V_d = 90$  MPa/min par exemple, les cavités apparaissent cinq fois plus tard que ce que prévoit le modèle. Une explication possible est la non prise en compte de la viscosité dans l'approche faite ici : le matériau étant supposé hyperélastique non visqueux, la pression mécanique imposée à l'extérieur de la plaque  $P_{ext,P}$  est transmise instantanément en  $S_{ext}$  (Equation 4.1). Avec un matériau visqueux, cette pression ne serait pas transmise instantanément ce qui retarderait la croissance de la cavité. La viscosité retarderait aussi l'ouverture de la cavité qui se fait, pour  $V_d = 90$  MPa/min, avec une vitesse d'allongement de paroi de  $\dot{\lambda} = 0,39$  s<sup>-1</sup>. Un modèle

visqueux aurait eu pour effet de ralentir cette croissance de la cavité, retardant ainsi l'instant de dépassement de l'allongement critique.

Cette étude a été réalisée avec un seul niveau de pression de saturation. Cela est justifié par le nombre conséquent de calculs nécessaires pour obtenir une courbe d'évolution du temps d'apparition des cavités en fonction de la vitesse de décompression. Le temps nécessaire pour la réalisation d'une courbe étudiant l'influence d'une pression de saturation est tout de même réduit par la possibilité de débiter une décompression à partir d'un état saturé.

### 3.2 Effet de la taille initiale de la cavité

Pour étudier l'influence de la taille initiale de cavité et pouvoir discuter sur la possibilité de cavitation de toutes ou partie des cavités initiales, les calculs présentés précédemment ont été réalisés sur trois autres tailles de cavités. Leur rayon interne initial est de  $R_{int} = 50$  nm, 100 nm, et 250 nm. L'évolution du temps d'apparition des cavités en fonction de la vitesse de décompression est donnée en Figure 4.12 pour les quatre tailles de cavités étudiées.

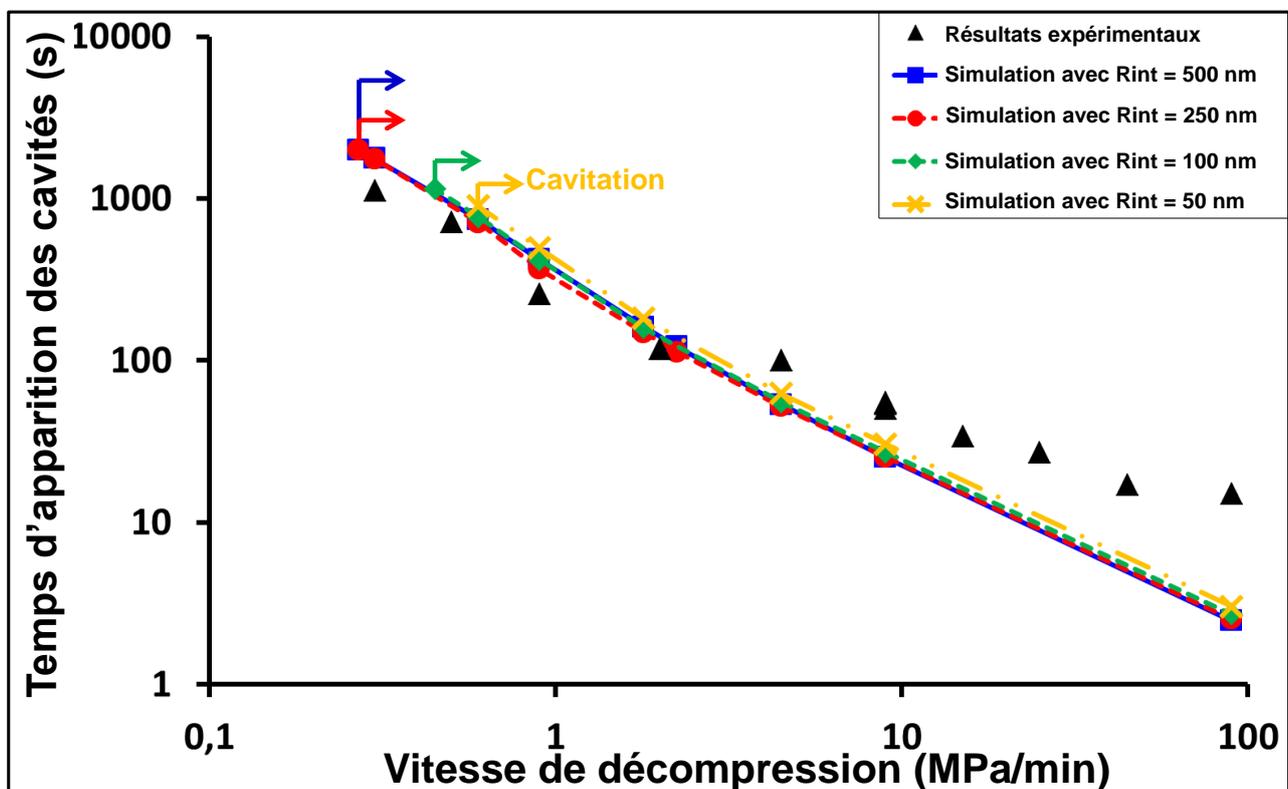


Figure 4.12 : comparaison des (triangles) résultats expérimentaux au modèle numérique concernant le temps d'apparition des cavités pour différentes vitesses de décompression après une même saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa. Résultats avec (croix)  $R_{int} = 50$  nm, (losanges)  $R_{int} = 100$  nm, (ronds)  $R_{int} = 250$  nm, et (carrés)  $R_{int} = 500$  nm.

Un premier résultat est la faible influence d'une variation d'un facteur 10 des dimensions initiales de la cavité sur le temps d'apparition des cavités macroscopiques. Il y a tout de même un effet

constaté avec, à cycle de gaz fixé, une apparition d'autant plus tardive des cavités que leur rayon initial est petit.

Un deuxième résultat concerne la vitesse de décompression limite en dessous de laquelle les cavités n'atteignent pas le critère  $\lambda_{crit} = 1,25$ .

Pour déterminer plus finement cette vitesse de décompression critique pour chaque taille de cavité initiale sans avoir à effectuer un nombre conséquent de calculs autour de cette valeur critique, il est possible de tracer la taille maximale de la cavité en fonction de la vitesse de décompression (Figure 4.13).

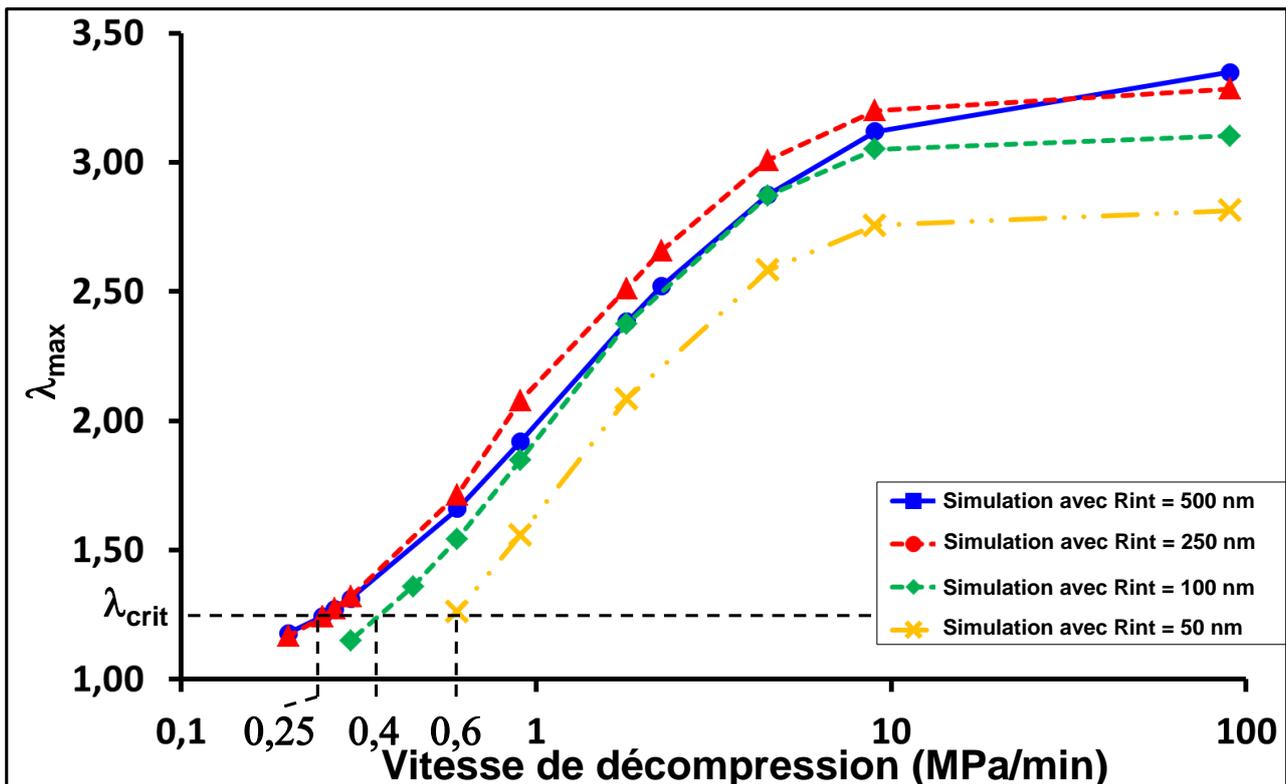


Figure 4.13 : détermination de la vitesse de décompression critique pour chaque taille de cavité et une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa pendant 1 h.

La Figure 4.13 met en avant un effet de la taille initiale de la cavité qui a été choisi arbitrairement, aucune étude expérimentale n'ayant permis de mesurer une taille précise de cavités initiales dans le matériau. Les essais avec les 2 plus grosses tailles de cavité ( $R_{int} = 250$  nm et  $500$  nm) ont une limite située à  $V_d = 0,25$  Ma/min. Cette limite est à  $V_d = 0,4$  MPa/min et à  $V_d = 0,6$  MPa/min pour des rayons initiaux de  $R_{int} = 100$  nm et  $R_{int} = 50$  nm. Pour une décompression lente, seules les cavités les plus grosses vont croître irréversiblement, et, à mesure que  $V_d$  augmente, des cavités de plus en plus petites vont être concernées. Ce résultat peut expliquer l'effet de la vitesse de décompression sur la densité de cavités observées après essai (Figure 3.3). Cette densité augmente avec la vitesse de décompression, ce qui peut, d'après le modèle, s'expliquer par la cavitation d'un plus grand nombre de cavités à mesure que la vitesse de décompression

augmente. Il est important de faire remarquer un autre effet pouvant influencer sur la densité de cavités visibles, effet qui n'est pas modélisé. Il s'agit de la formation de cavités secondaires à proximité de cavités primaires [23]. A vitesse de décompression fixée, les cavités les plus petites vont moins gonfler d'après la Figure 4.13. Ainsi, les cavités primaires sont, d'après le modèle, les cavités initialement les plus grosses et les cavités secondaires sont des cavités plus petites. Ces cavités secondaires vont d'autant moins gonfler qu'elles sont petites et que la décompression est lente et il faudra donc d'autant plus d'énergie pour les faire croître irréversiblement. La densité de cavités secondaires sera donc d'autant plus faible que la décompression est lente ce qui est en accord avec les observations.

Pour déterminer le rayon minimal conduisant à l'apparition d'une cavité pour un cycle donné, il est intéressant de tracer l'allongement maximal en fonction de la taille initiale de la cavité (Figure 4.14).

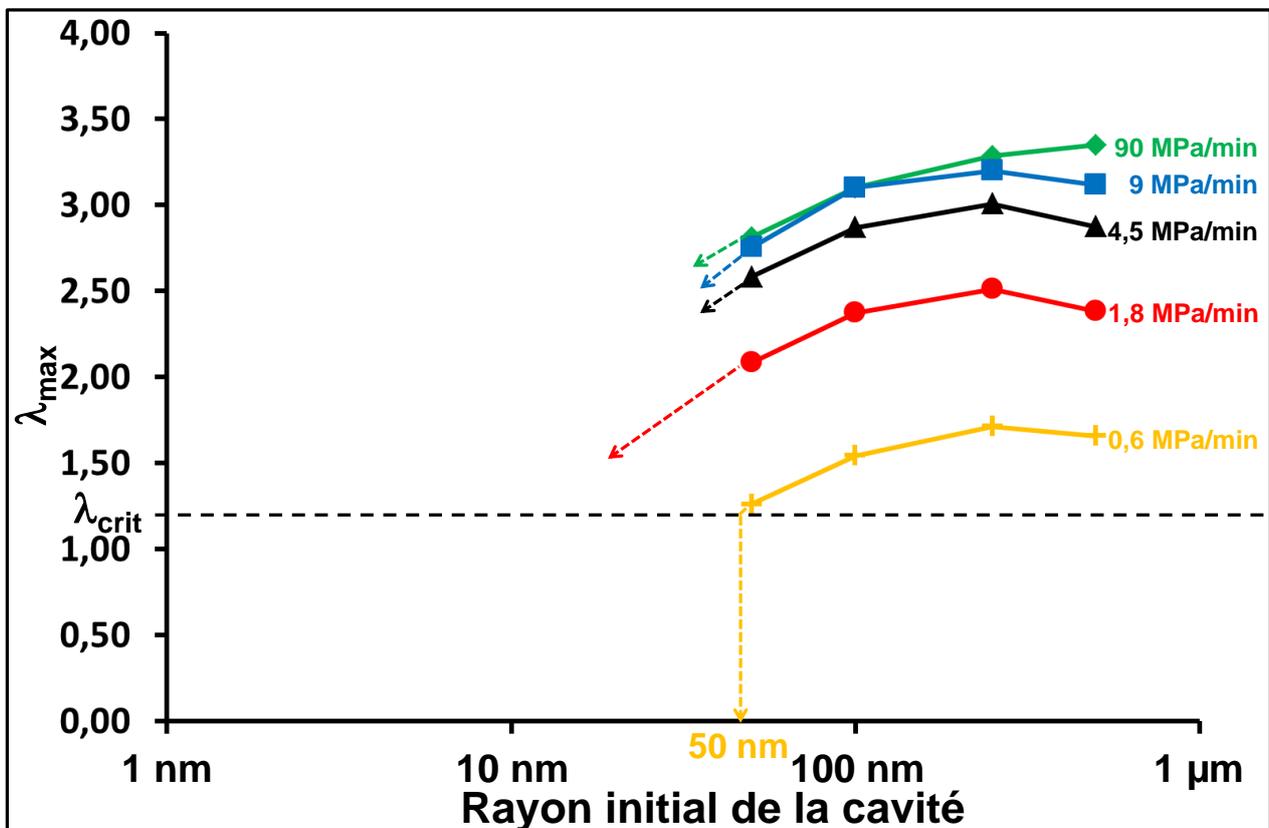


Figure 4.14 : allongement maximal des cavités pour une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa et différentes vitesses de décompression.

La Figure 4.14 permet d'obtenir des ordres de grandeur concernant la taille minimale de cavité qui permet de dépasser l'allongement critique pendant la décompression. Cette taille est d'environ  $R_{int} = 50$  nm pour une décompression à  $V_d = 0,6$  MPa/min. Elle est d'environ 10 nm pour des décompressions entre  $V_d = 1,8$  MPa/min et 90 MPa/min. Cela signifie que seules les cavités de plus de 10 nm de rayon initial environ vont croître de façon irréversible pour ces vitesses de décompression et cette pression de saturation. Ce résultat est en accord avec les suppositions de

Stevenson et Morgan [79] qui considèrent un défaut avec une taille comprise entre 2 nm et 200 nm ou avec celles de Yamabe et Nishimura [60] qui considèrent un diamètre de défaut de 20  $\mu\text{m}$ .

#### 4 Influence de la pression de saturation

Pour pouvoir étendre les conditions de validation du modèle, des décompressions ont été simulées à partir d'un échantillon saturé sous différents niveaux de pression de saturation, compris entre 3 MPa et 30 MPa, avec une vitesse de décompression constante de  $V_d = 9$  MPa/min. Le critère  $\lambda_{\text{crit}} = 1,25$  identifié sur la série d'essais précédente à  $V_d$  variable a évidemment été conservé. Seule la plus grosse cavité a été étudiée ( $R_{\text{ext}} = 500 \mu\text{m}$  et  $R_{\text{int}} = 500$  nm) pour des raisons de temps de calcul qui augmente non linéairement à mesure que la taille des cavités diminue. En effet, la quantité de gaz entrant dans la cavité à chaque pas de temps étant fonction de la surface de la paroi de celle-ci, elle dépend du carré du rayon de la cavité. Ainsi, diminuer  $R_{\text{int}}$  d'un facteur 10 diminue  $S_{\text{int}}$  d'un facteur  $10^2$ . Par ailleurs, cela diminue aussi le volume de la cavité  $V_{\text{int}}$  de  $10^3$ . Ces changements influent sur la stabilité de l'évolution de la concentration dans la cavité, et nécessite donc un pas de temps plus petit pour converger. Par exemple, le temps nécessaire pour effectuer un cycle typique de saturation et décompression avec une cavité de 500 nm de rayon est de 4 jours sur une machine donnée, et de plus de 4 semaines pour le calcul d'un cycle identique sur la même machine avec  $R_{\text{int}} = 50$  nm.

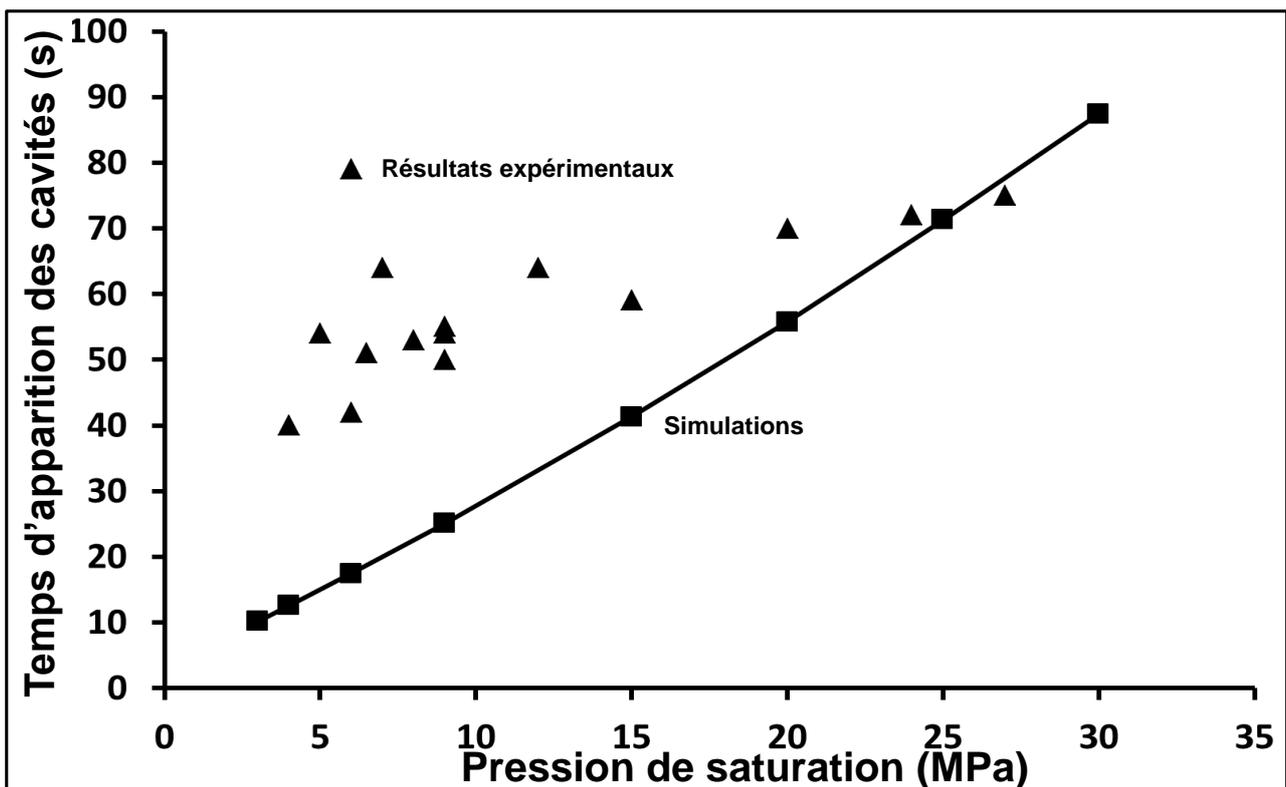


Figure 4.15 : comparaison des résultats expérimentaux (triangles) au modèle numérique (carrés) concernant le temps d'apparition des cavités pour différentes pressions de saturation et une même décompression à  $V_d = 9$  MPa/min.

