



**HAL**  
open science

# Influence de la formulation sur les propriétés en fatigue d'élastomères industriels

Isaure Masquelier

► **To cite this version:**

Isaure Masquelier. Influence de la formulation sur les propriétés en fatigue d'élastomères industriels. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Bretagne Occidentale, 2014. Français. NNT: . tel-01098577v1

**HAL Id: tel-01098577**

**<https://theses.hal.science/tel-01098577v1>**

Submitted on 26 Dec 2014 (v1), last revised 22 Oct 2018 (v2)

**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.

The logo of the University of Brittany Occidental (UBO) consists of the letters 'UBO' in a stylized, bold, white font. The 'U' and 'B' are connected, and the 'O' is a solid circle.

université de bretagne  
occidentale



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne*

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE**

*Mention : Génie Mécanique*

**École Doctorale Des Sciences de la Mer**

présentée par

**Isaure MASQUELIER**

Préparée au LBMS (EA 4325)

Laboratoire Brestois de Mécanique et des  
Systèmes

# Influence de la formulation sur les propriétés en fatigue d'élastomères industriels

**Soutenue le 3 décembre 2014 à l'ENSTA Bretagne**

Devant le jury composé de :

**Eric CHARKALUK - Président**

Directeur de Recherche CNRS, LML - Ecole Centrale de Lille

**Sylvie CASTAGNET - Rapporteur**

Directrice de Recherche CNRS, Institut PPRIME ENSMA

**Lucien LAIARINANDRASANA - Rapporteur**

Maître de Recherche, HDR, Centre des matériaux Mines Paristech

**Philippe PILVIN - Examineur**

Professeur, LIMATB - UBS

**Malick DIAKHATE - Examineur**

Maître de Conférences, LBMS - IUT de Brest

**Yann MARCO - Directeur de thèse**

Maître de Conférences HDR, LBMS - ENSTA Bretagne

**Vincent LE SAUX - Encadrant**

Enseignant chercheur, LBMS - ENSTA Bretagne

**Bertrand HUNEAU - Encadrant**

Maître de Conférences HDR, GeM - Ecole Centrale de Nantes

**Pierre CHARRIER - Invité**

Docteur - Ingénieur, TrelleborgVibracoustic

**Patrick HEUILLET - Invité**

Docteur - Ingénieur, LRCCP





---

# Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Eric Charkaluk de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, Sylvie Castagnet et Lucien Laiarinandrasana d'avoir accepté de rapporter ces travaux et de l'avoir fait avec autant d'attention et de précision, ainsi que Philippe Pilvin, Malick Diakhaté et l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Je souhaite évidemment remercier Yann Marco pour m'avoir aiguillée tout au long de ces trois années et pour son enthousiasme quel que soit le résultat, une solution imparable pour continuer d'avancer. Je garde d'excellents souvenirs des moments passés au labo devant la Bose avec la caméra infrarouge, et à l'autre bout du monde à l'occasion des conférences!

Un grand merci également à mes co-encadrants, Vincent Le Saux pour les coups de pouce Python et Abaqus entre autres, Bertrand Huneau pour m'avoir fait suivre le sujet de thèse en m'encourageant fortement à y postuler et grâce à qui le MEB n'a presque plus de secret pour moi! et Pierre Charrier qui m'a permis d'avoir un pied dans l'entreprise.

Cette thèse est le résultat d'un vrai travail d'équipe aussi je souhaite remercier tous les membres du projet PROFEM avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois années, sans oublier Wilfried Hervouet et l'équipe "proto" de TBVC pour les centaines d'éprouvettes et essais de fatigue, ainsi que les stagiaires, Olivier Brzokewicz, Simon Noizet et Clémentine Schiel qui y ont pleinement contribué.

Je remercie également les membres du LBMS grâce à qui l'ambiance de travail est tout aussi bonne que celle des pauses café!

Enfin, un immense merci à mes proches qui sont plus ou moins loin mais qui sont là quand même.







---

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xv</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Cadre de l'étude – Bibliographie – Démarche</b>	<b>5</b>
1.1 Cadre de l'étude . . . . .	6
1.1.1 Problématiques scientifiques et industrielles . . . . .	6
1.1.2 Objectifs . . . . .	7
1.1.3 Cadre Collaboratif . . . . .	7
1.2 Bibliographie . . . . .	10
1.2.1 Procédé de fabrication . . . . .	10
1.2.1.1 Formulation . . . . .	10
1.2.1.2 Mélangeage . . . . .	16
1.2.1.3 Injection et cuisson . . . . .	19
1.2.2 Comportement après cuisson . . . . .	21
1.2.2.1 Comportement thermomécanique . . . . .	22
1.2.2.2 Influence du procédé de fabrication . . . . .	24
1.2.2.3 Influence du chargement . . . . .	26
1.2.2.4 Influence de l'environnement . . . . .	27
1.2.2.5 Possibilités de modélisation . . . . .	28
1.2.3 Fatigue . . . . .	31
1.2.3.1 Historique . . . . .	31
1.2.3.2 Critère de fin de vie et grandeurs prédictives . . . . .	36

---

1.2.3.3	Facteurs influents . . . . .	37
1.3	Démarche . . . . .	42
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales – Matériaux – Procédés</b>	<b>45</b>
2.1	Techniques expérimentales . . . . .	46
2.1.1	Microscopie électronique à balayage . . . . .	46
2.1.2	Micro-tomographie aux rayons X . . . . .	49
2.1.3	Dispergrader . . . . .	51
2.1.4	Thermographie infrarouge . . . . .	54
2.1.5	Caractérisation mécanique et en fatigue . . . . .	61
2.2	Formulation et procédés . . . . .	63
2.2.1	Formulation . . . . .	63
2.2.2	Mélangeage . . . . .	63
2.2.3	Injection et cuisson . . . . .	68
2.3	Propriétés des matériaux étudiés . . . . .	69
2.3.1	Propriétés mécaniques . . . . .	69
2.3.2	Propriétés physiques . . . . .	70
2.3.3	Propriétés de dispersion . . . . .	70
2.3.4	Courbes de Wöhler . . . . .	75
2.4	Conclusion . . . . .	77
<b>3</b>	<b>Description des mécanismes et des scénarios de ruine</b>	<b>81</b>
3.1	Etat de l’art : l’endommagement en fatigue . . . . .	82
3.1.1	Les sites d’amorçage . . . . .	82
3.1.2	La population de défauts . . . . .	83
3.1.3	Le scénario de ruine . . . . .	83
3.1.4	Mécanismes d’amorçage . . . . .	84
3.1.5	Bilan . . . . .	86
3.2	Protocoles d’étude . . . . .	89
3.2.1	Protocole 1 . . . . .	89
3.2.2	Protocole 2 . . . . .	89
3.2.3	Vocabulaire . . . . .	92
3.3	Scénarios de ruine et sites d’amorçage . . . . .	94
3.3.1	Scénarios de ruine . . . . .	94
3.3.1.1	Cas des matrices SBR . . . . .	94
3.3.1.2	Cas des matrices NR . . . . .	97
3.3.1.3	Bilan . . . . .	105
3.3.2	Description des sites d’amorçage . . . . .	108
3.3.2.1	Limitation aux cas des inclusions et aux mélanges NR108	
3.3.2.2	Distribution spatiale . . . . .	108
3.3.2.3	Nature des inclusions . . . . .	109
3.3.2.4	Bilan . . . . .	120
3.4	Mécanismes élémentaires d’amorçage . . . . .	121
3.4.1	Cas des agglomérats de noir de carbone . . . . .	121