La Figure 4.15 montre une tendance correcte entre le modèle et les essais. Tout d'abord, le temps de cavitation augmente avec la pression de saturation. Ensuite, le modèle prédit bien une pression limite en dessous de laquelle la cavité ne va pas croître irréversiblement. En effet, le calcul d'un cycle avec  $P_{\text{sat}} = 2$  MPa ne permet pas d'atteindre le critère  $\lambda_{\text{crit}} = 1,25$ . Ainsi, la pression minimale entraînant la cavitation est de 3 MPa numériquement contre 4 MPa expérimentalement. L'ordre de grandeur est correct. Le critère identifié à partir d'une vitesse de décompression limite semble donc encore approprié pour la prédiction de l'effet de la pression de saturation.

Cependant, une limite du modèle concerne l'impossibilité à prévoir l'apparition de cavités macroscopiques après la fin de décompression. La raison principale vient de la loi de comportement hyperélastique incompressible. En effet, le maximum d'allongement critique coïncide avec la fin de décompression. Si le critère n'est pas dépassé dans cette phase, il est impossible d'obtenir un dépassement après la décompression. Les situations expérimentales conduisant à la cavitation après décompression totale sont pour  $P_{\text{sat}} < 9$  MPa, ce qui correspond aux situations présentant les écarts entre le modèle et l'expérimental les plus importants. Il est encore moins possible d'expliquer avec ce modèle la dispersion de temps d'apparition des cavités mesuré expérimentalement pour les essais à  $P_{\text{sat}} < 9$  MPa (Figure 3.16aB). Un modèle avec un matériau modélisé plus finement (prenant en compte la viscosité de l'élastomère) et avec une meilleure prise en compte du gaz (dépendance des paramètres du matériau à la concentration en gaz, dilatation due au gaz) permettraient d'avoir des résultats plus précis, et plus particulièrement lorsque la cavitation se produit après la fin de décompression. En effet, il est possible que l'apparition de cavités après la fin de décompression et avec une dispersion sur  $t_{\text{cav}}$  pour des saturations à faible niveau soit en partie causée par la viscosité du matériau qui ralentit le gonflement de la cavité, et par la diffusion du gaz qui est peut-être plus complexe autour de la cavité que ce qui est implémenté dans le modèle, et qui peut favoriser la phase de gonflement observée sur la Figure 4.8G.

## 5 Influence de la quantité de gaz

Le dernier paramètre étudié expérimentalement concernant le cycle en gaz est le temps de maintien à pression maximale. Ce temps de maintien permet de faire varier la quantité de gaz dans l'échantillon avant d'atteindre la saturation, tout en ayant une cinétique de décompression constante. Les simulations ont consisté à imposer les mêmes conditions qu'expérimentalement, à savoir  $P_{\text{sat}} = 9$  MPa pendant une durée variable avant décompression à 9 MPa/min. Seule la plus grosse cavité a été étudiée ( $R_{\text{ext}} = 500$   $\mu\text{m}$  et  $R_{\text{int}} = 500$  nm) pour les mêmes raisons de temps de calcul que précédemment.

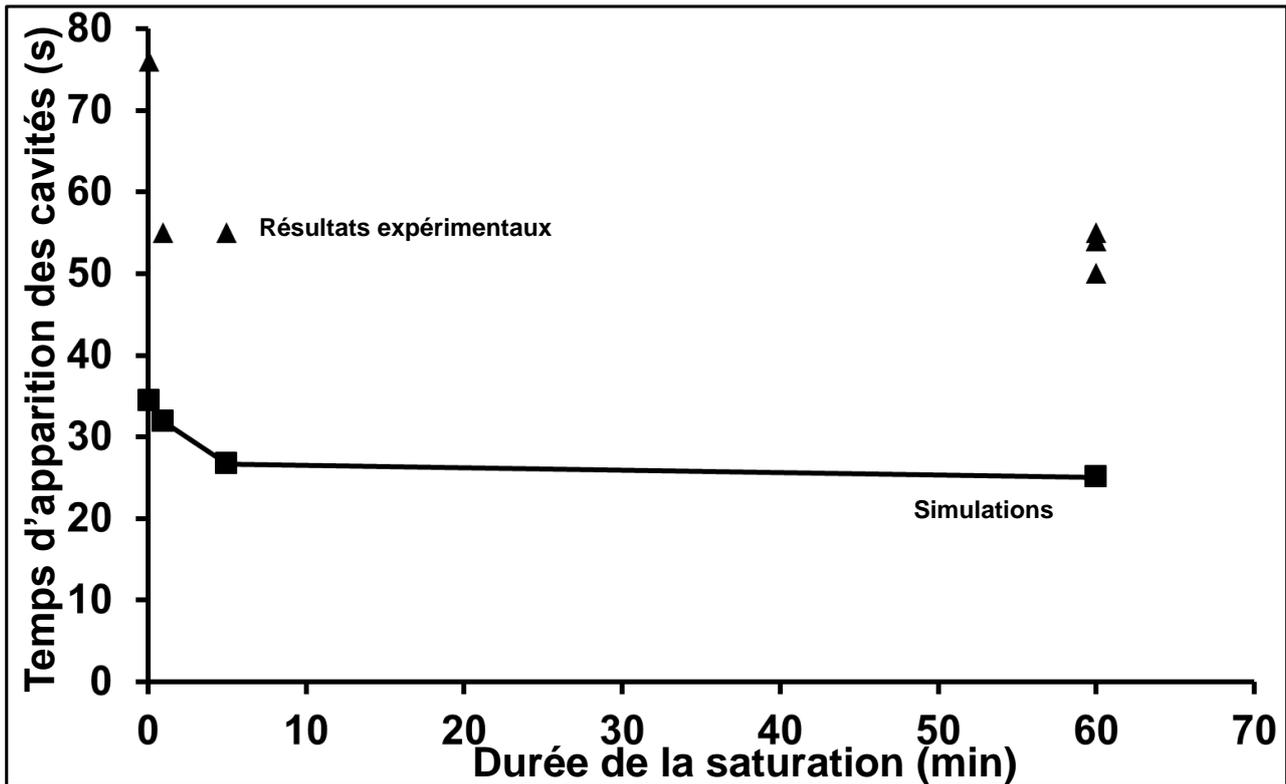
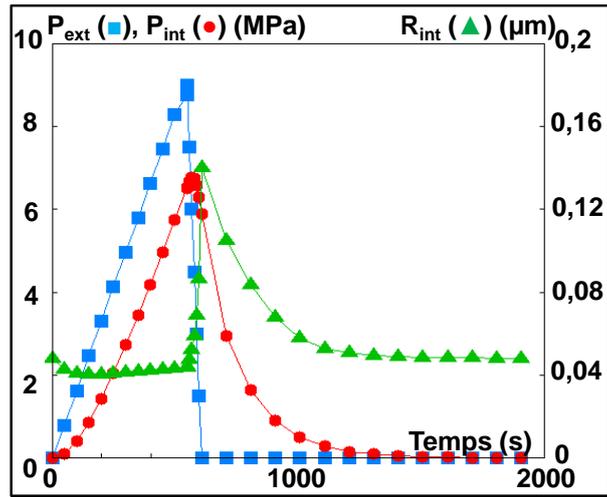


Figure 4.16 : comparaison des résultats expérimentaux (triangles) au modèle numérique (carrés) concernant le temps d'apparition des cavités pour différents temps de maintien à  $P_{sat} = 9$  MPa avant  $V_d = 9$  MPa/min.

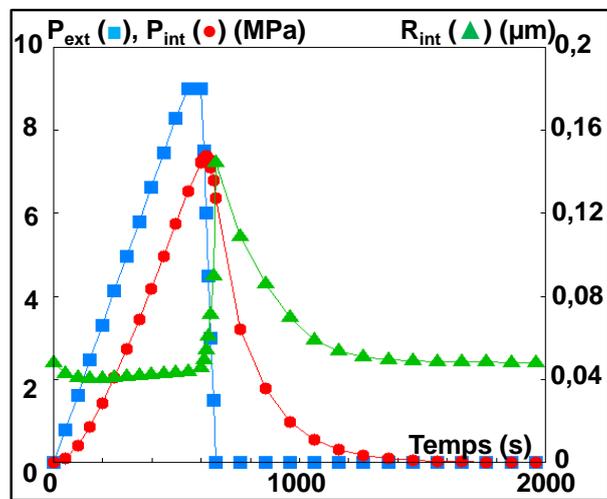
La Figure 4.16 illustre la capacité du modèle à reproduire l'effet du temps de maintien à pression constante. En effet, les simulations permettent d'obtenir un temps d'apparition des cavités qui augmente lorsque le temps de maintien diminue. Comme observé expérimentalement, l'instant de cavitation simulé varie très peu pour des temps de maintien au-delà de 5 min (27 s après un maintien de 5 min contre 25 s après 60 min). Pour des durées de maintien plus courtes, le modèle prédit bien une augmentation significative de  $t_{cav}$ .

Cependant, un facteur 2 est observé entre le temps d'apparition prévu par le modèle et celui obtenu expérimentalement. Cet écart a déjà été observé précédemment pour le point à  $P_{sat} = 9$  MPa de l'étude de l'effet de la pression de saturation. La courbe obtenue numériquement étant une translation vers des temps  $t_{cav}$  plus courts de la courbe obtenue expérimentalement, les écarts obtenus ne sont pas dû à une mauvaise reproduction de l'effet du temps de maintien sur la cavitation mais à un décalage de la prédiction de la cavitation à  $P_{sat} = 9$  MPa.

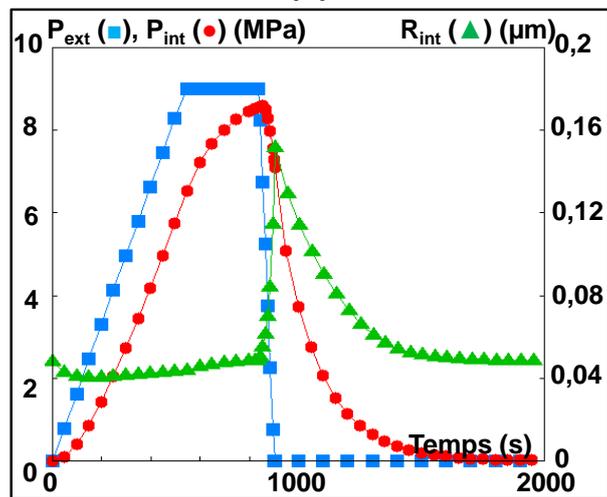
Pour comprendre pourquoi l'effet du temps de saturation n'est visible que pour des temps de maintien très courts, il est intéressant de tracer l'évolution de  $P_{ext}$ , de  $P_{int}$ , et de  $R_{int}$  en fonction du temps pendant un cycle complet, pour différents temps de saturation. C'est ce qu'illustre la Figure 4.17 avec des temps de maintien de 6 s, 1 min, et 5 min.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.17 : évolution temporelle de la (carrés) pression externe  $P_{ext}$ , (ronds) pression interne  $P_{int}$ , et (triangles) du rayon interne de la cavité  $R_{int}$  durant un cycle complet avec  $P_{sat} = 9$  MPa maintenu (a) 6 s, (b) 60 s, et (c) 300 s avant décompression à  $V_d = 9$  MPa/min.

La Figure 4.17 montre logiquement que la pression  $P_{int}$  dans la cavité, et donc la quantité de gaz dans celle-ci, est exactement la même jusqu'à 546 s qui est l'instant de début de décompression après 6 s de maintien à pression  $P_{ext}$  maximale. Pendant cette phase,  $P_{int}$  atteint 6,52 MPa, soit 72 % de la valeur de saturation. Ainsi, un temps de maintien de plus de 6 s va influencer uniquement sur les 28 % de  $P_{int}$  manquant. Après 5 minutes de maintien,  $P_{int}$  vaut 8,58 MPa soit 95 % de la valeur à saturation. La cavité est donc déjà pratiquement saturée en gaz. C'est pour cela qu'un maintien à pression maximale de 5 min ou plus n'aura pas d'effet significatif sur  $t_{cav}$ .

Par ailleurs, il est intéressant de noter l'effet relativement faible de la pression mécanique dans la cavité sur l'ouverture de celle-ci. La Figure 4.7b permet d'observer que pour une pression externe  $P_{ext}$  donnée, une variation de  $P_{int}$  de 30 % autour de 9 MPa n'a pas d'incidence forte sur l'allongement du rayon intérieur. C'est pour cela que l'allongement maximal de la cavité n'évolue que de 9 % environ pour une saturation de 6 s ou 300 s.

En conclusion, ces résultats confirment donc l'effet important de la présence et, plus particulièrement, de la quantité de gaz présente sur la cavitation. En outre, la Figure 4.17 suggère que  $t_{cav}$  tend vers l'infini lorsque le temps de saturation tend vers 0 s, laissant donc supposer que pour une mise sous pression instantanée de l'échantillon avant décompression immédiate (donc sans que le gaz n'ait le temps de pénétrer dans le matériau), la cavitation ne se produise pas. Ce résultat est en accord avec les constatations d'auteurs n'ayant pas observé d'endommagement au centre d'échantillons massifs où le gaz n'a pas eu suffisamment de temps pour se diffuser suffisamment [77, 79]. Cependant, cet effet de la quantité de gaz présente sur l'instant de cavitation devient moins prépondérant à partir d'un certain niveau de saturation, les échantillons s'endommageant aussi rapidement les uns que les autres à partir de 70 % de saturation.

## 6 Influence du chargement mécanique

Le dernier paramètre étudié expérimentalement concerne l'influence du chargement mécanique sur l'endommagement, et plus particulièrement sur le temps d'apparition de ce dernier. Le modèle développé ne permet pas de prendre en compte un chargement triaxial complexe, le problème mécanique et celui de diffusion étant résolus uniaxialement. Cependant, il est possible de prendre en compte un chargement hydrostatique de traction ou compression superposé au chargement mécanique induit par le gaz. Pour cela, il suffit d'ajouter au chargement mécanique imposé sur la section, et transmis à l'extérieur de la sphère creuse par l'intermédiaire de l'équation 4.1, une part purement mécanique qui va entrer en compte dans la résolution de l'équilibre mécanique (Equations 4.9, 4.13, et 4.14) mais pas dans la diffusion de gaz.

Le chargement mécanique imposé est celui décrit sur la Figure 4.18, un seul cycle de gaz ayant été étudié expérimentalement lors de chargements mécaniques superposés. Le niveau de chargement mécanique superposé a été pris comme étant la contrainte hydrostatique calculée au centre des échantillons.

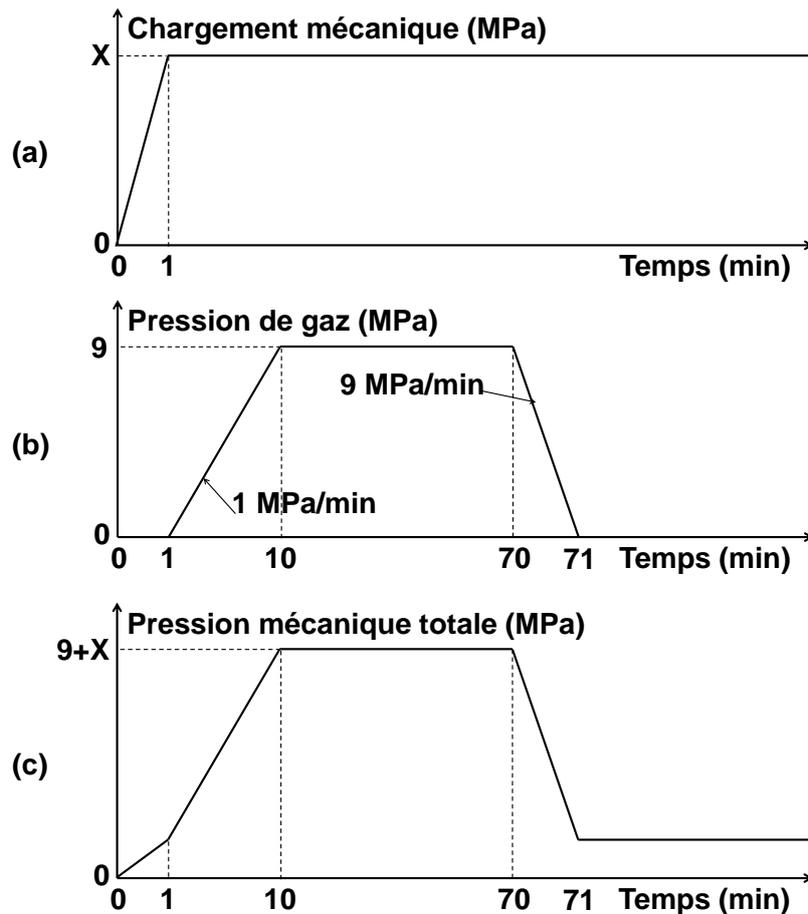


Figure 4.18 : (a) chargement purement mécanique superposé au (b) chargement mécanique induit par la présence de gaz pour donner le (c) chargement mécanique total imposé sur la plaque.

Les calculs ont été réalisés uniquement pour la plus grosse cavité étudiée ( $R_{\text{ext}} = 500 \mu\text{m}$  et  $R_{\text{int}} = 500 \text{ nm}$ ). Le temps d'apparition des cavités est donné sur la Figure 4.19 en fonction de la contrainte hydrostatique superposée au chargement en gaz. Il est comparé aux données obtenues lors des essais avec une traction mécanique exercée sur les échantillons, et aux données obtenues en compression et translatées pour faire coïncider  $t_{\text{cav}}$  lorsque le chargement mécanique superposé est nul : les essais ayant été réalisés sur des éprouvettes plates de 2 mm d'épaisseur et non sur des cylindres. Concernant les essais sur les cylindres, les résultats présentés au §4.2 du chapitre 3 ont montré que les temps d'apparition des cavités étaient plus courts qu'avec des éprouvettes plates, mais que la vitesse d'évolution de  $t_{\text{cav}}$  en fonction du chargement mécanique était la même que pour les essais de traction. Cela signifie que la traction et la compression ont le même effet sur l'instant de cavitation avec une diminution du temps d'apparition des cavités lorsque la contrainte hydrostatique augmente.