---

3.4.2	Cas des inclusions d'oxyde de zinc . . . . .	126
3.5	Synthèse . . . . .	132
<b>4</b>	<b>Compréhension des mécanismes : caractérisation thermomécanique</b>	<b>135</b>
4.1	Prédiction des termes sources . . . . .	136
4.1.1	Cadre théorique . . . . .	136
4.1.2	Méthodes de résolution . . . . .	137
4.1.3	Difficultés liées à l'étude et démarche adoptée . . . . .	138
4.2	Détermination des champs d'énergie dissipée . . . . .	140
4.2.1	Outils et protocoles expérimentaux . . . . .	140
4.2.1.1	Matériau – éprouvette – protocole mécanique . . . . .	140
4.2.1.2	Résultats thermiques . . . . .	144
4.2.2	Proposition d'une approche "directe" d'identification des champs d'énergie dissipée . . . . .	146
4.2.2.1	Protocole d'analyse . . . . .	147
4.2.2.2	Etude de sensibilité . . . . .	149
4.2.3	Comparaison à des simulations numériques . . . . .	150
4.2.3.1	Modélisation . . . . .	151
4.2.3.2	Comparaison essai-calcul . . . . .	153
4.3	Application à l'échelle des inclusions . . . . .	157
4.3.1	Cas modèles . . . . .	157
4.3.1.1	Micro trou . . . . .	158
4.3.1.2	Point de glue . . . . .	160
4.3.2	Cas réels . . . . .	161
4.3.2.1	Rupture d'un agglomérat . . . . .	162
4.3.2.2	Décohésion au pôle . . . . .	167
4.3.3	Simulation numérique . . . . .	170
4.3.3.1	Modèle géométrique . . . . .	170
4.3.3.2	Modèle de comportement . . . . .	173
4.3.3.3	Modèle énergétique . . . . .	173
4.3.3.4	Comparaison essai-calcul . . . . .	173
4.4	Conclusion . . . . .	176
<b>5</b>	<b>Démarche de dimensionnement : caractérisation rapide des pro- priétés en fatigue</b>	<b>179</b>
5.1	L'auto-échauffement : une méthode de caractérisation rapide . . . . .	180
5.2	Protocole d'auto-échauffement et critère énergétique . . . . .	186
5.2.1	Protocole d'auto-échauffement – validation en 3D et justifica- tion de l'approche choisie . . . . .	186
5.2.1.1	Protocole d'auto-échauffement . . . . .	187
5.2.1.2	Validation en 3D et justification de l'approche choisie	190
5.2.2	Critère énergétique : application aux NR43-N550 et SBR43-N550	191
5.3	Etude de sensibilité . . . . .	196
5.3.1	Répétabilité du protocole expérimental . . . . .	196

5.3.2	Influence de la fréquence . . . . .	198
5.3.3	Influence de l'évaluation graphique et de la relation entre l'énergie dissipée par cycle et la déformation maximale principale	199
5.3.4	Influence de la zone d'étude . . . . .	200
5.4	Application à différentes formulations . . . . .	206
5.4.1	Matrice NR : variation du taux de noir de carbone . . . . .	206
5.4.2	Matrice SBR : variation du taux de noir de carbone . . . . .	207
5.4.3	Matrice NR : variation du type de noir de carbone . . . . .	208
5.5	Conclusion . . . . .	215
5.5.1	Bilan . . . . .	215
5.5.2	Illustration d'une démarche possible de dimensionnement . . .	215
5.5.3	Perspectives . . . . .	217
5.5.3.1	Tentative d'unification des courbes de fatigue . . . . .	217
5.5.3.2	Développer un modèle physique dissipatif . . . . .	220
5.5.3.3	Combiner les courbes d'auto-échauffement énergétiques et les données d'endommagement à l'échelle microscopique . . . . .	220
<b>Conclusion</b>		<b>223</b>
<b>A Modèle énergétique</b>		<b>227</b>
A.1	Présentation du modèle énergétique de Le Chenadec <i>et al.</i> (2009) . .	227
A.2	Identification des paramètres . . . . .	229
A.2.1	Identification du coefficient de convection . . . . .	229
A.2.2	Identification des paramètres du modèle . . . . .	229
A.2.3	Validation de l'identification des paramètres . . . . .	229
A.3	Calcul de l'énergie dissipée après identification des paramètres . . . .	230
<b>B Second critère énergétique</b>		<b>233</b>
B.1	Proposition d'un second critère énergétique . . . . .	233
B.2	Utilisation des données microscopiques de l'endommagement . . . . .	234
B.3	Validation de l'approche . . . . .	236
B.4	Conclusion . . . . .	237
<b>Bibliographie</b>		<b>239</b>



---

# Table des figures

1.1	Schéma global de dimensionnement en fatigue. . . . .	7
1.2	Tailles caractéristiques du noir de carbone, (Collin, 2004). . . . .	14
1.3	Structure du noir de carbone, (Collin, 2004). . . . .	14
1.4	Structure en réseau du noir de carbone, inspirée de Omnès (2007). . . . .	15
1.5	Schéma d'un mélangeur interne, (Cheymol <i>et al.</i> , 2006). . . . .	17
1.6	Notion de dispersion et de distribution, (Collin, 2004). . . . .	17
1.7	Evolution du couple pendant le mélangeage. . . . .	18
1.8	Schéma des mécanismes de dispersion, (Collin, 2004). . . . .	19
1.9	Schéma du moulage par injection, (Cheymol <i>et al.</i> , 2006). . . . .	20
1.10	Evolution du couple durant la cuisson. . . . .	21
1.11	Hyperélasticité et hystérèse. . . . .	22
1.12	Effet Mullins (Le Saux, 2010). . . . .	22
1.13	Essais anhystrétiques (Le Saux, 2010). . . . .	23
1.14	Influence du type de gomme. . . . .	25
1.15	Influence du taux de noir de carbone. . . . .	25
1.16	Influence du type de noir de carbone. . . . .	26
1.17	Influence du type de sollicitation. . . . .	27
1.18	Influence au temps (Le Saux, 2010). . . . .	27
1.19	Influence à l'amplitude de déplacement. . . . .	28
1.20	Eprouvettes utilisées Cadwell <i>et al.</i> (1940). . . . .	32
1.21	Résultats obtenus par Cadwell <i>et al.</i> (1940). . . . .	32
1.22	Eprouvette diabolo introduite par Beatty (1964). . . . .	33
1.23	Régimes de propagation (Lake et Lindley, 1965). . . . .	34
1.24	Evolution de l'effort au cours d'un essai de fatigue. . . . .	37
1.25	Schéma global de la démarche de dimensionnement en fatigue et des choix retenus pour l'étude. . . . .	43
2.1	Schéma de fonctionnement du MEB . . . . .	47