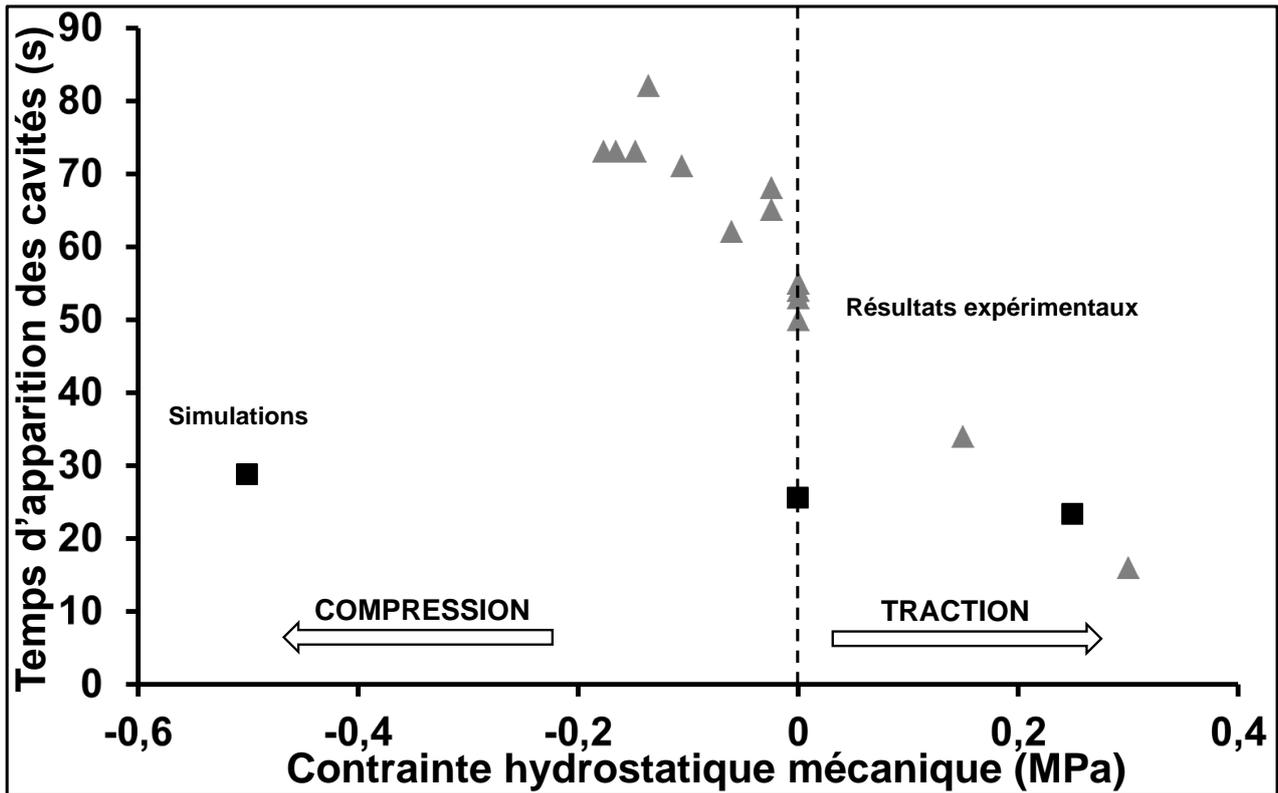


Figure 4.19 : comparaison des (triangles) résultats expérimentaux au (carrés) modèle numérique concernant le temps d'apparition des cavités pour différents chargements mécaniques superposés à un cycle en gaz avec  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

Le modèle prévoit bien une diminution du temps d'apparition des cavités lorsque la contrainte hydrostatique diminue, mais dans des proportions sans rapport avec l'expérience. Cette faible sensibilité à une variation modérée du chargement mécanique est cohérente avec le graphe de la Figure 4.7b donnant l'allongement de la cavité en fonction des pressions  $P_{ext}$  et  $P_{int}$ . Sur ce graphique, donné jusqu'à des pressions de 10 MPa, l'allongement du rayon de la cavité augmente lorsque  $P_{ext}$  diminue, avec une augmentation d'autant plus rapide que cette pression tend vers 0 MPa. Ainsi, pour une saturation à  $P_{sat} = 9 \text{ MPa}$ , une variation faible du chargement mécanique extérieur (de l'ordre de 1 MPa) entraîne une variation faible de l'augmentation de  $R_{int}$  (de l'ordre de 5 %), et donc une modification du temps d'apparition des cavités de quelques secondes uniquement. La Figure 4.7b permet de mettre en évidence également le fait que plus la pression de saturation est faible, plus l'effet d'un chargement mécanique superposé est important.

Une explication possible de cette minimisation de l'effet du chargement mécanique est expérimentale. Comme décrit au chapitre précédent, la courbe expérimentale de la Figure 4.19 est tracée en fonction des valeurs de contrainte hydrostatique calculées par éléments finis au centre des échantillons. De même, le modèle ajoute une part hydrostatique au cycle en gaz, permettant ainsi de conserver un modèle unidimensionnel. Il ne prend donc pas en compte la triaxialité du chargement qui peut influencer sur l'orientation des chaînes, la diffusion de gaz, ainsi

que sur la forme des cavités. Cette limitation au modèle, si elle était comblée, pourrait peut-être permettre d'obtenir des résultats plus proches des simulations.

## 7 Prédiction de l'épaisseur non endommagée en surface

L'objectif de cette série de simulations est d'évaluer l'épaisseur de matière dans laquelle une cavité initiale ne va pas croître irréversiblement, et de la comparer à celle observée expérimentalement en proche paroi des échantillons (§3.1.4 et §3.2.4 du chapitre 3). Le modèle prend en compte la diffusion dans l'épaisseur de l'éprouvette. Il est donc possible de tenir compte de l'épaisseur (et donc de la distance de la cavité au bord libre) dans la réponse de la cavité. En revanche, la résolution unidimensionnelle du problème ne permet pas de traduire de façon réaliste une dissymétrie entre les distances de la cavité aux deux surfaces libres de la section. La prédiction de l'épaisseur de la couche limite non endommagée en surface passe donc par la simulation de la réponse de la cavité toujours située au centre d'une plaque de différentes épaisseurs, variant de 0,5 mm à 4 mm. L'épaisseur minimale étudiée implique d'avoir un rayon extérieur de sphère creuse de  $R_{\text{ext}} = 250 \mu\text{m}$ . Seule la plus grosse cavité est étudiée, avec  $R_{\text{int}} = 500 \text{ nm}$ . Une série d'essais avec  $R_{\text{ext}} = 250 \mu\text{m}$  et  $R_{\text{ext}} = 500 \mu\text{m}$  a montré un effet négligeable de ce changement de rayon extérieur sur le profil d'évolution temporelle de la cavité au cours d'un cycle de chargement. Cela induit donc des écarts faibles sur la prédiction temporelle de la cavitation, avec par exemple un écart de 3 % sur  $t_{\text{cav}}$  pour  $P_{\text{sat}} = 9 \text{ MPa}$  et  $V_d = 9 \text{ MPa/min}$ .

Les résultats obtenus concernant le temps d'apparition des cavités en fonction de la vitesse de décompression sont donnés en Figure 4.20 et comparés aux résultats expérimentaux. Comme précédemment, les flèches coudées indiquent les vitesses de décompression minimales qui entraînent la cavitation, au sens du critère en extension critique choisi.

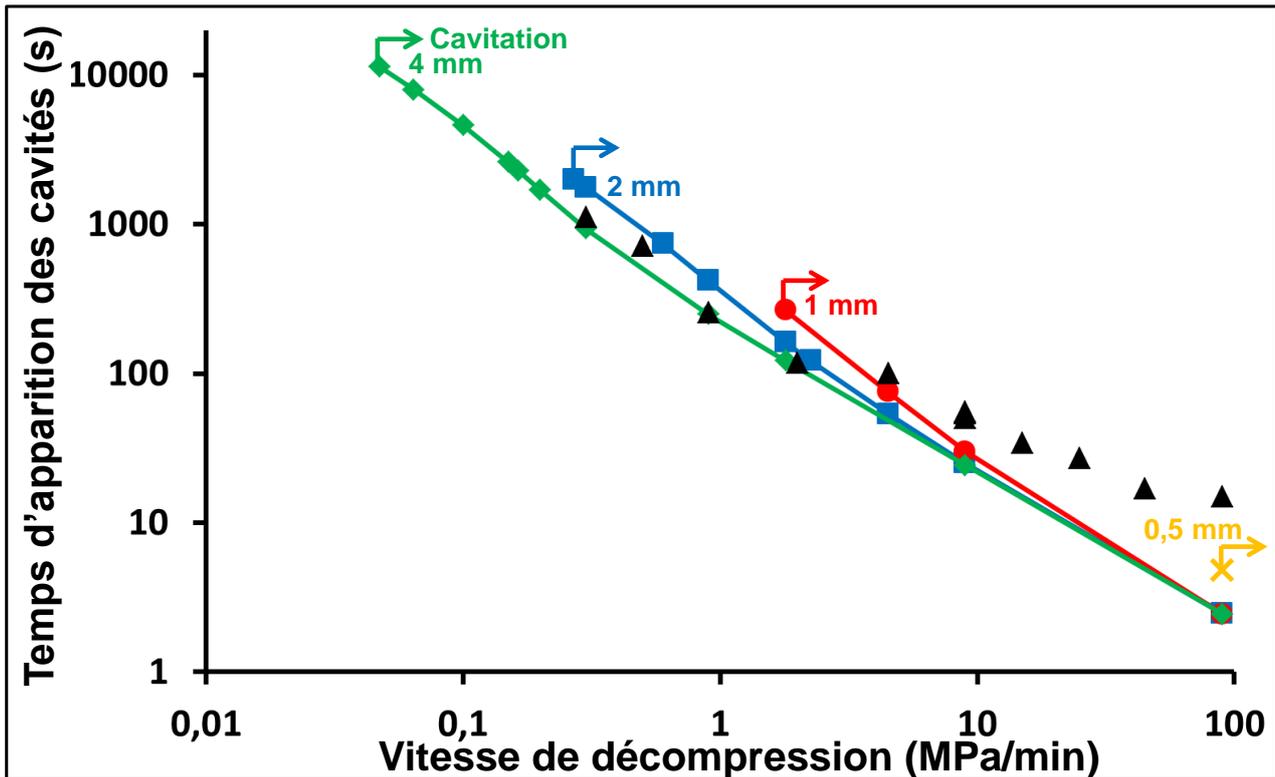


Figure 4.20 : comparaison des (triangles) résultats expérimentaux au modèle numérique concernant le temps d'apparition des cavités pour différentes vitesses de décompression après une même saturation à  $P_{sat}=9$  MPa. Résultats avec (croix)  $e = 0,5$  mm, (ronds)  $e = 1$  mm, (carrés)  $e = 2$  mm, et (losanges)  $e = 4$  mm.

La Figure 4.20 montre qu'il faut une décompression plus rapide pour avoir cavitation lorsque l'épaisseur de l'éprouvette diminue. C'est pour cela que la courbe avec  $e = 0,5$  mm ne contient qu'un seul point obtenu pour  $V_d = 90$  MPa/min : pour des décompressions plus lentes, les cavités au centre d'une éprouvette aussi fine ne s'endommagent pas. Ainsi, la vitesse de décompression limite augmente de plus de 3 décades lorsque l'éprouvette passe de 0,5 mm à 4 mm d'épaisseur. Cet effet est dû à la désorption dans la zone proche de la cavité qui débute d'autant plus rapidement que l'épaisseur de l'éprouvette est fine ce qui entraîne une diminution plus rapide de la concentration  $C_G$ , et donc de la pression  $P_{int}$ , dans la cavité. Pour un cycle en gaz fixé, l'allongement maximal du rayon intérieur de la cavité est donc plus faible lorsque l'épaisseur de l'éprouvette est plus fine.

Cette diminution plus rapide de  $P_{int}$  a un deuxième effet visible sur la Figure 4.20, à savoir l'augmentation de  $t_{cav}$  avec la diminution de l'épaisseur de l'éprouvette. Etant donné que l'ouverture de la cavité est retardée, il faut plus de temps avant d'atteindre l'allongement critique.

L'augmentation de la vitesse de décompression limite avec l'épaisseur de l'éprouvette peut-être directement liée à l'épaisseur limite non endommagée observée expérimentalement. En effet, le tracé de l'allongement maximal du rayon de la cavité en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette

permet d'obtenir l'épaisseur critique pour laquelle l'allongement maximal vaut l'allongement critique (Figure 4.21).

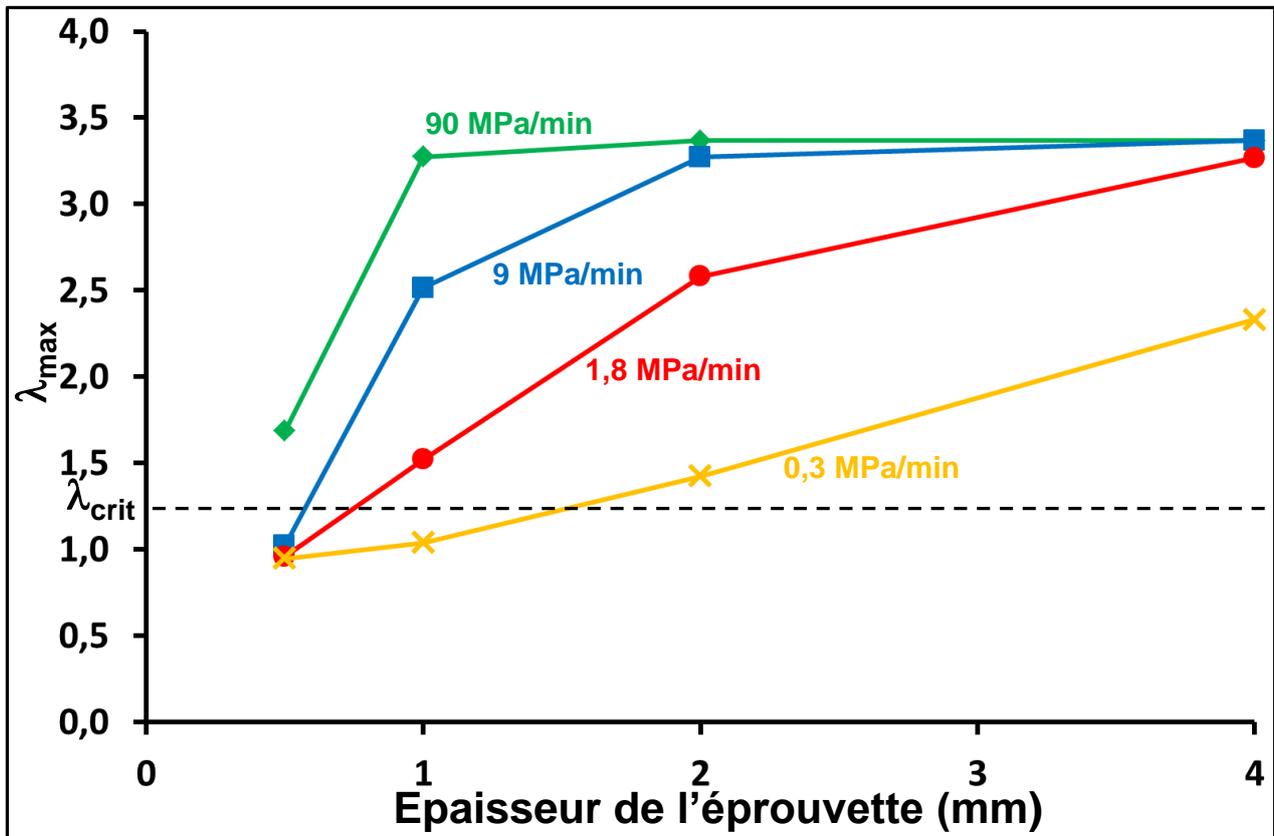


Figure 4.21 : allongement maximal d'une cavité de rayon intérieur initial  $R_{int} = 500$  nm en fonction de l'épaisseur de la plaque pour une saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa et différentes vitesses de décompression.

La Figure 4.21 confirme l'augmentation de l'épaisseur critique non endommagée avec la diminution de la vitesse de décompression.

Expérimentalement, l'épaisseur de la couche limite correspond à la distance du bord à partir de laquelle une cavité va croître irréversiblement. Cette épaisseur doit donc être comparée, non pas à l'épaisseur d'éprouvette critique mesurable sur la Figure 4.21, mais à la moitié de cette épaisseur qui correspond à la distance entre la cavité et les bords libres de la plaque. Cela est fait sur la Figure 4.22.

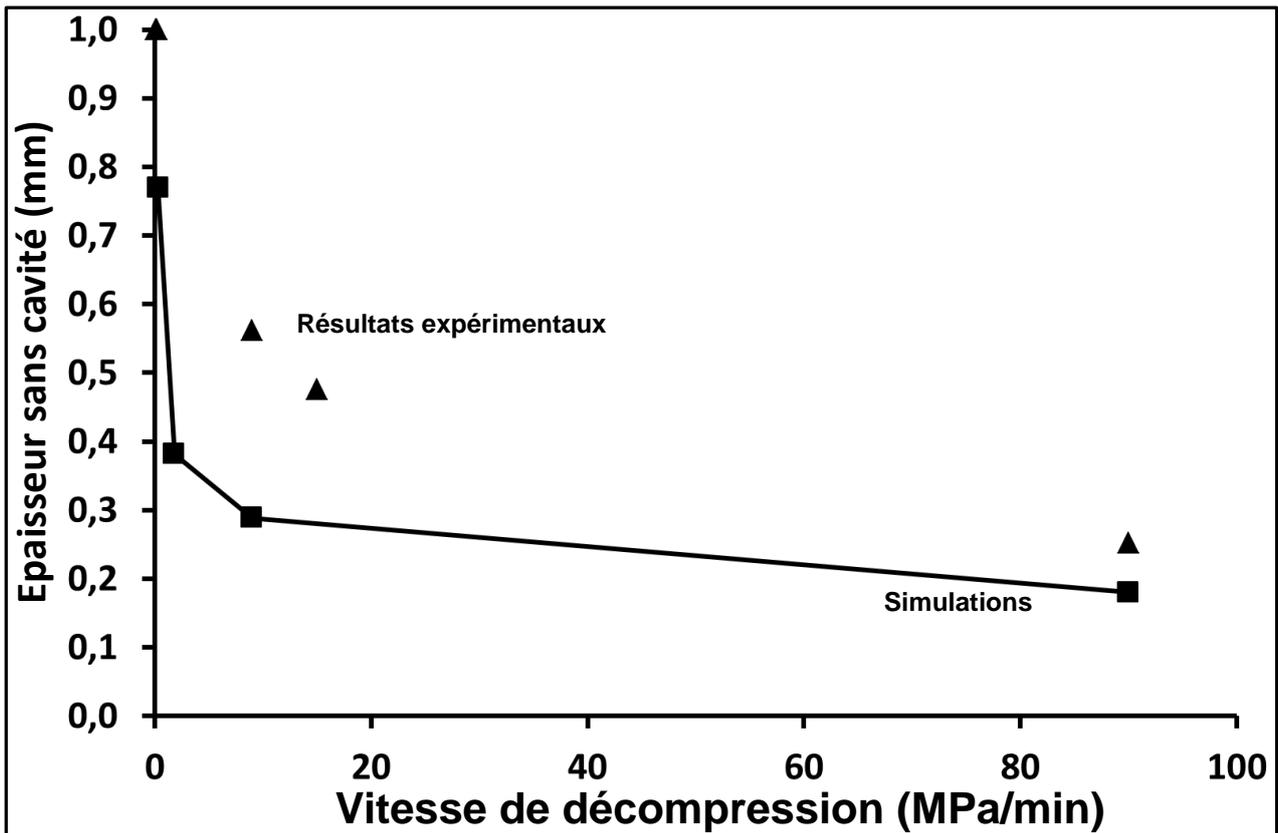


Figure 4.22 : comparaison des (triangles) résultats expérimentaux au (carrés) modèle numérique concernant l'épaisseur non endommagée pour différentes vitesses de décompression pour des essais à  $P_{sat} = 9$  MPa.

La Figure 4.22 montre un assez bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques concernant l'effet de la vitesse de décompression sur l'épaisseur non endommagée. En effet, les simulations conduisent à une évolution strictement croissante de l'épaisseur critique lorsque la vitesse diminue. Cette augmentation de l'épaisseur sans cavité visible est d'abord lente avant de devenir très rapide lorsque la vitesse de décompression devient très lente. Cet effet, qui suit la tendance expérimentale malgré le faible nombre de points disponibles, semble physique : lorsque la vitesse de décompression devient très faible, la diffusion devient suffisamment importante devant  $V_d$  pour que le gaz puisse se répartir dans l'éprouvette pour conserver une concentration constante et l'équilibre devient ainsi possible à chaque instant.

Pour étudier le comportement aux faibles et très grandes vitesses de décompression, la suite du paragraphe va présenter les cas extrêmes, à savoir lorsque la vitesse de décompression tend vers 0 MPa/min ou vers l'infini.

Quand  $V_d$  devient très petit, et donc quand la décompression est très lente, les résultats sur l'effet de la vitesse de décompression ont permis de mettre en évidence la possibilité d'éviter l'endommagement en dessous d'une certaine vitesse critique pour une épaisseur d'éprouvette de 2 mm. En théorie, plus la décompression est lente, plus l'épaisseur qui a le temps de se désorber et qui ne s'endommage pas devient importante. L'épaisseur non endommagée tend donc vers

l'infini quand la vitesse de décompression tend vers 0 MPa/min. Pour cette vitesse de décompression théorique, l'équilibre gazeux est atteint à chaque instant pour n'importe quelle épaisseur d'éprouvette étant donné que le coefficient de diffusion devient infiniment grand devant la vitesse de décompression.

Quand  $V_d$  augmente vers l'infini, il est intéressant de se demander si la courbe tend vers une épaisseur non endommagée nulle ou finie, ce qui indiquerait que, même avec une décompression très rapide, il est possible d'éviter la cavitation pour certaines géométries.

Si on suppose une vitesse de décompression infinie, on aura alors une évolution instantanée de  $P_{ext}$  de  $P_{sat}$  jusqu'à 0 MPa. Ce changement étant instantané, il n'y a donc pas d'échange de matière instantané ni entre l'éprouvette et l'extérieur, ni entre la cavité et le matériau l'entourant. L'équation des gaz parfaits (Equation 4.18) conduit alors à l'équation 4.22 :

$$P_{int} = P_{sat} \frac{\lambda_{sat}^3}{\lambda^3} \quad 4.22$$

où  $P_{sat}$  et  $\lambda_{sat}$  représentent la pression dans la cavité et son allongement avant la décompression qui sont connus.

Pour connaître l'allongement de la cavité à la fin de la décompression, il suffit donc de déterminer l'intersection de la surface  $[P_{ext} ; P_{int} ; \lambda]$  de la Figure 4.7b prise en  $P_{ext} = 0$  MPa (en noir sur la Figure 4.23) avec l'équation 4.22, tracée en couleur sur la Figure 4.23 pour plusieurs valeurs de  $P_{sat}$ .

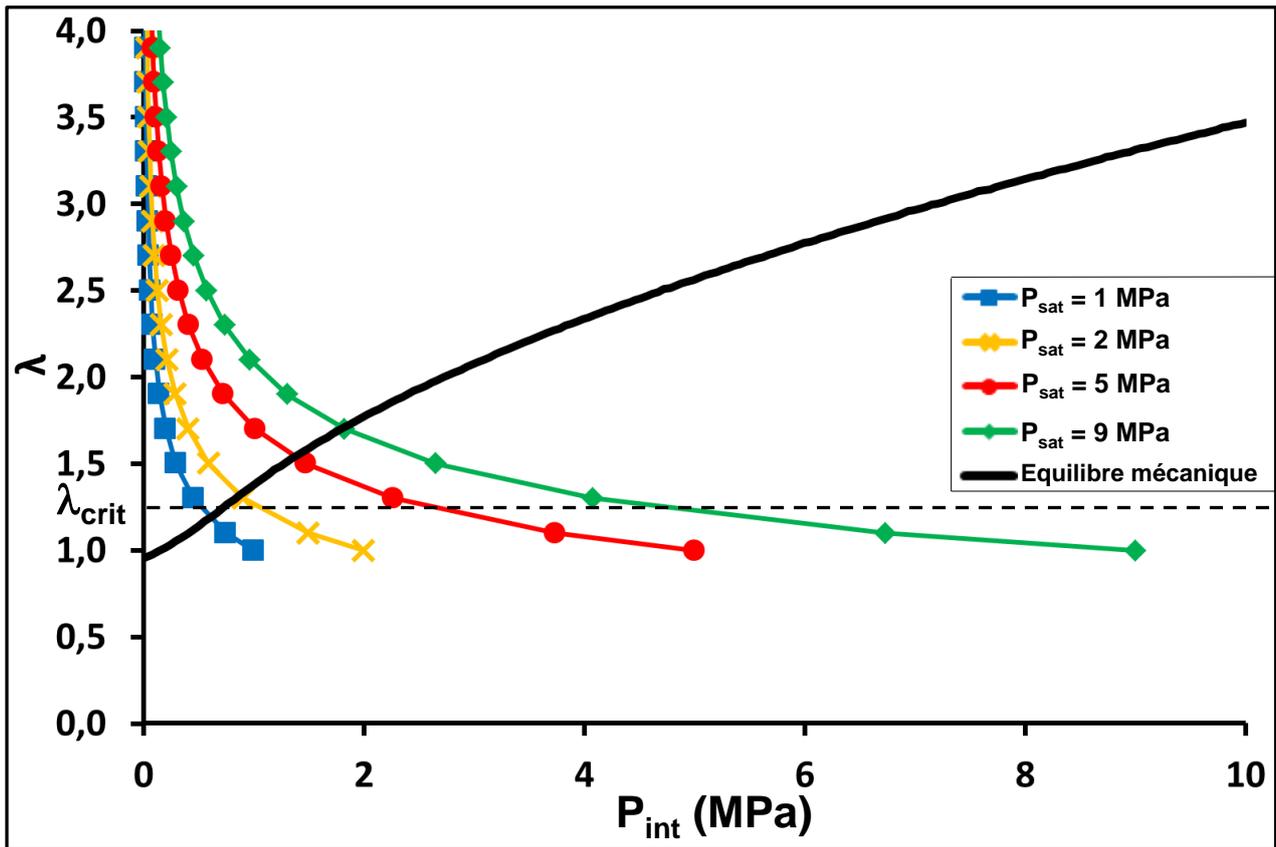


Figure 4.23 : (noir) équilibre mécanique de la sphère creuse pour  $P_{ext} = 0$  MPa et évolution instantanée de l'allongement de la cavité pour une saturation à (carrés)  $P_{sat} = 1$  MPa, (croix)  $P_{sat} = 2$  MPa, (ronds)  $P_{sat} = 5$  MPa, (losanges)  $P_{sat} = 9$  MPa.

Plus la saturation est à une pression faible, plus l'allongement correspondant à l'équilibre mécanique est faible. Cet allongement correspond à l'équilibre mécanique du système à la fin d'une décompression instantanée. Il est situé au-dessus de l'allongement critique pour des saturations à  $P_{sat} = 2$  MPa ou plus. Cela signifie que pour ces pressions, les cavités vont croître de manière irréversible, et ce même pour des échantillons fins. Pour ces pressions de saturation, la courbe présentée en Figure 4.22 tend donc vers une couche limite nulle quand la vitesse de décompression tend vers l'infini.

La courbe correspondant à l'équation 4.22 pour une saturation à  $P_{sat} = 1$  MPa coupe la courbe de l'équilibre mécanique de la sphère creuse pour un allongement de 1,14, donc inférieur à la valeur critique identifiée, dans notre cas, comme conduisant à la rupture de la paroi de la cavité. La cavité va donc passer, pendant la décompression, du point A sur la Figure 4.24 correspondant à l'équilibre avant décompression, au point d'équilibre B. Pour cette pression de saturation valant la pression critique prévue par le critère proposé par Gent (Equation 1.13), le modèle prédit donc l'impossibilité de cavitation pendant la décompression, et ce quelle que soit l'épaisseur de la pièce saturée. Cependant, la cavitation est tout de même possible après décompression. Après la chute brutale de pression générant un flux de matière, la désorption débute vers l'extérieur. Si la cavité se trouve suffisamment loin d'un bord libre, une phase de sorption identique à celle visible sur la

Figure 4.8G est possible. La cavité gonfle alors, en suivant la courbe d'équilibre mécanique (Figure 4.24B à D). Cette phase peut, au maximum, dans le cas d'une cavité située suffisamment loin d'un bord, lui permettre de retrouver sa pression interne d'équilibre (Figure 4.24D). Ce point pouvant correspondre à un allongement supérieur à l'allongement critique, la cavitation est donc dans certains cas possible. Après cette phase de gonflement, la taille de la cavité diminue ensuite jusqu'à retourner à l'état initial sans gaz dans la cavité (Figure 4.24E).

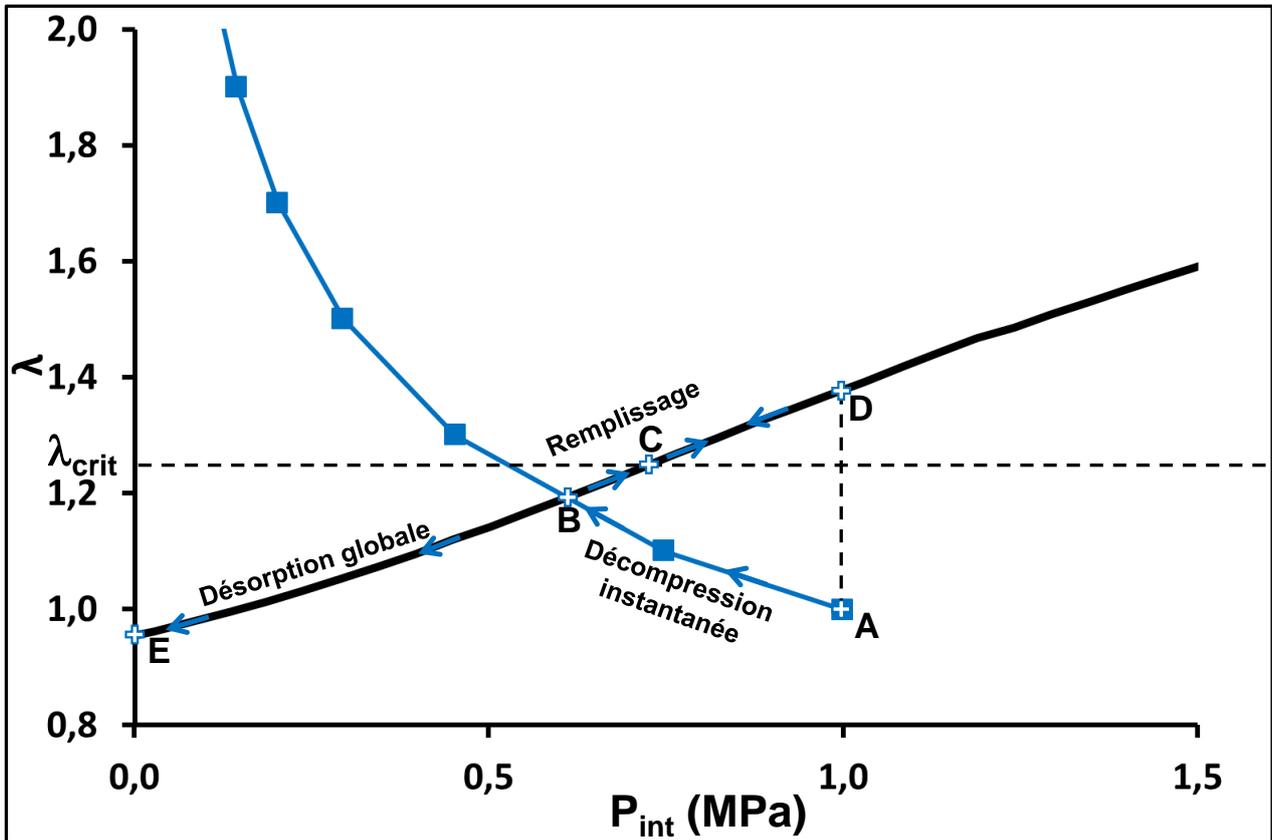


Figure 4.24 : cycle d'une cavité dans un échantillon décomprimé instantanément après une saturation à  $P_{sat} = 1 \text{ MPa}$ .

Ainsi, le critère proposé par Gent pour la cavitation mécanique semble correct lorsque l'on étudie la cavitation avec une vitesse de décompression infinie (correspondant à une purge brutale de l'enceinte contenant l'échantillon), mais uniquement pour une épaisseur d'éprouvette suffisamment faible pour avoir une désorption du gaz dans le matériau et ne pas avoir une phase de gonflement après la saturation qui soit trop importante. Cela signifie donc l'asymptote à l'infini de la Figure 4.22 est non nulle car il existe une épaisseur limite dans laquelle la désorption se produit suffisamment rapidement.

Le raisonnement développé ci-dessus est valable pour un modèle hyperélastique non visqueux. La prise en compte de la viscosité modifierait les résultats et le raisonnement présenté, basé sur une décompression à vitesse infinie avec une réponse instantanée de la cavité. La viscosité induirait un retard d'ouverture de la cavité, ce qui entraîne différents phénomènes qui ont tendance à

favoriser, ou au contraire à empêcher, la croissance de la cavité. Tout d'abord, la pression dans la cavité diminue plus lentement. Plus  $P_{int}$  est important, plus la cavité a tendance à s'ouvrir. Ce phénomène va donc dans le sens d'un gonflement de la cavité plus important que sans viscosité. De même, la cavité évoluant plus lentement, le gaz a le temps de pénétrer dans la cavité, faisant augmenter  $P_{int}$  et croître la cavité. Cependant, ces effets sont ralentis par la désorption du gaz qui peut se faire autour de la cavité, limitant ainsi la phase de gonflement et augmentant l'épaisseur de la couche limite non endommagée. De plus, la pression et la concentration en gaz dans la cavité diminuant plus lentement, le gradient de concentration en zone proche paroi, et donc le flux à l'interface entre la cavité et l'élastomère est moins grand. Tous ces effets influent sur l'épaisseur limite sans cavitation ainsi que sur l'instant de cavitation, mais ils ne suppriment pas la possibilité de cavitation lors d'une décompression instantanée à des faibles pressions de saturation.

### **8 Influence du matériau et du gaz**

Cette dernière série de simulations a pour but de donner un aperçu de l'effet de la rigidité du matériau et des caractéristiques du couple élastomère/gaz sur la cavitation. Pour cela, des calculs ont été réalisés avec une pression de saturation de  $P_{sat} = 9$  MPa avant décompression à différentes vitesses. Les résultats de ces calculs réalisés uniquement avec la plus grosse cavité ( $R_{ext} = 500$   $\mu$ m et  $R_{int} = 500$  nm) sont présentés dans les paragraphes ci-dessous.

#### **8.1 Influence de la rigidité du matériau**

Cette série d'essais a pour but de donner un aperçu de l'effet de la rigidité du matériau. Les résultats sont présentés en Figure 4.25 pour une variation de 33 % de la rigidité du matériau.

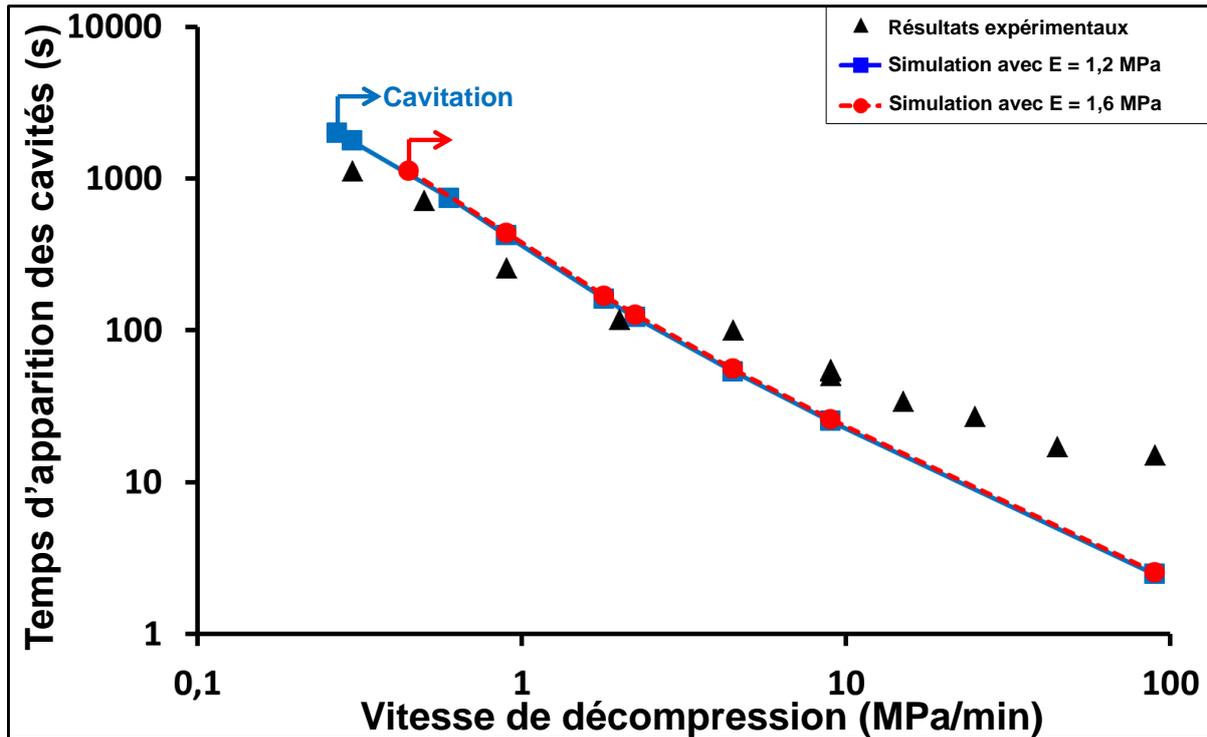
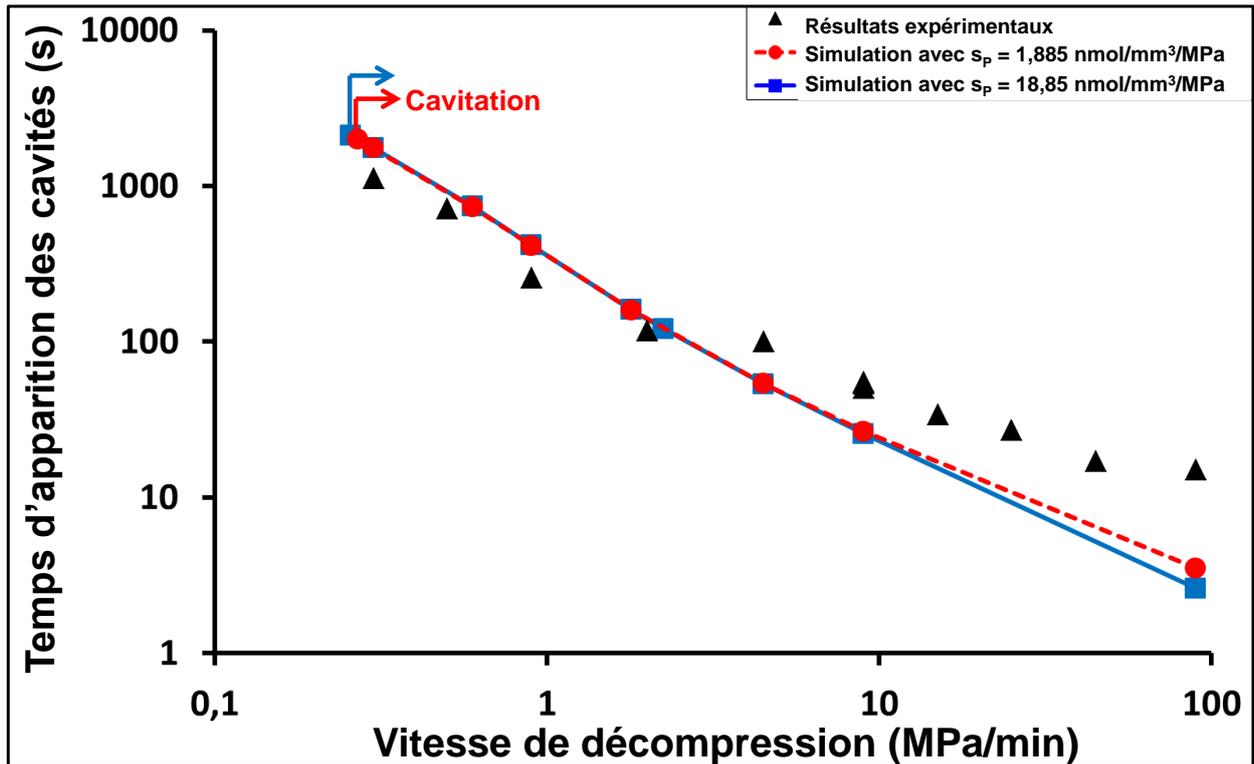


Figure 4.25 : effet de la rigidité du matériau sur la prédiction du temps d'apparition des cavités pour une même saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa avant décompression à différentes vitesses. (triangles) résultats expérimentaux comparés avec le modèle avec (carrés)  $E = 1,2$  MPa ou (ronds)  $E = 1,6$  MPa.