---

2.2	MEB JEOL et sonde EDS . . . . .	48
2.3	a) Spectre et b) cartographie (où chaque couleur correspond à un élément chimique) obtenus après acquisition EDS . . . . .	48
2.4	Principe de fonctionnement du tomographe . . . . .	50
2.5	Micro-tomographe X-Radia . . . . .	50
2.6	Analyse Diprgrader : a) image après éclairage à 30° ; b) image binarisée. 52	
2.7	a) histogramme de surface cumulée en fonction de la taille ; b) histogramme du nombre d'agglomérats en fonction de la taille (Collin, 2004). . . . .	52
2.8	Analyse Diprgrader des mélanges NR à différents taux de noir de carbone 54	
2.9	Evolution de la luminance monochromatique d'un corps noir en fonction de la longueur d'onde, pour différentes températures . . . . .	56
2.10	Décomposition des différentes contributions du rayonnement mesuré par une caméra infrarouge (Gaussorgues, 1984) . . . . .	56
2.11	Matrice de différence de température obtenue après calibration . . . . .	60
2.12	a) Matrice d'écart à la valeur et b) histogramme des valeurs de différence de température . . . . .	60
2.13	Géométrie de l'éprouvette AE2 . . . . .	62
2.14	Mélangeur interne de l'IFOCA Nantes . . . . .	65
2.15	Exemple de courbes obtenues au cours du mélangeage . . . . .	66
2.16	Mélangeur à cylindres de l'IFOCA Nantes . . . . .	67
2.17	Courbes rhéométriques à 165°C sur le NR0, NR20-N550 et NR43-N550 . 69	
2.18	Taux de vulcanisation à t=350s (à gauche) et t=3000s (à droite) . . . . .	69
2.19	Traction uniaxiale des mélanges NR à différents taux de noir de carbone 71	
2.20	Traction uniaxiale des mélanges NR à différents types de noir de carbone 72	
2.21	Traction uniaxiale des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone 72	
2.22	Analyse Diprgrader des mélanges NR à différents taux de noir de carbone 75	
2.23	Analyse Diprgrader des mélanges NR à différents types de noir de carbone 76	
2.24	Courbes de Wöhler des mélanges NR à différents taux de noir de carbone 77	
2.25	Courbes de Wöhler des mélanges NR à différents types de noir de carbone 78	
2.26	Courbes de Wöhler des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone 79	
2.27	Logigramme bilan des données d'entrée et des objectifs des chapitres suivants. . . . .	80
3.1	Mécanismes d'amorçage rencontrés dans la littérature, (tirée de (Le Saux, 2010)). . . . .	85
3.2	Mécanismes d'amorçage proposés par (Gent et Park, 1983) : a) Inclusion isolée et interface forte, b) Inclusion isolée et interface faible, c) Inclusion isolée sans interface, d) Deux inclusions alignées dans le sens de traction. 87	
3.3	Principe du protocole 1. . . . .	89
3.4	Principe du protocole 2. . . . .	90
3.5	Définition de la zone observée. . . . .	91
3.6	Définition des tranches et des images de référence. . . . .	92
3.7	Localisation, au plan de joint et hors plan de joint. . . . .	92

---

3.8	Evolution de la force maximale au cours d'un essai de fatigue sur du SBR43-N550 à 150% de déformation. . . . .	95
3.9	Image tomographique à 50 000 cycles à gauche et 60 000 cycles à droite. . . . .	95
3.10	Effet d'entaille en fonction du niveau de déformation. . . . .	96
3.11	Interprétation de la dispersion des résultats de fatigue du SBR43-N550. . . . .	97
3.12	Vitesse de propagation des SBR chargés, essais réalisés par le LRCCP. . . . .	98
3.13	Visualisation de l'endommagement observé par tomographie sur du NR43-N550 sollicité à 100% de déformation pendant 100 000 cycles. . . . .	98
3.14	Evolution de la force maximale au cours d'un essai de fatigue sur du NR43-N550 à 100% de déformation. . . . .	99
3.15	a) Evolution du nombre de défauts total en fonction du pourcentage de durée de vie et de la déformation, b) illustration de la coalescence sur une même zone à 10 000 cycles d'écart (NR43-N550). . . . .	100
3.16	Champ de déformation principale maximale d'une éprouvette AE2. . . . .	100
3.17	Nombre et longueur des fissures qui s'amorcent au plan de joint et hors plan de joint pour le NR43-N550 (avec "Total" le nombre total de défauts et "PJ" le nombre de défauts au plan de joint). . . . .	102
3.18	a) Evolution de la densité surfacique de défauts en fonction de la déformation locale pour les trois pourcentages de durée de vie; b) Evolution de la densité surfacique de défauts en fonction du nombre de cycles pour chaque déformation locale. . . . .	103
3.19	Evolution du nombre de défauts total en fonction du pourcentage de durée de vie pour les NR43 à différents types de noir de carbone. . . . .	104
3.20	Nombre et longueur des fissures qui s'amorcent au plan de joint et hors plan de joint pour les NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772. . . . .	105
3.21	Population des sites d'amorçage activés en fonction du niveau de déformation, dans le cas d'un NR. . . . .	107
3.22	Vue d'ensemble des fissures de fatigue et images MEB de défaut au plan de joint et hors plan de joint. . . . .	108
3.23	Nombre de défauts hors plan de joint pour chaque quart de l'éprouvette pour le NR43-N550 aux trois niveaux de déformation. . . . .	109
3.24	Nombre de défauts hors plan de joint pour chaque quart de l'éprouvette pour le NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772. . . . .	110
3.25	Nature des inclusions générant des sites d'amorçage. . . . .	111
3.26	Nature des inclusions générant des sites d'amorçage sur le NR43-N550 à trois niveaux de déformation, cumulées pour les trois pourcentages de durée de vie. . . . .	112
3.27	Image MEB des défauts sans inclusions visibles observés à 200% de déformation et 60% de durée de vie. . . . .	112
3.28	Longueur des fissures en fonction de la taille et la nature de l'inclusion mise en jeu pour les trois niveaux de déformation. . . . .	113
3.29	Nature des inclusions générant des sites d'amorçage des NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772. . . . .	115