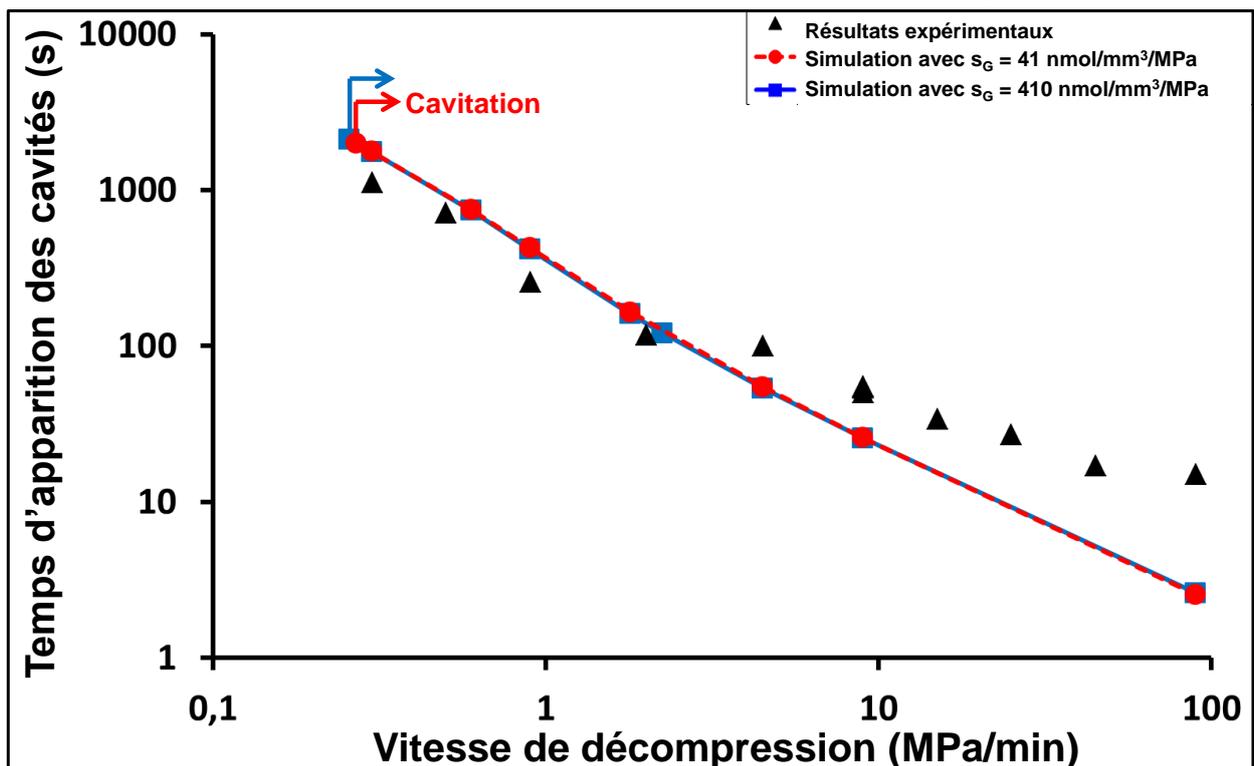
Les écarts constatés sur  $t_{cav}$ , inférieurs à 5 %, ne sont pas visibles sur la Figure 4.25. En revanche, une augmentation de 67 % de la vitesse de décompression limite conduisant à la cavitation est observable. Celle-ci augmente de 0,27 MPa/min pour  $E = 1,2$  MPa à 0,45 MPa/min pour  $E = 1,6$  MPa. Ce résultat est physique étant donné que plus le matériau est rigide, plus il faudra un chargement mécanique important pour ouvrir la cavité. Ce résultat est donc qualitativement en accord avec les critères mécaniques qui prévoient une limite de cavitation qui augmente avec la rigidité du matériau.

## 8.2 Influence de la solubilité

Le modèle nécessite d'imposer la solubilité du gaz dans l'élastomère et dans la cavité. La solubilité dans la cavité est liée à l'état du gaz qui est supposé suivre la loi des gaz parfaits. Deux séries de calculs ont été conduites en faisant varier soit la solubilité du gaz dans la cavité, soit la solubilité du gaz dans l'élastomère. Les résultats sont présentés ci-dessous avec une variation d'un facteur 10 des solubilités.



(a : effet de la solubilité dans l'élastomère)



(b : effet de la solubilité dans la cavité)

Figure 4.26 : effet de la solubilité du gaz dans (a) l'élastomère et (b) la cavité sur la prédiction du temps d'apparition des cavités pour une même saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa avant décompression à différentes vitesses.

La Figure 4.26 montre la faible influence sur le temps d'apparition des cavités d'une variation d'un facteur 10 de la solubilité du gaz dans la cavité ou dans l'élastomère. Concernant la solubilité du gaz dans l'élastomère, si celle-ci augmente, le temps d'apparition des cavités diminue légèrement. Cela est surtout visible pour la décompression la plus rapide et s'explique par une augmentation de la quantité de l'espèce diffusante à proximité de la cavité à la fin de la saturation et au début de décompression. Le flux de matière qui pénètre de l'élastomère jusque dans la cavité est fonction du gradient de concentration en gaz dans l'élastomère au bord de la cavité, son intensité augmente donc quand la solubilité du gaz dans l'élastomère augmente. Pendant que la cavité gonfle lors de la décompression, une plus grande quantité de gaz pénètre donc dans la cavité pour compenser la diminution de concentration dans celle-ci, ce qui a pour effet d'accélérer le gonflement de la cavité.

Un deuxième effet de la solubilité du gaz dans l'élastomère est visible aux décompressions les plus lentes : la vitesse de décompression critique en dessous de laquelle aucune cavité n'est visible diminue lorsque  $s_p$  augmente. En effet, plus  $s_p$  augmente, plus la diminution de pression  $P_{int}$  dans la cavité sera ralentie pendant la décompression. Il faudra donc une vitesse de décompression plus lente pour ne pas dépasser la valeur d'allongement critique.

De même, à  $s_p$  fixé, lorsque la solubilité du gaz dans la cavité  $s_G$  augmente, il faudra une décompression en gaz plus lente pour éviter la cavitation. En effet, la solubilité  $s_p$  étant constante, pour une valeur de flux de matière de la cavité vers l'élastomère donnée, la différence de concentration dans la cavité sera d'autant plus faible en pourcentage que la solubilité  $s_G$  est grande. La différence de pression  $P_{int}$  étant directement reliée à la différence de concentration dans la cavité  $C_G$ , la pression  $P_{int}$  chutera donc d'autant moins vite et il faudra alors une décompression plus lente pour éviter la cavitation.

### **8.3 Influence du coefficient de diffusion**

Le dernier paramètre étudié est le coefficient de diffusion du gaz dans le matériau.

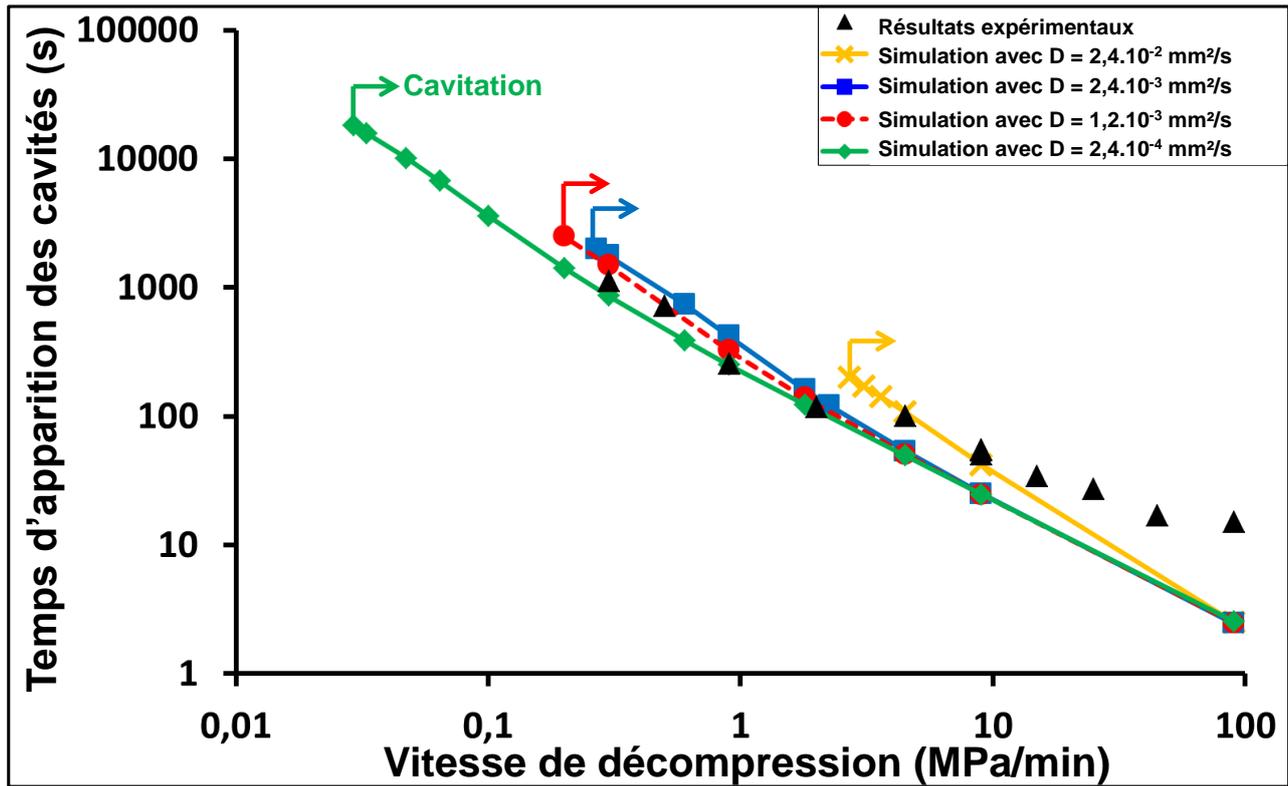


Figure 4.27 : effet du coefficient de diffusion du gaz dans l'élastomère sur la prédiction du temps d'apparition des cavités pour une même saturation à  $P_{sat} = 9$  MPa avant décompression à différentes vitesses.

La Figure 4.27 met en avant, à cycle en gaz fixé, une apparition des cavités plus rapide lorsque la diffusion est plus lente. La différence sur  $t_{cav}$  est d'autant plus importante que la décompression est lente. En effet, la diffusion de gaz n'étant pas instantanée, plus la décompression est lente, plus le gaz a le temps de se diffuser de la cavité dans l'élastomère et de l'élastomère vers l'extérieur, diminuant ainsi la pression de gaz  $P_{int}$  dans la cavité, ce qui retarde donc la croissance de la cavité pendant la phase de décompression.

Cette croissance ralentie de la cavité entraîne aussi une diminution d'un facteur 10 de la vitesse de décompression critique en dessous de laquelle aucune cavité ne se développe de façon irréversible lorsque  $D$  diminue d'un facteur 10.

Ce résultat donne un premier aperçu de l'effet de la nature du gaz sur l'endommagement dans le cadre d'un gaz assimilable à un gaz parfait dans la cavité. Il peut expliquer en partie l'endommagement important observé avec une saturation en  $CO_2$  à des pressions et vitesses de décompression qui ne conduisent à l'apparition d'aucune ou de quelques cavités dans les mêmes conditions avec de l'hydrogène. Pour étudier plus en détail l'effet de ce gaz sur la cavitation, il faudrait utiliser une modélisation plus réaliste de l'état du gaz, et notamment des changements de phases qui peuvent se produire pendant la décompression.

## 9 Conclusions

Le modèle mis en place s'appuie sur des travaux précédents visant à étudier la réponse mécanique d'une sphère creuse. L'intérêt du modèle développé dans cette étude par rapport aux travaux antérieurs est la prise en compte de la présence de gaz dans le matériau, avec une diffusion basée sur celle obtenue avec une géométrie de pièce réelle. Cela a permis de ne pas supposer un temps de cavitation ni un mécanisme conduisant à la formation d'une bulle visible à l'œil nu à partir d'un défaut, et ainsi de mettre en évidence plusieurs résultats.

Le premier concerne le mécanisme de cavitation. L'étude sur laquelle le modèle est basé décrit la possibilité d'avoir plusieurs tailles de cavités issues de l'équilibre mécanique stable ou instable à partir d'un certain niveau de chargement mécanique de traction sur la paroi externe de la sphère creuse [32]. Dans notre cas, l'application d'une pression mécanique positive dans la cavité et à l'extérieur de la sphère creuse conduit à une unique taille de cavité obtenue pour un équilibre stable du système. La cavitation causée par un chargement en gaz n'est donc pas le résultat d'une instabilité mécanique.

L'évolution de la cavité étant stable pendant un cycle de mise sous pression suivi d'une décompression, il a donc été possible de suivre cette évolution sur un cycle complet. Cela a conduit au deuxième résultat qui confirme les observations expérimentales du chapitre précédent et présentes dans la littérature, à savoir l'impossibilité d'avoir une cavitation pendant la saturation. En effet, pendant cette phase, la cavité ne dépasse pas sa taille initiale.

Ce suivi temporel a en revanche mis en évidence une croissance de plusieurs centaines de pourcents de la cavité dans certains cas durant la décompression, laissant ainsi supposer la possibilité d'une déchirure de la paroi pendant cette phase. Après avoir déterminé un critère en allongement critique identifié sur les essais limites autour de la vitesse de décompression critique conduisant à la cavitation, ce critère a été appliqué pour comparer le temps d'apparition des cavités prédit par le modèle et expérimental. Les résultats ont montré que le modèle était capable de reproduire les résultats expérimentaux concernant l'effet de la pression de saturation, de la vitesse de décompression, de la durée de maintien à la pression maximale, ainsi que du chargement mécanique superposé au cycle en gaz sur le temps d'apparition des cavités. Des écarts ont été constatés sur la reproduction de l'effet du niveau de pression de saturation, et notamment sur l'impossibilité d'obtenir une cavitation après la fin de décompression avec la valeur de critère retenu.

De plus, les résultats ont aussi montré que le modèle permet de reproduire la non cavitation avec une saturation suffisamment faible ou une décompression suffisamment lente.

Par ailleurs, les calculs ont permis de discuter de la taille initiale des cavités qui vont croître irréversiblement, montrant que toutes les cavités initialement présentes dans le matériau ne voient pas leur paroi se déchirer dans toutes les situations, expliquant ainsi la différence de

densité de cavités observée expérimentalement. Ils ont aussi permis de retrouver les ordres de grandeur de tailles proposées par différents auteurs.

Un autre résultat éclairant les résultats expérimentaux concerne l'influence de la concentration en gaz sur l'endommagement : les simulations ont permis de mettre en évidence le rôle capital de la quantité de gaz absorbée dans une certaine mesure : il est possible d'empêcher la cavitation avec une concentration en gaz très faible et il y a un effet négligeable de cette concentration une fois un certain pourcentage de la saturation atteint.

Enfin, le modèle a permis, en travaillant avec une cavité unique placée au centre d'une plaque, de discuter, en plus de temporellement, spatialement la cavitation en mettant en lumière l'effet de l'épaisseur de l'échantillon. Cela n'avait pas été fait auparavant et a conduit à retrouver avec un bon ordre de grandeur l'épaisseur non endommagée observée en proche surface pour différentes vitesses de décompression.

En conclusion de cette partie, ce modèle qui se focalise sur l'apparition des cavités primaires est donc une première étape vers la mise en place d'un modèle pouvant être utilisé dans l'industrie.





# CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce manuscrit a porté sur la cavitation des élastomères induite par une décompression de gaz. L'objectif principal était d'apporter un éclairage sur le rôle du chargement mécanique et de la diffusion de gaz sur l'amorçage du phénomène. Pour accomplir cet objectif, une campagne d'essais a été réalisée sur un élastomère particulier, transparent, et soumis à différents cycles de chargement sous hydrogène (et très ponctuellement sous dioxyde de carbone). Le moyen d'essai utilisé consiste en une machine de traction munie d'une enceinte pressurisée. Il a permis de contrôler le cycle de concentration en gaz, c'est-à-dire la vitesse de montée en pression et de décompression ainsi que le temps de maintien à la pression maximale. La machine de traction a été utilisée pour superposer un chargement purement mécanique au cycle en gaz. L'enceinte sous pression disposant de deux vitres placées de part et d'autre des échantillons, il a été possible de suivre spatialement et temporellement le développement de l'endommagement pendant et après la décompression. Parallèlement à ces essais expérimentaux, un modèle numérique de sphère creuse a été implémenté dans Matlab® pour étudier la réponse sur un cycle complet de chargement d'une cavité sphérique initialement présente au centre d'une éprouvette. Cette analyse temporelle a été utile pour comprendre les mécanismes qui conduisent à la formation irréversible d'une cavité visible à l'œil nu à partir de la pré-cavité et dans quelles conditions ces cavités peuvent se former.

Les essais sans chargement mécanique ont principalement été réalisés sous hydrogène à température ambiante. Le premier résultat de l'étude, qui rejoint les observations de la littérature, concerne la phase de saturation pendant laquelle aucun endommagement n'apparaît. Ce résultat a été retrouvé expérimentalement. Concernant la morphologie de l'endommagement, il a été observé, en accord avec la littérature, l'apparition de quelques cavités dites primaires, puis de cavités satellites qui se forment autour de ces premières cavités.