3.30	Longueur des fissures en fonction de la taille et la nature de l'inclusion mise en jeu pour les NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772.	116
3.31	Spectre EDS obtenu sur un agglomérat de noir de carbone.	117
3.32	Spectre EDS obtenu sur une inclusion de AlSiO.	117
3.33	Cartographie EDS obtenue sur un agglomérat de noir de carbone.	118
3.34	Cartographie EDS obtenue sur une inclusion de AlSiO (superposition des éléments).	118
3.35	Cartographie EDS obtenue sur un agglomérat de noir de carbone écrasé.	119
3.36	Cartographie EDS obtenue sur une inclusion de AlSiO écrasée.	119
3.37	Mécanisme d'amorçage autour d'un agglomérat de noir de carbone. (Les trois images ne correspondent pas au même agglomérat de noir de carbone.)	122
3.38	Schéma du mécanisme d'amorçage autour d'un agglomérat de noir de carbone.	122
3.39	Pourcentage de défauts aux trois stades en fonction de la durée de vie.	123
3.40	Taille moyenne des agglomérats de noir de carbone par stade en fonction de la durée de vie.	124
3.41	Taille moyenne des agglomérats de noir de carbone en fonction de la durée de vie pour les 5 types de noirs de carbone étudiés.	125
3.42	Fréquence des agglomérats de noir de carbone en fonction de leur diamètre (Kim et Jeong, 2005).	125
3.43	Taille moyenne des agglomérats de noir de carbone en fonction du nombre de cycles, d'après les données de Kim et Jeong (2005).	126
3.44	Nombre de défauts par stade générés par un ZnO, en fonction du pourcentage de durée de vie et de la déformation sur le NR43-N550.	127
3.45	Nombre de défauts par stade générés par un ZnO, en fonction du pourcentage de durée de vie et de la déformation sur le NR43-N550.	128
3.46	Amorçage sur un oxyde de zinc, a) par rupture de l'inclusion, b) et c) par décohésion au(x) pôle(s).	128
3.47	Schéma du mécanisme d'amorçage autour d'une inclusion d'oxyde de zinc.	129
3.48	Evolution de la taille moyenne des ZnO en fonction de la durée de vie pour les trois niveaux de déformation sur le NR43-N550.	129
3.49	Taille moyenne des ZnO en fonction du type de noir de carbone.	130
4.1	Géométrie de l'éprouvette.	142
4.2	Protocole mécanique.	143
4.3	Montage expérimental.	143
4.4	Evolution de la température au cours des 20 premiers cycles.	144
4.5	Evolution de la température moyenne en position déformée maximum.	145
4.6	Evolution de la température au cours du refroidissement.	146
4.7	Application du protocole d'analyse : détermination des champs d'énergie dissipée.	149
4.8	Influence de la fréquence.	150
4.9	Influence du choix des images.	151
4.10	Profils d'énergie dissipée.	152

---

4.11	Comparaison des grandeurs géométriques. . . . .	153
4.12	Réponse globale force - déplacement. . . . .	154
4.13	Champs d'énergie dissipée obtenus expérimentalement et numériquement. . . . .	155
4.14	Profils d'énergie dissipée obtenus expérimentalement et numériquement. . . . .	155
4.15	Géométrie de l'éprouvette avec un "micro" trou. . . . .	158
4.16	Protocole mécanique appliqué à l'éprouvette "micro" trou. . . . .	159
4.17	Champ de température [ $^{\circ}C$ ] et champ d'énergie dissipée [ $\mu J.mm^{-3}$ ] obtenus sur l'éprouvette "micro" trou. . . . .	159
4.18	Géométrie de l'éprouvette avec un point de glue. . . . .	160
4.19	Champ de température [ $^{\circ}C$ ] et champ d'énergie dissipée [ $\mu J.mm^{-3}$ ] obtenus sur l'éprouvette avec un point de glue. . . . .	161
4.20	Faciès de rupture de l'éprouvette avec un point de glue. . . . .	162
4.21	Géométrie de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	163
4.22	Protocole mécanique appliqué à l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	163
4.23	Champ de température [ $^{\circ}C$ ] au cycle 1 obtenu sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	164
4.24	Champ de température [ $^{\circ}C$ ] et champ d'énergie dissipée [ $\mu J.mm^{-3}$ ] obtenus sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	164
4.25	Champ de température [ $^{\circ}C$ ] à deux instants du cycle 40 sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	165
4.26	Observation MEB de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	166
4.27	Machine de micro-traction développée par Beurrot (2012). . . . .	166
4.28	Comparaison des géométries a) image MEB; b) image infrarouge; c) superposition des deux images. . . . .	166
4.29	Géométrie de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	168
4.30	Protocole mécanique appliqué à l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone. . . . .	168
4.31	Observation MEB de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone avec décohésion aux pôles. . . . .	168
4.32	Comparaison des géométries a) image MEB; b) image infrarouge; c) superposition des deux images. . . . .	169
4.33	Champs d'énergie dissipée [ $\mu J.mm^{-3}$ ] obtenus sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone avec décohésion aux pôles. . . . .	169
4.34	Visualisation des différents éléments sur le champ d'énergie dissipée de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone avec décohésion aux pôles. . . . .	170
4.35	Evolution des champs de température autour d'un agglomérat de noir de carbone au cours d'un essai de fatigue. . . . .	171
4.36	Modèle géométrique utilisé pour les simulations numériques. . . . .	172
4.37	Maillage de l'éprouvette. . . . .	172
4.38	Champs avant décohésion a) d'énergie cyclique et b) d'énergie dissipée [ $mJ/mm^3$ ]. . . . .	174