Les essais expérimentaux à vitesse de décompression fixée et pression de saturation variable ont mis en évidence **la possibilité d'éviter la cavitation avec un niveau de pression de saturation en gaz suffisamment faible**. Ce résultat corrobore les observations disponibles dans la littérature qualitativement, mais le niveau de pression critique trouvé ne correspond pas aux valeurs prévues. De plus, la possibilité de suivi spatial et temporel de l'endommagement a montré une augmentation du temps d'apparition des cavités avec le niveau de pression de saturation. Ce temps de cavitation a été utilisé pour relever le niveau de pression de gaz autour de l'échantillon et calculer la contrainte hydrostatique dans les éprouvettes à l'instant d'apparition des premières cavités visibles. Cette pression et ce niveau de contrainte ne sont pas constants quelles que soient les conditions de décompression et il n'est donc pas possible d'écrire un critère uniquement basé sur un niveau de contrainte hydrostatique au point matériel pour prédire temporellement l'apparition des cavités. Ce résultat a été conforté par des essais à vitesse de décompression variable à partir d'un même état saturé. La vitesse de décompression joue un rôle similaire par

rapport au niveau de pression de saturation : **il est possible d'éviter la cavitation avec une décompression suffisamment lente** et les cavités apparaissent d'autant plus tard que la décompression est lente. De plus, les éprouvettes présentent une zone proche des surfaces libres qui sont en contact direct avec le gaz qui ne s'endommage pas alors que le cœur de l'échantillon présente des cavités. La taille de cette épaisseur non endommagée augmente lorsque la pression de saturation ou la vitesse de décompression diminue. Cette zone des éprouvettes est celle où la quantité de gaz diminue le plus rapidement. **Cette quantité de gaz joue donc un rôle majeur dans l'endommagement par cavitation.** Cependant, le tracé de la quantité de gaz à l'instant de cavitation à la profondeur des échantillons correspondant à l'épaisseur non endommagée n'a pas montré de lien entre la quantité de gaz et l'épaisseur non endommagée. De plus, le tracé de cette même grandeur au centre des échantillons a souligné le fait que les échantillons sont, à l'exception des essais aux vitesses de décompression les plus lentes, encore saturés lorsque les cavités se forment. La quantité de gaz dans l'échantillon n'est donc pas une grandeur suffisante pour écrire un critère de cavitation.

Ces résultats sont à cycle en gaz et cycle mécanique simultanément variables. Pour découpler les deux types de chargements et étudier uniquement l'effet de la quantité de gaz dans l'échantillon au début de décompression, des essais ont été réalisés avec un temps de maintien variable et une vitesse de décompression ainsi qu'une pression de saturation constantes. Aucun effet sur le temps d'apparition des premières cavités n'a été constaté pour une quantité de gaz d'au moins 60 % par rapport à l'état saturé. Pour des quantités de gaz plus faibles, les cavités apparaissent plus tard. Pour découpler le chargement mécanique, des cycles en gaz ont été imposés sur des échantillons soumis à une traction ou à une compression purement mécanique, faisant ainsi varier la contrainte hydrostatique au centre du matériau. Lorsque la contrainte hydrostatique dans les éprouvettes augmente, le temps d'apparition des cavités diminue avec une vitesse de diminution identique pour les essais de traction et de compression.

Tous ces résultats expérimentaux ont donc souligné l'importance du chargement mécanique sur l'endommagement, ainsi que de l'aspect temporel du phénomène qui ne peut pas ne pas être pris en compte dans l'écriture d'un critère de cavitation. Ils ont aussi mis en évidence **l'impossibilité d'écrire un critère macroscopique simple en niveau de contrainte hydrostatique ou en concentration de gaz au point matériel pour prédire l'ensemble des temps d'apparition des cavités et des épaisseurs non endommagées observés.**

C'est pour cette raison que le modèle numérique unidimensionnel a été mis en place. L'objectif était de comprendre les mécanismes d'apparition d'une cavité irréversible visible à l'œil nu. Le modèle de sphère creuse de référence étant valable pour une cavité vide et une surface de sphère creuse sollicitée en traction, il a tout d'abord été adapté pour prendre en compte, toujours dans un cadre hyperélastique avec la tension de surface qui a tendance à refermer la cavité, la pression de gaz dans le matériau ainsi que la diffusion de gaz. Cette diffusion a été calculée en considérant la cavité au centre d'une éprouvette d'épaisseur finie. Une seule cavité a été étudiée pour comprendre les mécanismes de formation des cavités primaires. Ce modèle a permis de suivre

l'évolution d'une cavité pendant un cycle complet en gaz et ainsi de mettre en avant un premier résultat observé expérimentalement, à savoir l'impossibilité d'avoir une cavitation pendant la phase de saturation. De plus, contrairement au modèle de sphère creuse utilisé en traction pour lequel des instabilités sont à l'origine de l'apparition brutale de cavités visibles à l'œil nu, la croissance de la cavité est stable pendant toute la décompression ainsi que pendant la phase de désorption après le retour à pression nulle autour de l'éprouvette. Cette croissance peut atteindre plusieurs centaines de pourcents.

Un critère de déchirement de paroi a été identifié sur les deux essais entourant la vitesse de décompression critique en dessous de laquelle aucune cavité n'est visible. Ce critère en allongement critique du rayon intérieur de la cavité a ensuite été utilisé pour déterminer le temps d'apparition des cavités sur l'ensemble des essais réalisés expérimentalement. Les résultats obtenus sont en accord avec les expériences concernant l'effet de la pression de saturation, de la vitesse de décompression, et du temps de maintien sur le temps d'apparition des cavités et sur la possibilité d'éviter la cavitation avec une décompression suffisamment lente ou à pression de saturation suffisamment faible. Le modèle permet aussi de reproduire la diminution de l'épaisseur non endommagée présente en proche paroi lorsque la vitesse de décompression augmente.

Le modèle est aussi capable de reproduire l'effet d'un chargement mécanique superposé au cycle en gaz sur le temps d'apparition des premières cavités, mais dans des proportions beaucoup plus faibles que ce qui a été observé expérimentalement. De même, bien que les simulations reproduisent les courbes d'évolution du temps d'apparition des premières cavités en fonction de la vitesse de décompression, des écarts sont constatés pour les décompressions les plus rapides. Une explication avancée est la non prise en compte de la viscosité dans le modèle alors que la cavité gonfle de plusieurs centaines de pourcents en quelques secondes.

Une autre limitation du modèle concerne la résolution du problème qui est unidimensionnel pour le calcul de la diffusion de gaz dans la section d'éprouvette ainsi que dans la sphère creuse, et pour le calcul de l'équilibre mécanique de la sphère creuse. Il n'est donc pas possible d'étudier la réponse de cavités positionner au bord d'une éprouvette ou soumise à des chargements mécaniques complexes.

Le modèle développé ne permet pas non plus de travailler avec différentes géométries de cavités initiales. Une autre limitation de l'étude numérique concerne l'hypothèse de gaz parfait isotherme qui a été faite dans la cavité. Cette hypothèse est réaliste avec de l'hydrogène dans les conditions de températures et de pressions étudiées expérimentalement mais n'est plus valable pour reproduire les essais sous dioxyde de carbone qui peut changer de phase pendant le cycle en gaz.

Une autre voie d'exploration pour améliorer la prise en compte de phénomènes physiques dans le modèle concerne le couplage entre la mécanique et la diffusion de gaz qui est un couplage faible. En effet, la résolution du problème mécanique est indépendante de la quantité de gaz dans l'échantillon et la diffusion de gaz ne dépend pas de l'état de contraintes du matériau. Le modèle pourrait donc être perfectionné en prenant en compte la dilatation de l'élastomère due à la

présence de gaz, et en ayant des paramètres matériaux qui seraient fonction de la concentration en gaz et du chargement mécanique au point matériel. Cette variation des paramètres matériau et du couple élastomère/gaz serait toutefois à identifier au préalable pour s'assurer de la nécessité de complexifier le calcul.

Expérimentalement, une voie d'exploration concerne la possibilité de réaliser des essais sous dioxyde de carbone. Cette possibilité a été peu exploitée et une étude de l'effet du cycle en gaz serait intéressante pour confirmer les effets observés avec de l'hydrogène lorsque les conditions permettent à l'espèce diffusante de rester en phase gazeuse, et pour étudier l'effet du changement de phase du CO<sub>2</sub> sur l'endommagement.

Sous hydrogène, seuls quelques essais de cyclage avec plusieurs cycles en gaz imposés sur un même échantillon ont été menés. Il serait intéressant d'étudier plus en détail ce type de chargement qui correspond à des situations réelles, et ce dans le but d'étudier la possibilité d'avoir un endommagement qui se développe dans des conditions qui ne conduisent pas à de la cavitation si un seul cycle de chargement est imposé. Une deuxième condition de chargement réelle non traitée dans cette étude concerne les décompressions partielles, c'est-à-dire les décompressions d'une pression donnée à une pression plus faible non nulle. Ces deux types de chargements pourraient être simulés avec le modèle actuel ce qui permettrait de tester la capacité du modèle à reproduire des situations complexes réelles.

L'effet du chargement mécanique superposé au cycle en gaz est le dernier point expérimental et numérique qu'il est capital d'étudier, à la fois pour mieux comprendre les mécanismes qui conduisent à la cavitation, mais aussi pour étudier de nombreux cas de sollicitations réels d'élastomères qui sont soumis à un chargement mécanique tout en étant dans un environnement gazeux.

Pour conclure, cette étude aura permis de mettre en lumière l'aspect temporel de l'apparition de l'endommagement par cavitation et l'impossibilité de prévoir spatialement et temporellement la cavitation avec des modèles développés dans un cadre purement mécanique. De même, la seule prise en compte de la diffusion de gaz ne permet pas non plus de comprendre l'endommagement par cavitation. Cependant, un modèle unidimensionnel de sphère creuse simulant la réponse mécanique et la diffusion de gaz permet de reproduire qualitativement et quantitativement de nombreux résultats expérimentaux obtenus lors de sollicitations complexes et réelles. L'outil développé est donc un premier pas vers la mise en place de critères de prédiction de la cavitation dans des situations industrielles complexes.





## Bibliographie

- [1] J. Yamabe et S. Nishimura, "Study on fracture mechanism of hydrogen-induced decompression failure of rubber seal," ed: International hydrogen energy development forum 2012, 2012.
- [2] [www.azprocede.fr](http://www.azprocede.fr).
- [3] <http://www.kudupump.com>.
- [4] E. Guth et H. M. James, "Elastic and thermoelastic properties of rubberlike materials - A statistical theory," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 33, pp. 624-+, 1941.
- [5] H. M. James et E. Guth, "Theory of the elastic properties of rubber," *Journal of Chemical Physics*, vol. 11, pp. 455-481, Oct 1943.
- [6] P. J. Flory et J. Rehner, "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I Rubberlike elasticity," *Journal of Chemical Physics*, vol. 11, pp. 512-520, Nov 1943.
- [7] P. J. Flory et J. Rehner, "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II Swelling," *Journal of Chemical Physics*, vol. 11, pp. 521-526, Nov 1943.
- [8] E. M. Arruda et M. C. Boyce, "A 3-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic-materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 41, pp. 389-412, Feb 1993.
- [9] P. D. Wu et E. Vandergiessen, "On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy-polymers," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 41, pp. 427-456, Mar 1993.
- [10] L. R. G. Treloar et G. Riding, "Non-Gaussian theory for rubber in biaxial strain .1. Mechanical-properties," *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, vol. 369, pp. 261-280, 1979.
- [11] S. F. Edwards et T. Vilgis, "The effect of entanglements in rubber elasticity," *Polymer*, vol. 27, pp. 483-492, Apr 1986.
- [12] L. R. G. Treloar, "The elasticity of a network of longchain molecules - I," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 39, pp. 0036-0041, 1943.
- [13] L. R. G. Treloar, "The elasticity of a network of longchain molecules - II," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 39, pp. 0241-0246, 1943.
- [14] V. Vahapoglu et S. Karadeniz, "Constitutive equations for isotropic rubber-like materials using phenomenological approach: A bibliography (1930-2003)," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 79, pp. 489-499, Jul-Aug 2006.
- [15] M. Mooney, "A theory of large elastic deformation," *Journal of Applied Physics*, vol. 11, pp. 582-592, Sep 1940.
- [16] R. S. Rivlin, "Large elastic deformations of isotropic materials .4. Further developments of the general theory," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 241, pp. 379-397, 1948.
- [17] R. W. Ogden, "Large deformation isotropic elasticity - Correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids," *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 326, pp. 565-&, 1972.
- [18] 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*, vol. 33, pp. 3019-3034, Aug 1996.

- [19] 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*, vol. 43, pp. 3044-3056, May 2006.
- [20] L. Mullins, "Effect of stretching on the properties of rubber," vol. 16, ed: *Journal of Rubber Research*, 1948, pp. 275–289.
- [21] L. Mullins, "Softening of rubber by deformation," vol. 42, ed: *Rubber Chemistry Technology*, 1969, pp. 339–362.
- [22] J. A. C. Harwood, L. Mullins, et A. R. Payne, "Stress softening in natural rubber vulcanizates .2. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 9, pp. 3011-&, 1965.
- [23] A. N. Gent, "Cavitation in rubber - A cautionary tale," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 63, pp. G49-G53, Jul-Aug 1990.
- [24] N. A. Hocine, A. Hamdi, M. N. Abdelaziz, P. Heuillet, et F. Zairi, "Experimental and finite element investigation of void nucleation in rubber-like materials," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 48, pp. 1248-1254, May 2011.
- [25] A. N. Gent et P. B. Lindley, "Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension," *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 249, pp. 195-&, 1959.
- [26] G. H. Lindsey, "Triaxial fracture studies," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 4843-&, 1967.
- [27] A. Cristiano, A. Marcellan, R. Long, C. Y. Hui, J. Stolk, et C. Creton, "An experimental investigation of fracture by cavitation of model elastomeric networks," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 48, pp. 1409-1422, Jul 2010.
- [28] A. Cristiano, A. Marcellan, B. J. Keestra, P. Steeman, et C. Creton, "Fracture of model polyurethane elastomeric networks," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 49, pp. 355-367, Mar 2011.
- [29] A. Cristiano, "Fracture by cavitation of model polyurethane elastomers," ed, 2009.
- [30] A. E. Green et W. Zerna, "Theoretical elasticity," ed: University Press: Oxford, 1954.
- [31] J. M. Ball, "Discontinuous equilibrium solutions and cavitation in non-linear elasticity," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, vol. 306, pp. 557-611, 1982.
- [32] J. Dollhofer, A. Chiche, V. Muralidharan, C. Creton, et C. Y. Hui, "Surface energy effects for cavity growth and nucleation in an incompressible neo-Hookean material - modeling and experiment," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 41, pp. 6111-6127, Nov 2004.
- [33] V. Muralidharan, C. Y. Hui, J. Dollhofer, C. Creton, et Y. Y. Lin, "Machine compliance and hardening effects on cavity growth in soft adhesives," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 26, pp. 117-124, Jun 2006.
- [34] A. N. Gent et D. A. Tompkins, "Nucleation and growth of gas bubbles in elastomers," vol. 40, ed: *Journal of Applied Physics*, 1969, pp. 2520-2525.
- [35] J. G. Murphy et S. Biwa, "Nonmonotonic cavity growth in finite, compressible elasticity," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 34, pp. 3859-3872, Oct 1997.
- [36] X. C. Shang et C. J. Cheng, "Exact solution for cavitated bifurcation for compressible hyperelastic materials," *International Journal of Engineering Science*, vol. 39, pp. 1101-1117, Jul 2001.

- [37] B. J. Lee et M. E. Mear, "Studies of the growth and collapse of voids in viscous solids," *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme*, vol. 116, pp. 348-358, Jul 1994.
- [38] J. Diani, "Irreversible growth of a spherical cavity in rubber-like material: A fracture mechanics description," *International Journal of Fracture*, vol. 112, pp. 151-161, Nov 2001.
- [39] O. Lopez-Pamies, "Onset of cavitation in compressible, isotropic, hyperelastic solids," *Journal of Elasticity*, vol. 94, pp. 115-145, Feb 2009.
- [40] M. F. Butler, A. M. Donald, et A. J. Ryan, "Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation .2. Cold drawing of linear polyethylene," *Polymer*, vol. 39, pp. 39-52, Jan 1998.
- [41] H. S. Hou et R. Abeyaratne, "Cavitation in elastic and elastic plastic solids," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 40, pp. 571-592, Apr 1992.
- [42] B. Sixou, "Molecular dynamics simulation of the first stages of the cavitation process in amorphous polymers," *Molecular Simulation*, vol. 33, pp. 965-973, 2007.
- [43] K. Kremer et G. S. Grest, "Dynamics of entangled linear polymer melts - A molecular-dynamics simulation," *Journal of Chemical Physics*, vol. 92, pp. 5057-5086, Apr 1990.
- [44] A. Morozinis, C. Tzoumanekas, et D. N. Theodorou, "Molecular modeling of cavitation in polymer melts and rubbers," ed: 15th International conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, 2012.
- [45] M. L. Williams et R. A. Schapery, "Spherical flaw instability in hydrostatic tension," *International Journal of Fracture Mechanics*, vol. 1, pp. 64-71, 1965.
- [46] H. S. Griffith, "The phenomena of rupture and flow in solid," vol. A221, ed: Physical Transactions of the Royal Society, 1921, p. 63.
- [47] D. Dompas et G. Groeninckx, "Toughening behavior of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles .1. A criterion for internal rubber cavitation," *Polymer*, vol. 35, pp. 4743-4749, 1994.
- [48] C. Fond, A. Lobbrecht, et R. Schirrer, "Polymers toughened with rubber microspheres: An analytical solution for stresses and strains in the rubber particles at equilibrium and rupture," *International Journal of Fracture*, vol. 77, pp. 141-159, 1996.
- [49] A. N. Gent et C. Wang, "Fracture-mechanics and cavitation in rubber-like solids," *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 3392-3395, Jun 1991.
- [50] J. Li, D. Mayau, et F. Song, "A constitutive model for cavitation and cavity growth in rubber-like materials under arbitrary tri-axial loading," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 44, pp. 6080-6100, Sep 2007.
- [51] K. Y. Volokh, "Softening hyperelasticity for modeling material failure: Analysis of cavitation in hydrostatic tension," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 44, pp. 5043-5055, Jul 2007.
- [52] K. Y. Volokh, "Multiscale modeling of material failure: From atomic bonds to elasticity with energy limiters," *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, vol. 6, pp. 393-410, 2008.
- [53] K. Y. Volokh, "On modeling failure of rubber-like materials," *Mechanics Research Communications*, vol. 37, pp. 684-689, Dec 2010.
- [54] K. Y. Volokh, "Cavitation instability in rubber," *International Journal of Applied Mechanics*, vol. 3, pp. 299-311, Jun 2011.