---

4.39	Champs après décohésion a) d'énergie cyclique et b) d'énergie dissipée [ $mJ/mm^3$ ]. . . . .	175
5.1	Principe de l'auto-échauffement (Doudard <i>et al.</i> , 2005). . . . .	181
5.2	Prédiction du critère énergétique pour différentes géométries d'éprouvettes et conditions d'humidité relative (Jégou, 2012). . . . .	182
5.3	Unification des courbes de fatigue tracées en énergie dissipée (Jégou, 2012). . . . .	183
5.4	Courbe d'auto-échauffement et dépouillement empirique proposés par Le Saux (2010). . . . .	183
5.5	Prédiction de la courbe d'endurance par le critère énergétique proposé par Le Saux (2010). . . . .	185
5.6	Identification de la dispersion des populations de défauts et estimation de la dispersion observée en fatigue (Le Saux, 2010). . . . .	186
5.7	Géométrie de l'éprouvette AE2. . . . .	187
5.8	Succession de blocs de chargement d'amplitude de déformation croissante. . . . .	188
5.9	Protocole mécanique d'un bloc de chargement. . . . .	188
5.10	Image thermique obtenue a) avec l'objectif 50mm, b) avec l'objectif "G1" sur la zone d'analyse. . . . .	189
5.11	Evolution de la température durant un bloc de chargement . . . . .	189
5.12	Evolution de l'énergie dissipée en fonction de la déformation principale maximale obtenue par auto-échauffement sur le SBR43-N550. . . . .	190
5.13	Comparaison des résultats expérimentaux et numériques. . . . .	191
5.14	Données issues du protocole d'auto-échauffement pour le SBR43-N550. . . . .	192
5.15	Données issues du protocole d'auto-échauffement pour le NR43-N550. . . . .	192
5.16	Dépouillement graphique sur le SBR43-N550. . . . .	194
5.17	Dépouillement graphique sur le NR43-N550. . . . .	194
5.18	Prédiction du critère énergétique pour le SBR43-N550. . . . .	195
5.19	Prédiction du critère énergétique pour le NR43-N550. . . . .	195
5.20	Démarche de mise en place du critère énergétique. . . . .	196
5.21	Répétabilité du protocole expérimental. . . . .	197
5.22	Prédiction du critère énergétique pour deux essais sur le NR43-N550. . . . .	197
5.23	Influence de la fréquence sur la courbe d'auto-échauffement. . . . .	198
5.24	Influence de la fréquence sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550. . . . .	199
5.25	Choix de la fonction $f$ reliant l'énergie dissipée par cycle à la déformation maximale principale. . . . .	200
5.26	Influence de la fonction $f$ sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550. . . . .	201
5.27	Choix du dépouillement graphique sur la courbe d'auto-échauffement. . . . .	202
5.28	Influence du dépouillement graphique sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550. . . . .	202
5.29	Représentation des zones d'analyse. . . . .	203
5.30	Influence de la zone d'étude sur la courbe d'auto-échauffement. . . . .	203

---

5.31	Influence de la zone d'étude sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550. . . . .	204
5.32	Courbes d'auto-échauffement des NR0, NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550. . . . .	206
5.33	Prédictions du critère énergétique pour le NR0. . . . .	207
5.34	Prédictions du critère énergétique pour les NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550. . . . .	208
5.35	Comparaisons des nombres de cycles prédits et obtenus expérimentalement pour les NR0, NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550. . . . .	209
5.36	Courbes d'auto-échauffement des SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550 et SBR58-N550. . . . .	209
5.37	Prédictions du critère énergétique pour les SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550 et SBR58-N550. . . . .	210
5.38	Comparaisons des nombres de cycles prédits et obtenus expérimentalement pour les SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550 et SBR58-N550. . . . .	211
5.39	Courbes d'auto-échauffement des NR50-N772, NR43-N550, NR43-N375, NR43-N326 et NR43-N220. . . . .	211
5.40	Prédictions du critère énergétique pour les NR50-N772, NR43-N550 et NR43-N326. . . . .	212
5.41	Prédictions du critère énergétique pour les NR43-N375 et NR43-N220. . . . .	213
5.42	Modification du dépouillement graphique pour les NR43-N375 et NR43-N220. . . . .	213
5.43	Prédictions du critère énergétique "modifié" pour les NR43-N375 et NR43-N220. . . . .	214
5.44	Comparaisons des nombres de cycles prédits et obtenus expérimentalement pour les NR50-N772, NR43-N550, NR43-N375, NR43-N326 et NR43-N220. . . . .	214
5.45	a) Courbes d'auto-échauffement énergétiques et b) courbes de fatigue énergétiques pour les différents matériaux étudiés, 1) matrice NR à différents taux de charge, 2) matrice SBR à différents taux de charge, 3) matrice NR à différents types de charge. . . . .	216
5.46	Illustration de l'utilisation de l'essai d'auto-échauffement pour une démarche de dimensionnement en fatigue d'une pièce industrielle. . . . .	218
5.47	Courbes de fatigue en ratio d'énergie dissipée par cycle. . . . .	219
5.48	Courbes de fatigue en ratio de déformation principale maximale. . . . .	220
5.49	Schéma des données d'entrée et des axes de recherches développés. . . . .	224
A.1	Démarche de résolution thermique. . . . .	228
A.2	Identification des paramètres. . . . .	230
A.3	Validation de l'identification des paramètres sur le SBR43-N550. . . . .	230
A.4	Cartographies a) de température [°C] et b) d'énergie dissipée [ $mJ.mm^{-3}$ ]. . . . .	231
B.1	Evolution de la densité surfacique de défauts en fonction du nombre de cycles pour chaque niveau de déformation locale. . . . .	235

B.2	Evolution de la fonction $K$ en fonction du niveau de déformation locale	
	a) échelle linéaire ; b) échelle logarithmique. . . . .	236
B.3	Prédictions de l'approche proposée (critère 2). . . . .	237



---

# Liste des tableaux

1.1	Objectifs de la thèse pour les trois échelles de caractérisation. . . . .	8
1.2	Objectifs du projet PROFEM et de ses différents partenaires. . . . .	9
1.3	Exemple de formulation. . . . .	11
1.4	Les familles d'élastomères. . . . .	12
1.5	Caractéristiques des noirs de carbone utilisés, d'après les normes ASTM D1765-86 et D1765-96. . . . .	15
1.6	Tableau de figures. . . . .	25
1.7	Grandeurs prédictives utilisées dans la littérature. . . . .	38
2.1	paramètres d'acquisition tomographique . . . . .	51
2.2	Caractéristiques de la caméra infrarouge SC7600 . . . . .	58
2.3	Caractéristiques des objectifs disponibles au LBMS . . . . .	58
2.4	Mélanges NR - variation du taux de noir de carbone . . . . .	63
2.5	Mélanges NR - variation du type de noir de carbone . . . . .	64
2.6	Mélanges SBR - variation du taux de noir de carbone . . . . .	64
2.7	Procédure en mélangeur interne . . . . .	65
2.8	Procédure sur mélangeur à cylindre . . . . .	67
2.9	Propriétés mécaniques des mélanges NR à différents taux de noir de carbone	70
2.10	Propriétés mécaniques des mélanges NR à différents types de noir de carbone . . . . .	71
2.11	Propriétés mécaniques des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone . . . . .	71
2.12	Propriétés physiques des mélanges NR à différents taux de noir de carbone	73
2.13	Propriétés physiques des mélanges NR à différents types de noir de carbone	73
2.14	Propriétés physiques des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone	73
2.15	Dispersion des mélanges NR à différents taux de noir de carbone . . . . .	74
2.16	Dispersion des mélanges NR à différents types de noir de carbone . . . . .	74
2.17	Dispersion des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone . . . . .	74