- [55] K. Urayama, T. Kawamura, et S. Kohjiya, "Structure-mechanical property correlations of model siloxane elastomers with controlled network topology," *Polymer*, vol. 50, pp. 347-356, Jan 2009.
- [56] G. J. Van Amerongen, "Diffusion in elastomers," vol. 37, ed: Rubber Chemistry and Technology, 1964, pp. 1065–1152.
- [57] A. Fick, "Über diffusion," vol. 94, ed: Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, 1855, pp. 59-86.
- [58] J. Fourier, "Théorie analytique de la chaleur," ed: Firmin-Didot père et fils, Paris, 1822.
- [59] W. Henry, "Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 93, pp. 29-276, 1803.
- [60] J. Yamabe et S. Nishimura, "Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 1977-1989, Feb 2009.
- [61] R. M. Barrer, M. G. Rogers, et J. A. Barrie, "Heterogeneous membranes - diffusion in filled rubber," *Journal of Polymer Science Part a-General Papers*, vol. 1, pp. 2565-8, 1963.
- [62] Y. Kamiya, K. Mizoguchi, et Y. Naito, "Sorption and partial molar volumes of inert-gases in rubbery polymers," *Journal of Membrane Science*, vol. 93, pp. 45-52, Aug 1994.
- [63] D. W. Krevelen et P. J. Hoftyzer, "Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure," ed: Elsevier Scientific Pub. Co., 1976.
- [64] S. A. Chester et L. Anand, "A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 58, pp. 1879-1906, Nov 2010.
- [65] S. Castagnet, J. C. Grandidier, M. Comyn, et G. Benoit, "Mechanical Testing of Polymers in Pressurized Hydrogen: Tension, Creep and Ductile Fracture," *Experimental Mechanics*, vol. 52, pp. 229-239, Mar 2012.
- [66] O. M. Davies, J. C. Arnold, et S. Sulley, "The mechanical properties of elastomers in high-pressure CO<sub>2</sub>," *Journal of Materials Science*, vol. 34, pp. 417-422, Jan 1999.
- [67] J. Yamabe et S. Nishimura, "Crack growth behavior of sealing rubber under static strain in high-pressure hydrogen gas," vol. 5, ed: Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 2011, pp. 690–701.
- [68] B. J. Briscoe, T. Savvas, et C. T. Kelly, "Explosive decompression failure of rubbers - A review of the origins of pneumatic stress-induced rupture in elastomers," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 67, pp. 384-416, Jul-Aug 1994.
- [69] R. P. Champion et G. J. Morgan, "High-pressure permeation and diffusion of gases in polymers of different structures," *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, vol. 17, pp. 51-58, 1992.
- [70] W. C. V. Wang, E. J. Kramer, et W. H. Sachse, "Effects of high-pressure CO<sub>2</sub> on the glass-transition temperature and mechanical-properties of polystyrene," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 20, pp. 1371-1384, 1982.
- [71] S. M. Jordan, W. J. Koros, et G. K. Fleming, "The effects of CO<sub>2</sub> exposure on pure and mixed gas permeation behavior - Comparison of glassy polycarbonate and silicone-rubber," *Journal of Membrane Science*, vol. 30, pp. 191-212, Feb 1987.

- [72] S. W. Rutherford, R. E. Kurtz, M. G. Smith, K. G. Honnell, et J. E. Coons, "Measurement and correlation of sorption and transport properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) elastomers," vol. 263, pp. 57-65, 2005.
- [73] C. W. Stewart, "Nucleation and growth of bubbles in elastomers," *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics*, vol. 8, pp. 937-&, 1970.
- [74] R. L. Denecour et A. N. Gent, "Bubble formation in vulcanized rubbers," *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics*, vol. 6, pp. 1853-&, 1968.
- [75] J. C. Vicic, L. A. Peters, et D. E. Cain, "Silica reinforcement of oil field elastomers for improved decompression resistance," ed: Rubber World December, 1990.
- [76] Z. Major, K. Lederer, T. Schwarz, et R. W. Lang, "Development of a test and failure analysis methodology for elastomeric seals exposed to rapid gas decompression in oilfield applications," *Engineering Structural Integrity: Research, Development and Application, Vols 1 and 2*, pp. 754-757, 2007.
- [77] B. J. Briscoe et D. Liatsis, "Internal crack symmetry phenomena during gas-induced rupture of elastomers," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 65, pp. 350-373, May-Jun 1992.
- [78] P. Embury, "High-pressure gas testing of elastomer seals and a practical approach to designing for explosive decompression service," ed: Sealing Technology, 2004, p. 6 / 11.
- [79] A. Stevenson et G. Morgan, "Fracture of elastomers by gas decompression," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 68, pp. 197-211, May-Jun 1995.
- [80] S. Zakaria et B. J. Briscoe, "Why rubber explodes," *Chemtech*, vol. 20, pp. 492-495, Aug 1990.
- [81] A. Koga, T. Yamabe, H. Sato, U. Kenichi, J. Nakayama, J. Yamabe, et S. Nishimura, "Visualizing O-ring behavior with high-pressure gas decompression," ed: International hydrogen energy development forum 2012, 2012.
- [82] R. N. Haward, "Occupied volume of liquids and polymers," *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry*, vol. C 4, pp. 191-&, 1970.
- [83] R. P. Campion, "The influence of structure on autohesion (self-tack) and other forms of diffusion into polymers," *The Journal of Adhesion*, vol. 7, pp. 1-23, 1975/01/01 1975.
- [84] E. H. Andrews et A. Stevenson, "Fracture energy of epoxy-resin under plane strain conditions," *Journal of Materials Science*, vol. 13, pp. 1680-1688, 1978.
- [85] J. D. Ferry, "Viscoelastic properties of elastomers," ed: John Wiley & Sons Inc, 1980.
- [86] P. Martinon, "Caractéristiques des élastomères," ed: Techniques de l'Ingénieur, 1998.
- [87] B. Le Neindre, "Constantes mécaniques - Coefficients d'élasticité," ed: Techniques de l'Ingénieur, 1991.
- [88] A. Demarez, A. G. Hock, et F. A. Meunier, "Diffusion of hydrogen in mild steel," *Acta Metallurgica*, vol. 2, pp. 214-223, 1954.
- [89] G. Renner et A. Ekart, "Genetic algorithms in computer aided design," *Computer-Aided Design*, vol. 35, pp. 709-726, Jul 2003.
- [90] C. J., Ed., *The mathematics of diffusion*. 1956, p. ^pp. Pages.
- [91] Y. Kamiya, Y. Naito, T. Hirose, et K. Mizoguchi, "Sorption and partial molar volume of gases in poly(dimethyl siloxane)," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 28, pp. 1297-1308, Jul 1990.

- [92] H. S. Carslaw et J. S. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids," ed: Oxford University Press, 1980.
- [93] M. B. Hagg, "Membrane purification of Cl-2 gas I. Permeabilities as a function of temperature for Cl-2, O-2, N-2, H-2 in two types of PDMS membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 170, pp. 173-190, May 2000.





# Annexes



## Annexe A

# Mesure du coefficient de diffusion et de la solubilité de l'hydrogène dans l'élastomère

Pour identifier les paramètres de diffusion du gaz dans l'élastomère étudié, des essais d'analyse de désorption thermique ont été réalisés sur le matériau étudié au sein de l'équipe Polymères du programme HYDROGENIUS de l'université de Kyushu, dirigée par le Pr. Nishimura.

Cette technique expérimentale consiste à mesurer la quantité d'hydrogène désorbée au cours du temps par un échantillon préalablement saturé. Pour cela, un échantillon est saturé dans une des deux enceintes M1 et M2 disponibles puis décomprimé. Il est ensuite placé dans un tube régulé thermiquement dans lequel circule un flux d'argon qui permet de récupérer l'hydrogène qui s'échappe du matériau. Ce flux est analysé à l'aide d'un chromatogramme pour obtenir la quantité de gaz désorbée de l'échantillon au cours du temps.

Une série de huit essais a été réalisée avec, pour chaque mise sous pression d'échantillons, entre deux et six échantillons saturés à pression constante. L'utilisation de plus de deux échantillons permet de s'assurer, en cas de défaillance du système d'étanchéité d'une ou plusieurs enceintes du système M2, d'avoir au moins deux échantillons saturés dans les conditions voulues pour la mesure de TDA. Si plus de deux échantillons ont subi le cycle en gaz, un échantillon seulement est utilisé sur chacun des deux systèmes de TDA.

La liste des échantillons testés et des conditions préalables de saturation est résumée dans la Table A.1.

Essai n°	Numéro machine	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Poids (g)	Vitesse de saturation (MPa/min)	Durée de saturation (min)	Pression (MPa)	Température (°C)	Vitesse de décompression (MPa/min)
1	M1	3,01	13	0,38	270	957	9	T° ambiante	13,5
1	M1	3,01	13	0,40	270	957	9	T° ambiante	13,5
2	M1	3,92	13	0,51	270	1015	9,06	T° ambiante	13,5
2	M1	4,07	13	0,52	270	1015	9,06	T° ambiante	13,5
3	M1	3,01	13	0,39	270	975	6,16	T° ambiante	9,5
3	M1	4,58	13	0,59	270	975	6,16	T° ambiante	9,5
4	M2	3,04	13	0,39	-	3958	30,65	30	≥1800
4	M2	3,04	13	0,40	-	3958	30,65	30	≥1800
5	M1	3,02	13	0,41	270	900	3,11	T° ambiante	36,0
5	M1	4	13	0,51	270	900	3,11	T° ambiante	36,0
6	M2	3,02	13	0,40	-	4734	29,85	90	≥1800
6	M2	4	13	0,52	-	4734	29,85	90	≥1800
7	M1	3,01	13	0,40	270	997	3,04	T° ambiante	7,2
7	M1	4,02	13	0,52	270	997	3,04	T° ambiante	7,2
8	M2	3,01	13	0,38	-	3940	90,74	30	≥1800
8	M2	4,05	13	0,53	-	3940	90,74	30	≥1800

Table A.1 : récapitulatif des essais de TDA.

Deux effets ont été étudiés : le niveau de pression de saturation, avec des essais à température ambiante entre 3 MPa et 90 MPa, et l'effet de la température, avec un essai à 90 °C.

Cependant, seuls les essais à 3 MPa de saturation et température ambiante ont été exploités pour la mesure de D et de s qui sera utilisée dans l'étude.

Pour chaque essai, la quantité d'hydrogène désorbée est mesurée toutes les 5 min avec un premier point de mesure entre 10 min et 19 min après le début de décompression. Ce temps de mesure initial dépend de la rapidité de transfert du système pressurisé en gaz au système de mesure par TDA.

Pour déterminer les paramètres de diffusion D et s de l'hydrogène dans le matériau, les données expérimentales ont été comparées à l'expression analytique, pour la désorption de gaz d'un échantillon cylindrique de rayon  $r_0$ , épaisseur  $z_0$ , et volume V, proposée par Demarez et al. [88] :

$$\begin{aligned}
 Qu_{H_2,Rest} = & \frac{32}{\pi^2} sV \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 Dt / z_0^2)}{(2n+1)^2} \right] \\
 & \times \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D\beta_n^2 t / r_0^2)}{\beta_n^2} \right]
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

avec  $\beta_n$  racine de la fonction de Bessel d'ordre 0 et  $Qu_{H_2,Rest}$  quantité de gaz restante dans le cylindre à l'instant t. L'équation a donc deux inconnues qui sont D et s.

De cette équation, il est possible d'obtenir la quantité d'hydrogène  $Qu_{H_2,Desor}$  perdue par l'échantillon, donnée mesurée lors des essais de TDA :

$$Q_{u_{H_2, Desor}} = sV \left\{ 1 - \frac{32}{\pi^2} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 D t / z_0^2)}{(2n+1)^2} \right] \right. \\ \left. \times \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D \beta_n^2 t / r_0^2)}{\beta_n^2} \right] \right\} \quad A.2$$

Il est nécessaire d'optimiser le nombre de termes de la série pour avoir une bonne précision sur les valeurs tout en conservant un temps de calcul raisonnable. En effet, ce calcul est effectué à chaque temps de mesure expérimental et pour chaque couple [D;s] testé. La Figure A.1 illustre l'influence du nombre de termes sur le résultat.

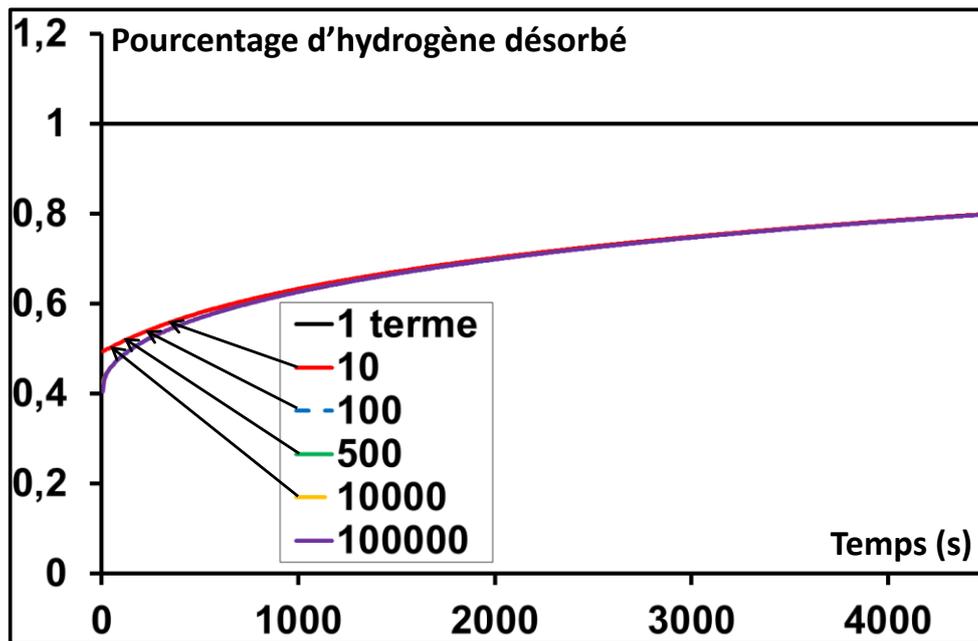


Figure A.1 : effet du nombre de termes sur la courbe de désorption d'hydrogène normée par la quantité d'hydrogène dans l'échantillon saturé avec  $D = 1.10^{-11} m^2.s^{-1}$ ,  $s = 1.10^7 wt.ppm.MPa^{-1}$ .

Le choix a donc été fait de prendre 500 termes de chaque sommation, la différence de résultats obtenus avec  $10^4$  termes étant inférieure à 0.5 % après 6 s de désorption (pour  $D = 1.10^{-11} m^2.s^{-1}$ ,  $s = 1.10^7 wt.ppm.MPa^{-1}$ ). Pour observer un écart plus important pour un temps de désorption de moins de 1000s, il faut prendre en compte  $10^5$  termes (Figure A.1).

Par ailleurs, les écarts sont surtout visibles dans la plage de temps qui précède le premier point expérimental.

Pour identifier le couple de paramètres D et s, un algorithme génétique [89] a été implémenté en langage Python. Le schéma de résolution est donné sur la Figure A.2.

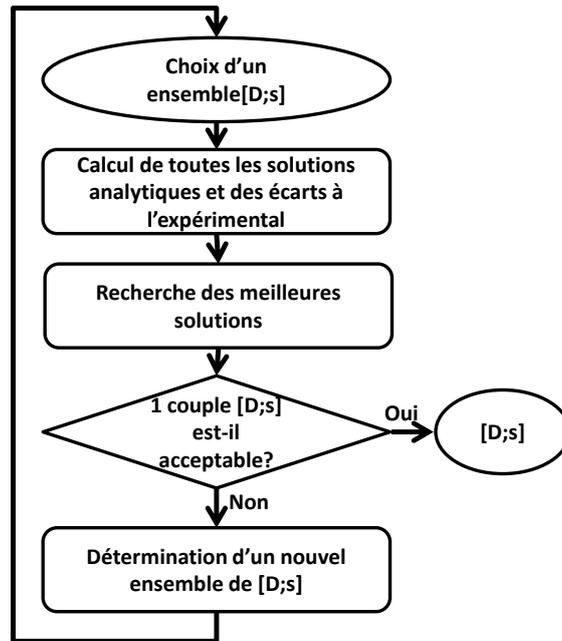


Figure A.2 : algorithme de recherche des paramètres  $D$  et  $s$  du couple hydrogène/polyvinyltriméthoxysilane.

Le principe de cette méthode de résolution est de postuler une gamme de valeurs physiquement acceptables pour  $D$  et  $s$  et de calculer l'écart entre la courbe expérimentale et la solution analytique pour un ensemble de couples  $D$  et  $s$  choisis dans cet intervalle. Les valeurs de  $D$  et  $s$  choisies pour débiter l'identification sont respectivement comprises entre  $1.10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $1.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}$ , et entre  $1.10^6 \text{ wt.ppm.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$  et  $1.10^8 \text{ wt.ppm.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$ . Ces bornes ont été déterminées à partir de valeurs de coefficients de diffusion et de solubilité de l'hydrogène dans du polydiméthylsiloxane [93]. 200 valeurs régulièrement réparties entre ces bornes sont prises pour chacun de ces deux paramètres, formant ainsi  $200 \times 200 = 40000$  couples de grandeurs. Pour chacun de ces couples  $[D;s]$ , la solution analytique est calculée en utilisant l'équation A.2, aux points de mesures ainsi que 5 min avant le premier point. Cette quantité initialement perdue permet de translater la courbe expérimentale pour obtenir un profil de désorption passant par l'origine (Figure A.3).

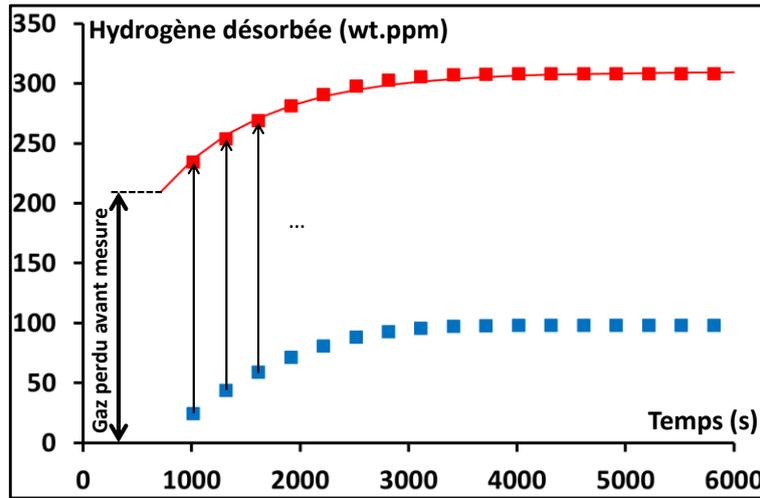


Figure A.3 : courbe de désorption obtenue pour l'essai 1 : données brutes (carrés bleus) comparées à la solution analytique avec  $D = 8,07.10^{-10}m^2.s^{-1}$  et  $s = 8,62.10^7 wt.ppm.m^{-3}.MPa^{-1}$  (ligne rouge) en ajoutant la quantité perdue avant le début de mesure (carrés rouges).

L'écart entre la solution analytique et la courbe expérimentale est ensuite calculé comme la somme des différences de chaque valeur expérimentale corrigée et analytique :

$$erreur = \sum_{\text{points de mesure}} (Qu_{H2,desor}^{exp} - Qu_{H2,desor}^{ana})^2 \quad A.3$$

Une fois les 40000 solutions et leurs erreurs calculées, les 200 meilleurs individus [D;s] sont sélectionnés pour créer une nouvelle population d'individus. Une partie des individus de cette population est créée par croisement ordonné des 200 meilleurs individus : les individus sont classés dans l'ordre croissant des erreurs puis pris deux à deux dans l'ordre (le premier avec le deuxième, le troisième avec le quatrième,...). Chaque couple d'individus (parents) permet d'en former deux nouveaux (enfants) dont les paramètres D et s sont choisis aléatoirement entre les valeurs des parents (Equations A.4 et A.5).

$$[D; s]_{enfant1} = x[D; s]_{parent1} + (1 - x)[D; s]_{parent2} \quad A.4$$

$$[D; s]_{enfant1} = (1 - x)[D; s]_{parent1} + x[D; s]_{parent2} \quad A.5$$

avec x valeur aléatoirement prise entre 0 et 1.