3.1	Synthèse des réponses apportées par l'étude bibliographique. . . . .	88
3.2	Application du protocole 2 sur les matériaux NR43 pour différents types de noir de carbone. Pour plus de lisibilité, les matériaux sont ici désignés par leur type de noir de carbone. . . . .	93
3.3	Taille minimale ( $T_{min}$ ) pour chacun des stades (S1, S2 et S3) des agglomérats de carbone activés en fonction de la déformation et du pourcentage de durée de vie. . . . .	124
4.1	Propriétés thermiques du SBR43-N550 . . . . .	141
5.1	Paramètres du critère énergétique pour le SBR43-N550 et le NR43-N550.	193
B.1	Calcul de la constante $E_D$ pour trois conditions de chargement. . . . .	237



---

# Introduction

Les élastomères sont largement utilisés dans tout type d'application industrielle (automobiles, navales, offshore, etc) de par leurs propriétés mécaniques remarquables telles que leur capacité à subir de grandes déformations et leur comportement amortissant. Les parties en élastomère des composants antivibratoires automobiles subissent des chargements cycliques, un bon dimensionnement vis-à-vis de la fatigue est donc nécessaire pour garantir la fiabilité de ces pièces. A l'heure actuelle, le phénomène de fatigue reste un mode de ruine prépondérant des structures. Les principales difficultés résident dans trois points :

- le phénomène de fatigue apparaît d'abord à l'échelle microscopique, donc difficilement observable, avant d'être visible à l'échelle macroscopique (chute de raideur, présence d'une fissure, etc) ;
- le nombre de paramètres influents à prendre en compte est très important (environnement, conditions de chargement, procédé de fabrication, etc)
- il s'agit d'un phénomène probabiliste qui nécessite une étude statistique pour évaluer la dispersion des résultats.

Les propriétés en fatigue, ou courbe de Wöhler, sont aujourd'hui obtenues en sollicitant une éprouvette de manière cyclique pour un chargement donné et en mesurant le nombre de cycles associé à un critère de fin de vie. Pour être fiable, cette opération doit être répétée pour évaluer la dispersion des résultats. La courbe obtenue nécessite donc des essais longs (1 à 2 mois) et de nombreuses éprouvettes (25 au minimum). Elle est spécifique à un matériau donné obtenu avec un procédé de fabrication donné et dans des conditions environnementales données. Il faut alors construire une courbe de Wöhler par condition ce qui nécessite des durées d'essais déraisonnables et incompatibles avec les exigences de l'industrie automobile. Il devient donc indispensable de mettre en place une caractérisation accélérée des propriétés en fatigue pour caractériser rapidement l'influence du procédé de fabrication, de l'environnement et des conditions de chargement. La compréhension de ces effets



visé à terme à pouvoir proposer un critère de fatigue tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.

Cette thèse s'inscrit dans le projet PROFEM (PROcess influence on the Fatigue properties of Elastomeric Materials, ANR programme Matepro) qui regroupe cinq partenaires, l'ENSTA Bretagne, TrelleborgVibracoustic, l'Ecole Centrale de Nantes, le LRCCP et l'UBS. Pour répondre aux problématiques évoquées précédemment, les deux objectifs sont :

- 1) comprendre l'influence du procédé de fabrication sur les propriétés en fatigue, aussi bien à l'échelle microscopique que macroscopique ;
- 2) mettre en place une méthode de caractérisation rapide des propriétés en fatigue capable de rendre compte des effets du procédé de fabrication.

Le procédé de fabrication d'une pièce en élastomère peut se décomposer en trois grandes étapes :

- la formulation, *i.e.* le choix et le dosage des ingrédients ;
- le mélangeage, *i.e.* l'étape d'incorporation de l'ensemble des ingrédients ;
- la mise en forme, *i.e.* l'étape qui dépend du procédé choisi (extrusion, calandrage, moulage par injection) et des paramètres de cuisson retenus ;

et chacune de ces étapes a une influence sur les propriétés de la pièce finale. Dans ces travaux, nous nous sommes focalisés sur **l'influence de la formulation**.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le Chapitre 1 présente le cadre de l'étude puis une partie bibliographique sur la formulation des élastomères, leur comportement une fois mis en œuvre et leurs propriétés en fatigue. Ceci nous permet de justifier la démarche adoptée.

Le Chapitre 2 décrit les moyens expérimentaux à disposition, la formulation des matériaux étudiés ainsi que les procédures de mélangeage et de cuisson retenues. Des caractérisations industrielles standard, réalisées par TrelleborgVibracoustic et le LRCCP, nous donnent accès à certaines propriétés mécaniques et physiques, aux propriétés de dispersion des additifs et aux propriétés en fatigue. Ces résultats nous permettent finalement de dégager les axes de recherche développés dans les trois chapitres suivants.

Le Chapitre 3 est axé sur la description des mécanismes et des scénarios d'endommagement à l'échelle microscopique et à l'échelle "mésoscopique" de l'éprouvette. Des essais de fatigue interrompus sont mis en place afin d'observer les éprouvettes au micro-tomographe et au microscope électronique à balayage. Ces observations nous permettent de dégager des scénarios de ruine, de décrire les sites d'amorçage et de proposer des mécanismes d'amorçage grâce à une analyse statistique de la

---

population de défauts.

Le Chapitre 4 a pour objectif de comprendre les mécanismes observés au Chapitre 3. Pour cela, nous avons développé un protocole permettant d'obtenir les champs d'énergie dissipée directement à partir des champs de température mesurés. Ce protocole est d'abord testé à l'échelle macroscopique avant d'être appliqué, avec succès, à l'échelle microscopique. Les Chapitres 3 et 4 apportent donc des réponses au premier objectif de compréhension.

Le Chapitre 5 propose une méthode de caractérisation rapide des propriétés en fatigue basée sur des essais d'auto-échauffement et un critère énergétique. Cette méthode est appliquée à une large gamme de matériaux et permet donc de répondre au deuxième objectif de caractérisation rapide.

Enfin ce manuscrit se termine par une conclusion générale dressant le bilan des résultats présentés, des avancées et des perspectives de ce travail.