De la même manière, 200 nouveaux individus sont créés par croisement inverse c'est-à-dire en prenant à chaque fois comme parents le meilleur individu avec le moins bon sélectionné, puis les deuxièmes meilleurs et moins bons,... Les enfants sont aussi choisis aléatoirement entre les parents (Equations A.4 et A.5).

Enfin, les 10 meilleurs individus ayant au moins 10 % d'écart entre eux sur leur produit D x s et étant au maximum différents de 500 % du produit du meilleur résultat sont sélectionnés pour faire partie de la nouvelle population. Cette méthode permet de conserver les meilleurs individus

qui ne sont ni trop proches les uns des autres ni trop éloignés de la meilleure solution trouvée pour la population considérée. Pour chacun des individus conservés dans la nouvelle population, 9 enfants sont créés aléatoirement, avec au maximum  $\pm 5\%$  de variation de D et s. Dans le cas où moins de 10 individus auraient été sélectionnés, à cause par exemple d'un écart faible sur le produit  $D \times s$  entre les individus de la population précédente, un nombre plus important d'enfants est créé pour avoir toujours 100 individus.

Au final, cela conduit à la création d'une nouvelle population de 500 individus (200 par croisement ordonné, 200 par croisement inverse, 100 par affinage). Ces 500 individus subissent une mutation permettant de ne pas se limiter à un nombre fini de solutions. Cette mutation consiste à modifier aléatoirement d'au maximum 1 % certaines valeurs de D et de s de la nouvelle population, le pourcentage d'individus subissant une mutation étant lui aussi choisi au hasard.

Une fois cette nouvelle population créée, la solution analytique et l'écart à la courbe expérimentale sont déterminés pour chaque individu et le processus est répété pendant  $10^4$  itérations, sauf si la convergence est atteinte avant. La population initiale ayant un nombre d'individus important et l'algorithme de choix d'une nouvelle population combinant plusieurs types de brassages d'individus, cela conduit à une convergence rapide vers une solution satisfaisante (Figure A.4).

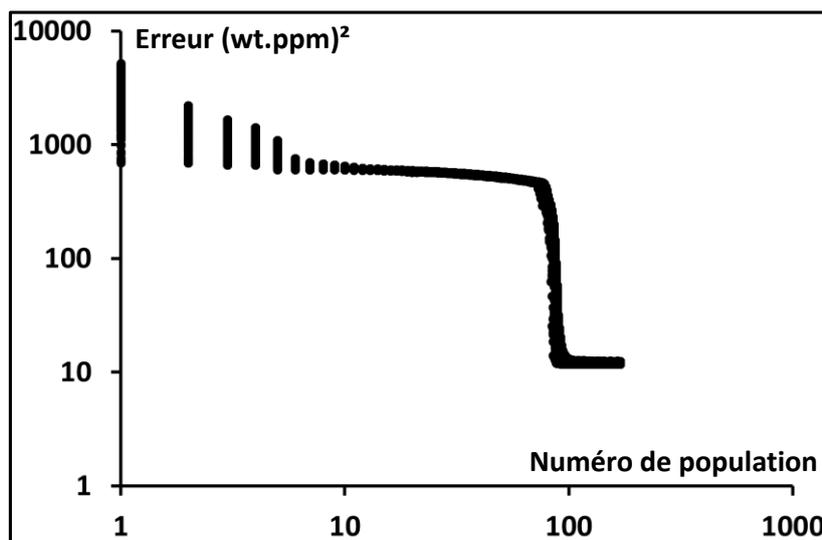


Figure A.4 : évolution des erreurs mesurées sur les 200 meilleurs individus pour le deuxième échantillon de l'essai n°6.

Sur la Figure A.4, il est possible d'observer une convergence rapide des solutions, puis un palier entre la dixième et la soixante-dixième population, et finalement une nouvelle phase d'amélioration des solutions trouvées. Cette deuxième convergence vers une solution satisfaisante n'est possible que grâce à la mise en place d'un processus de mutation des individus ce qui permet de ne pas se limiter à un nombre fini de solutions.

L'utilisation de cet algorithme génétique sur l'ensemble des données expérimentales a permis d'obtenir les résultats résumés dans la Table A.2.

Essai n°	Pression (MPa)	Température (°C)	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	s (wt.ppm.m <sup>-3</sup> .MPa <sup>-1</sup> )
1	9	T° ambiante	1,00E-09	1,25E+08
1	9	T° ambiante	1,25E-09*	1,37E+08*
2	9,06	T° ambiante	1,10E-09*	1,01E+08*
2	9,06	T° ambiante	1,30E-09*	9,23E+07*
3	6,16	T° ambiante	1,20E-09	1,13E+08
3	6,16	T° ambiante	1,00E-09	6,21E+07
4	30,65	30	1,30E-09	1,31E+08
4	30,65	30	1,10E-09	1,50E+08
<b>5</b>	<b>3,11</b>	<b>T° ambiante</b>	<b>2,30E-09</b>	<b>8,57E+07</b>
<b>5</b>	<b>3,11</b>	<b>T° ambiante</b>	<b>2,40E-09</b>	<b>7,31E+07</b>
6	29,85	90	1,40E-09	2,12E+07
6	29,85	90	2,40E-09	2,20E+07
<b>7</b>	<b>3,04</b>	<b>T° ambiante</b>	<b>2,40E-09</b>	<b>9,98E+07</b>
<b>7</b>	<b>3,04</b>	<b>T° ambiante</b>	<b>2,40E-09</b>	<b>7,60E+07</b>
8	90,74	30	1,30E-09	8,22E+07
8	90,74	30	1,25E-09	7,12E+07

Table A.2 : coefficients de diffusivité et de solubilité déterminés pour chaque essai expérimental de TDA.

Les trois résultats avec une étoile (\*) ont été obtenus en présence d'un saut de désorption tel que celui de la Figure 2.12, et les valeurs identifiées sur ces essais ont une marge d'erreur importante. De plus, seuls les échantillons soumis à une pression de saturation de 3 MPa n'ont pas conduit à l'apparition d'un endommagement dans les échantillons (résultats en gras). En conséquence, seuls les tests réalisés avec cette pression de saturation sont sélectionnés pour déterminer une valeur de coefficient de diffusion et de solubilité de l'hydrogène du matériau.

Il est tout de même possible de tracer la solubilité mesurée en fonction de la pression de saturation pour les essais à température ambiante (Figure A.5).

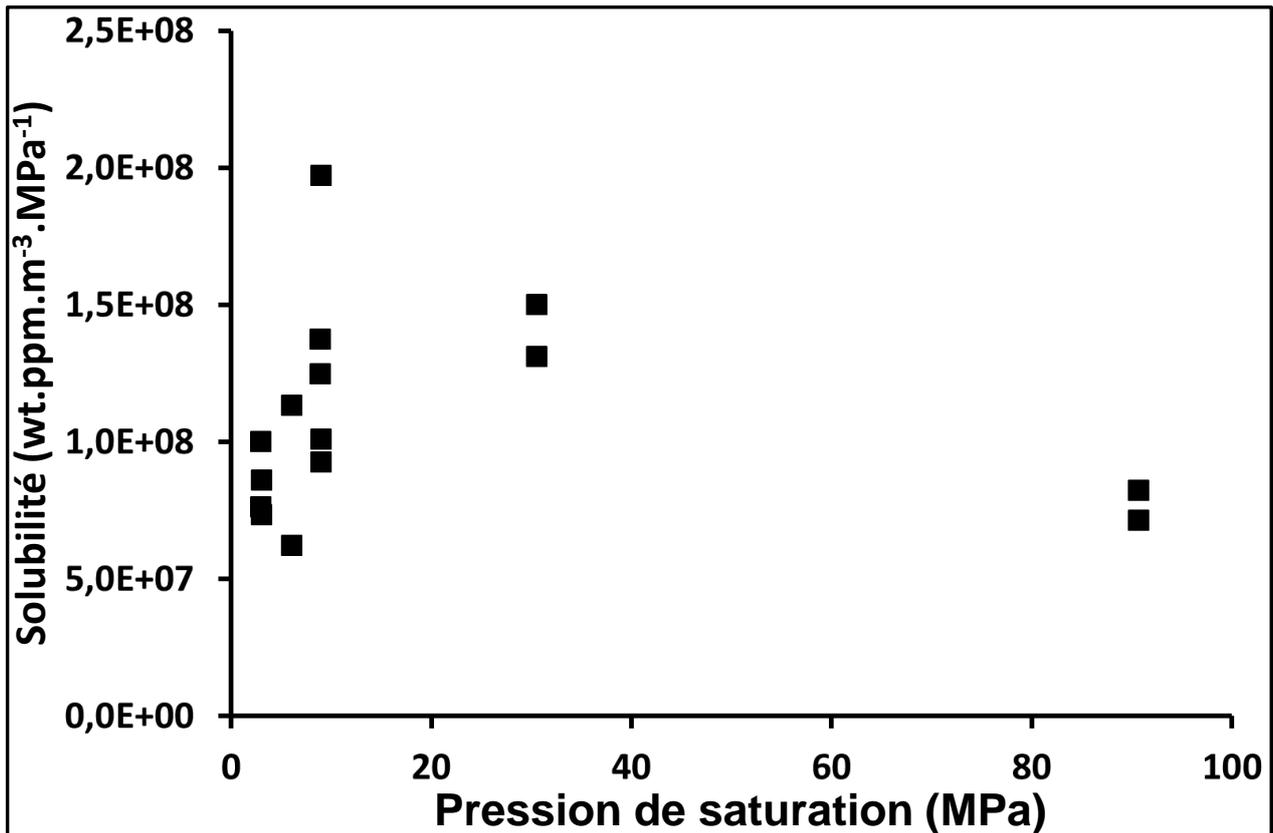


Figure A.5 : évolution de la solubilité de l'hydrogène dans l'élastomère en fonction de la pression de saturation.

La Figure A.5 met en avant une dispersion des valeurs de solubilité mesurées. Cette dispersion est due à l'endommagement qui apparaît dans les échantillons aux fortes pressions de saturation. L'ordre de grandeur de la solubilité est tout de même relativement constant mais la courbe ne permet pas de s'assurer que la loi de Henry est strictement respectée entre 0 et 90 MPa.

Finalement, les paramètres retenus sont pris comme étant la moyenne des identifications des 4 essais à 3 MPa de saturation (Table A.3).

D	s
$2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$8,4 \cdot 10^7 \text{ wt.ppm.m}^{-3} \cdot \text{MPa}^{-1}$
$2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$18,85 \text{ nmol.mm}^{-3} \cdot \text{MPa}^{-1}$

Table A.3 : paramètres du couple hydrogène/ polyvinyltrimetoxysilane retenus.

Les grandeurs sont données dans les unités utilisées pour leur détermination ainsi que dans les unités qui seront utilisées dans le modèle développé au chapitre 4.

Concernant le coefficient de diffusion D, le passage de la valeur en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à des  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  se fait avec un facteur de  $10^6$ . L'utilisation de millimètres pour le modèle développé au chapitre 4 est justifiée par l'ordre de grandeur des dimensions des éprouvettes plates qui font 2 mm d'épaisseur.

Concernant la solubilité  $s$ , l'unité de mesure de la quantité d'hydrogène désorbée (wt.ppm) correspond à une quantité de gaz en milligrammes par kilogramme d'échantillon :

$$1wt.ppm = \frac{m_{H_2}(mg)}{m_{sample}(kg)} \quad A.6$$

De plus, le passage d'une quantité de gaz en grammes à une quantité en moles se fait par l'intermédiaire de la masse molaire :

$$Qu_{H_2}(mol) = \frac{m_{H_2}(g)}{M_{H_2}(g.mol^{-1})} = \frac{m_{H_2}(g)}{2,016(g.mol^{-1})} \quad A.7$$

Ces deux équations permettent ainsi de passer d'une solubilité exprimée en wt.ppm.m<sup>-3</sup>.MPa<sup>-1</sup> à une solubilité en mol.mm<sup>-3</sup>.MPa<sup>-1</sup> :

$$\begin{aligned} s(nmol.mm^{-3}.MPa^{-1}) &= s(wt.ppm.m^{-3}.MPa^{-1}) \times \frac{1m^3}{10^9mm^3} \\ &\times \frac{m_{sample}(g) \frac{1kg}{10^6mg}}{2,016.10^{-9}(g.nmol^{-1})} \end{aligned} \quad A.8$$



## Annexe B

Le modèle numérique développé au chapitre 4 permet de suivre la réponse temporelle d'une cavité sphérique placée dans une éprouvette soumise à un chargement mécanique et à une concentration en gaz. Le calcul de la réponse mécanique du système passe par l'étude à chaque pas de temps de l'équilibre mécanique d'une cavité sphérique placée au centre d'une sphère elle-même au centre de l'éprouvette. La cavité étudiée contient du gaz qui exerce une pression mécanique sur la paroi de la cavité. L'intensité de cette pression dépend de la quantité de gaz dans la cavité et des dimensions de celle-ci. Les dimensions de la cavité sont calculées à partir de l'équilibre mécanique de la sphère creuse qui dépend de la pression de gaz dans la cavité  $P_{int}$ . Il est donc nécessaire de supposer une valeur initiale de  $P_{int}$  pour ensuite la recalculer et vérifier que l'écart entre la valeur initiale appelée  $P_{int}$  et la valeur finale  $P_{int}'$  est acceptable. Si l'écart n'est pas acceptable (supérieur à 0,1 MPa), il est possible de réitérer le calcul en prenant la moyenne entre  $P_{int}$  et  $P_{int}'$  comme pression dans la cavité. Cela permet de converger vers la solution. En effet, au début d'une itération, deux cas sont possibles : soit la valeur de la pression dans la cavité supposée est trop petite par rapport à la valeur d'équilibre, soit elle est trop grande. Les deux possibilités vont conduire à trouver une solution qui s'approche de la solution réelle.

Avant de montrer cela uniquement à l'aide d'un raisonnement physique, il est utile de rappeler trois hypothèses.

1. Tout d'abord, la pression mécanique exercée sur la paroi de la cavité a tendance à ouvrir celle-ci, augmentant son volume  $V_{int}$ . En effet, la Figure 4.7 montre une stricte croissance de l'allongement  $\lambda$  en fonction de la pression  $P_{int}$ .
2. Ensuite, on suppose que la cavité contient une quantité  $N$  de gaz constante et qu'il n'y a pas d'échange de gaz lors du calcul de l'équilibre mécanique.
3. Enfin, on suppose que ce gaz se trouve à l'état gazeux et suit la loi des gaz parfait (Equation 4.18). Sa pression est donc inversement proportionnelle à son volume.

Le premier cas traité est le suivant : on suppose une valeur initiale  $P_{int}$  inférieure à la solution. Dans ce cas, d'après l'hypothèse 1 la solution obtenue après calcul conduit à une ouverture trop faible de la cavité par rapport à la solution.

D'après les hypothèses 2 et 3, et donc d'après l'équation 4.17, la valeur actualisée de la pression  $P_{int}'$  sera donc trop grande par rapport à la solution. Ainsi, la valeur d'équilibre de  $P_{int}$  est donc comprise entre la valeur initiale et la valeur actualisée. L'utilisation dans une seconde boucle de calcul de la valeur moyenne de la solution supposée  $P_{int}$  et calculée  $P_{int}'$  permet donc de partir avec une valeur plus proche de la solution que la valeur initiale.

Le second cas possible est l'opposé du premier : on suppose cette fois-ci une valeur initiale  $P_{int}$  supérieure à la solution. Dans ce cas, d'après l'hypothèse 1 la solution obtenue après calcul conduit à une ouverture trop grande de la cavité par rapport à la solution.

D'après les hypothèses 2 et 3, et donc d'après l'équation 4.17, la valeur actualisée de la pression  $P_{int}'$  sera donc trop petite par rapport à la solution. Ainsi, la valeur d'équilibre de  $P_{int}$  est donc comprise entre la valeur initiale et la valeur actualisée. L'utilisation dans une seconde boucle de calcul de la valeur moyenne de la solution supposée  $P_{int}$  et calculée  $P_{int}'$  permet donc de partir avec une valeur plus proche de la solution que la valeur initiale.



# **Titre : Caractérisation in-situ et simulation numérique de la croissance de cavités dans un élastomère sous décompression de gaz**

**Présentée par :** Julien JARAVEL

**Directeurs de thèse :** Sylvie CASTAGNET et Jean-Claude GRANDIDIER

## **Résumé :**

Cette thèse a porté sur l'endommagement par cavitation des élastomères soumis à une décompression de gaz. Des études ont montré qu'à partir d'un niveau de chargement hydrostatique, des cavités se forment dans un élastomère. Des cavités peuvent aussi apparaître dans un élastomère saturé en gaz lorsque la pression est brusquement supprimée. Les critères développés dans un cadre purement mécanique ont été utilisés pour essayer de prédire le phénomène observé sous chargement de gaz.

La première étape du travail a consisté à caractériser expérimentalement les conditions spatiales et temporelles d'apparition de l'endommagement. Une pression macroscopique de gaz ou une contrainte hydrostatique critique ne peuvent pas pleinement prédire tous les cas observés. La diffusion de gaz ajoute un aspect temporel non négligeable.

Ces résultats justifient l'étude numérique diffuso-mécanique couplée à l'échelle de la cavité qui a été conduite en considérant une cavité au centre d'un échantillon hyperélastique incompressible soumis à un chargement mécanique et à une diffusion de gaz. Ce modèle de sphère creuse a permis d'observer la croissance stable de la cavité pendant un cycle complet de chargement en gaz, avec un gonflement pendant la décompression. Ce gonflement a été couplé à un critère en allongement critique de la cavité pour reproduire les courbes donnant l'instant de cavitation pour les différents essais expérimentaux réalisés. Le modèle construit au aussi permis de reproduire qualitativement et quantitativement l'effet des paramètres du cycle en gaz sur le temps d'apparition des cavités, ainsi que l'effet de l'épaisseur des échantillons, ce qui n'avait pas été fait auparavant.

**Mots clés :** Cavitation, Endommagement, Mécanique des milieux continus, Pression, Diffusion, Elasticité, Couplage, Stabilité, Hyperélasticité.

## **Abstract :**

This thesis was focused on cavitation damage in rubbers submitted to gas decompression. Previous studies have shown cavities appearance in elastomers when a level of hydrostatic loading is reached. Cavitation may also occur on rubbers saturated with a gas pressure when this pressure is suddenly removed. Purely mechanical criterions were used in order to predict cavitation damage observed under gas-loading.

The first step of the study consisted in a temporal and spatial experimental characterization of the of the damage appearance conditions. A macroscopic pressure or a critical hydrostatic stress were not able to fully predict all experimental results. Gas diffusion adds a non-negligible temporal aspect.

These results justify the coupled diffuso-mechanical study with a numerical model at the scale of the cavity. This model consisted in a cavity placed at the center of an incompressible hyperelastic sample submitted to both mechanical loading and gas saturation. This hollow sphere model has allowed observing a stable growth of the cavity during an entire cycle, with a swelling phase during decompression. A critical elongation criterion was used during this swelling phase to qualitatively and quantitatively reproduce experimental results concerning the effect of the gas cycle on the time of appearance of the first cavity. In addition, the numerical model was able taking into account the distance from the cavity to the free surface of the sample, which has never been modeled before.

**Keywords :** Cavitation, Continuum damage mechanics, Pressure, Diffusion, Elasticity, Coupling, Stability, Hyperelasticity.