---

# Cadre de l'étude – Bibliographie – Démarche

*Ce chapitre présente d'abord le cadre de l'étude, les problématiques industrielles et scientifiques, les objectifs visés et le cadre collaboratif du projet ANR PROFEM (programme Matepro) dans lequel s'inscrit cette thèse. Puis nous proposons de résumer quelques éléments de la bibliographie sur la formulation des élastomères, leur comportement une fois mis en œuvre, et leurs propriétés en fatigue. Ces différents points nous permettent finalement d'expliquer la démarche adoptée et les axes de recherche développés.*

## 1.1 Cadre de l'étude

### 1.1.1 Problématiques scientifiques et industrielles

Dans l'industrie automobile, le dimensionnement en fatigue d'une pièce en élastomère reste un enjeu majeur. Il en résulte plusieurs difficultés :

- la fiabilité des pièces car leur durée de garantie ne cesse d'augmenter ;
- l'optimisation des procédés de fabrication avec notamment le respect des normes Euro 5 et 6 qui visent à réduire l'émission de dioxyde de carbone ;
- les contraintes environnementales et l'application de la norme REACH qui restreint voire interdit l'utilisation de certains produits ;
- les nombreux paramètres à prendre en compte car les voitures subissent des conditions d'utilisation très variées (gamme de température et d'humidité, qualité des routes, etc.) ;
- les nombreuses formulations comme nous le verrons au paragraphe 1.2.1 ;
- la réduction des temps de conception alors que la caractérisation en fatigue est essentiellement expérimentale et que les essais sont par définition longs.

La Figure 1.1 est un schéma global de la problématique de dimensionnement en fatigue des parties élastomères d'une pièce industrielle.

TrelleborgVibracoustic travaille depuis plus de dix ans sur la caractérisation en fatigue de ses matériaux élastomères, et leurs études ont permis de dégager plusieurs problématiques couplant propriétés en fatigue et formulation, dont :

- influence du niveau de sollicitation sur le scénario d'endommagement pour un mélange à base de caoutchouc naturel ;
- influence du taux et du type de charges renforçantes sur la fatigue pour un mélange à base de caoutchouc naturel ;
- influence du type de gomme sur la fatigue : coupage d'un caoutchouc naturel avec d'autres gommes et extension aux élastomères synthétiques.

Ces problématiques font apparaître trois échelles de caractérisation :

- l'échelle microscopique est l'échelle de la microstructure du matériau. On distingue les charges de la matrice environnante dont les interactions pilotent le comportement ainsi que les mécanismes d'endommagement en fatigue ;
- l'échelle mésoscopique est l'échelle de caractérisation du matériau, qui est alors considéré homogène ;
- l'échelle macroscopique est l'échelle de la pièce industrielle ou de l'éprouvette de structure. Pour caractériser la structure, il faut alors prendre en compte les potentiels gradients de comportement induits par le procédé ou l'environnement, et les éventuels défauts géométriques (congés de raccordement, plan de joint, etc.).

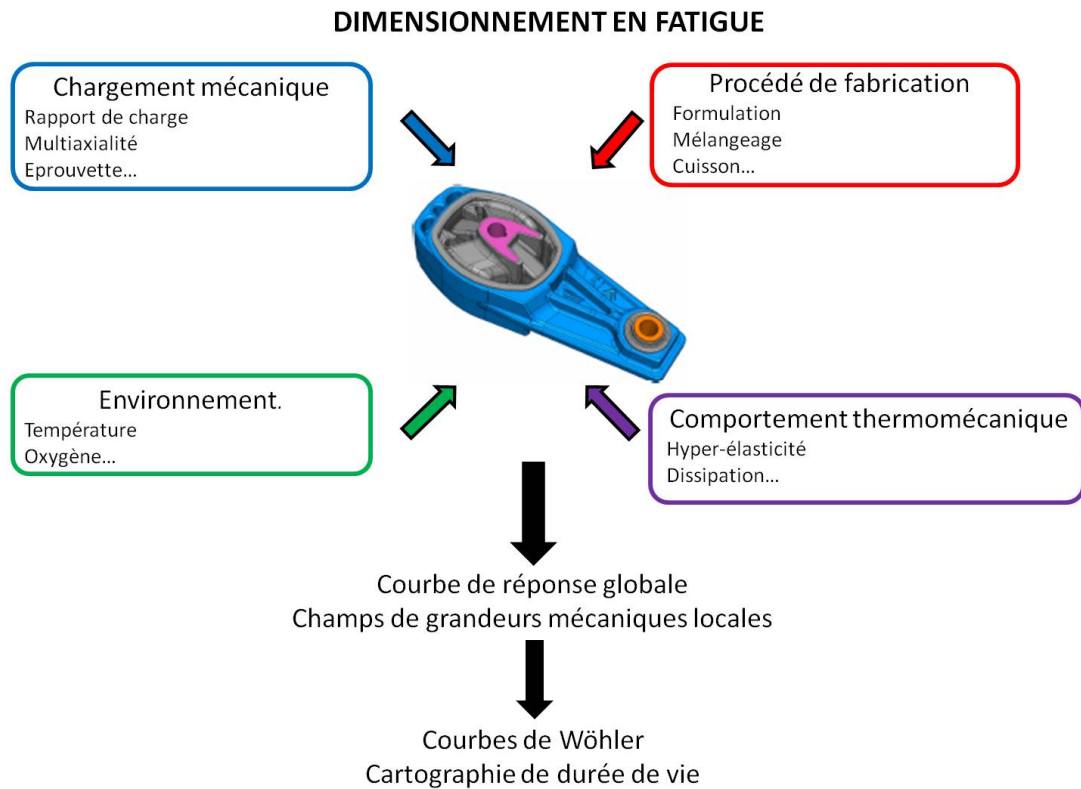


Figure 1.1 – Schéma global de dimensionnement en fatigue.

### 1.1.2 Objectifs

Afin de répondre aux difficultés évoquées dans la section 1.1.1. ainsi qu'aux problématiques soulevées par TrelleborgVibracoustic, l'objectif de ce travail est double. Le premier objectif est de mettre en place une méthode de caractérisation des propriétés en fatigue rapide et applicable à une large gamme de matériaux. Le second objectif est de mieux comprendre les mécanismes élémentaires d'endommagement afin d'intégrer dans un critère de fatigue les notions de microstructure et de défauts géométriques induits par le procédé. Le Tableau 1.1 résume les objectifs de la thèse pour les trois échelles de caractérisation.

### 1.1.3 Cadre Collaboratif

Cette thèse s'inscrit dans un projet ANR intitulé PROFEM : *PROcess influence on the Fatigue properties of Elastomeric Materials*. Ce projet regroupe cinq partenaires :

- l'ENSTA Bretagne, à travers le LBMS, Laboratoire Brestois de Mécanique et des Systèmes ;
- TrelleborgVibracoustic (TBVC), leader mondial pour les systèmes antivibratoires automobiles ;

<b>Echelle</b>		<b>Objectifs</b>
Microscopique	$\mu\text{m}^3$	Compréhension des mécanismes élémentaires de la fatigue autour de quelques inclusions et phénomènes dissipatifs à faible échelle.
Mésoscopique	$\text{mm}^3$	Caractérisation rapide des propriétés en fatigue. Scénarios d'endommagement et prédiction de la dispersion.
Macroscopique	$\text{cm}^3$	Intégration de paramètres procédés du type structure défauts géométriques

Tableau 1.1 – Objectifs de la thèse pour les trois échelles de caractérisation.

- l'Ecole Centrale de Nantes (ECN), à travers le GeM, laboratoire de Génie civil Et Mécanique ;
- le LRCCP, Laboratoire de Recherche et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques ;
- l'UBS, Université de Bretagne-Sud, à travers le LIMATB, Laboratoire d'Ingénierie, des MATériaux de Bretagne.

Le Tableau 1.2 présente, pour les trois échelles, les différentes tâches du projet ainsi que les partenaires et les outils associés.

Ces travaux de thèse ont donc été menés en collaboration avec l'ensemble de ces partenaires.

Echelle	Tâches	Partenaires	Outils
Microscopique $\mu\text{m}^3$ quelques inclusions	Mise en œuvre des éprouvettes (films fins)	TBVC LRCCP	Outils de mise en œuvre
	Caractérisation des mécanismes élémentaires d'endommagement et des phénomènes dissipatifs	ENSTA B ECN UBS	Caméra IR et machine Bose MEB AFM
	Simulations éléments finis	ENSTA B UBS	Logiciel ABAQUS Modèle micromécanique
Mésoscopique $\text{mm}^3$ éprouvette	Mise en œuvre des éprouvettes	TBVC LRCCP	Outils de mise en œuvre Définition des procédures
	Caractérisation mécanique et en fatigue	TBVC ENSTA B	Banc d'essais Machines faible capacité
	Caractérisation rapide des propriétés en fatigue	ENSTA B	Caméra IR et machine Bose
	Etude des scénarios de ruine	ECN ENSTA B TBVC	Tomographie et MEB Loupe binoculaire et outils statistiques
	Identification des paramètres du modèle micromécanique	UBS	Outils numériques (SiDoLo)
Macroscopique $\text{cm}^3$ structure	Simulations d'injection et de cuisson	TBVC LRCCP	Logiciels VULCA et SIGMAsoft
	Intégration des effets générés par le procédé (défauts de microstructure et défauts géométriques)	ENSTA B TBVC	

Tableau 1.2 – Objectifs du projet PROFEM et de ses différents partenaires.



## 1.2 Bibliographie

L'objectif de cette partie bibliographique est d'apporter les éléments essentiels à la mise en place d'une démarche permettant de répondre à la problématique posée : *Influence de la formulation sur les propriétés en fatigue des élastomères*. Cette partie reste assez générale et vise à identifier les paramètres qui entrent en jeu pour le dimensionnement en fatigue d'une pièce en élastomère. Certains points plus spécifiques seront davantage détaillés dans les chapitres suivants. La première section porte sur le procédé de fabrication d'une pièce en élastomère. La seconde section traite du comportement des élastomères une fois mis en œuvre. Enfin, la dernière section est dédiée aux propriétés en fatigue.

### 1.2.1 Procédé de fabrication

La mise en œuvre désigne l'ensemble des opérations nécessaires pour l'obtention d'un produit fini. On décompose généralement cette opération en trois grandes étapes : la formulation (choix et dosage des ingrédients), le mélangeage, et la mise en forme (extrusion, calandrage, moulage). Ces trois étapes constituent les trois paragraphes de cette section, dont l'objectif est de donner les éléments permettant d'expliquer les formulations des matériaux étudiés et de décrire la mise en œuvre des éprouvettes utilisées. Les choix retenus pour cette étude seront précisés à chaque fin de paragraphe. La plupart des informations présentées sont tirées du livre d'André Cheymol, *Mise en œuvre des élastomères 1 et 2* (Cheymol *et al.*, 2006) et de la formation *Formulation des caoutchoucs : initiation* suivie à l'IFOCA en 2013 (IFOCA, 2013).

#### 1.2.1.1 Formulation

Quelle que soit l'application visée, le caoutchouc doit être formulé pour répondre au cahier des charges. La formulation a pour but de permettre au matériau d'avoir les propriétés recherchées pour l'application visée, (comportement mécanique, fatigue, résistance à l'environnement, etc.) et de faciliter sa mise en œuvre. Pour cela, la gomme doit être réticulée. De plus différents additifs sont nécessaires afin de répondre aux exigences des applications industrielles. Dans une démarche de formulation classique, on commence par choisir l'élastomère et le système de réticulation qui répondent au mieux au cahier des charges de la pièce (gamme de température d'utilisation, contact éventuel avec des produits chimiques, chargement mécanique, résistance à l'environnement, etc.) mais également en fonction de son prix. Dans un deuxième temps, on choisit les charges renforçantes nécessaires et on ajuste leurs quantités. Enfin, si le mélange ne présente pas les qualités requises, il est toujours possible de les améliorer en incorporant des additifs bien choisis, généralement moins chers que la gomme.

Catégories	Composant	phr
Gomme	NR	100
Système de réticulation	oxyde de Zinc (ZnO)	5
	soufre (80%)	2.25
	acide stéarique	5
Charge renforçante	CBS (80%)	3.125
	N550	43
Agent de mise en œuvre	nytex 820	3
Agents de protection	IPPD	1
	TMQ	1

Tableau 1.3 – Exemple de formulation.

Les variabilités de formulation sont immenses. A titre d'exemple, TBVC utilise 3000 formulations, contenant en moyenne 15 composants, et en développe de nombreuses régulièrement.

Nous présenterons ici uniquement les composants utilisés dans les formulations étudiés. Pour cela, nous nous appuyerons sur un exemple donné au Tableau 1.3. Ces composants peuvent être regroupés en cinq catégories : la gomme (ou l'élastomère), le système de réticulation, les charges, les agents de protection et les agents de mise en œuvre. Les paragraphes suivants ont pour but d'expliquer le rôle de chaque composant.

#### a La gomme

Il existe de nombreux élastomères que l'on peut classer en trois grandes familles suivant leur utilisation dans l'industrie, Tableau 1.4.

Notons qu'il existe de très nombreux grades d'un même élastomère, et qu'il est également possible de réaliser des coupages, c'est-à-dire des mélanges de deux (ou plus) élastomères différents, dans le but d'aller chercher des améliorations grâce à la combinaison des propriétés des deux polymères.

*Les élastomères utilisés dans ces travaux sont du NR et du SBR.*

#### b Le système de réticulation

La réticulation est nécessaire à la mise en œuvre des élastomères. En effet, cette opération permet d'empêcher les glissements (à grande échelle) entre les chaînes de macromolécules par la création de liaisons covalentes. Il existe plusieurs agents

Familles	Exemples	Applications et propriétés
Elastomères généraux	le caoutchouc naturel NR ; le polybutadiène BR ; le copolymère styrène butadiène SBR.	Applications courantes ; bonnes propriétés mécaniques.
Elastomères spéciaux	le polychloroprène CR ; le terpolymère etylène propylène diène EPDM	Bonne tenue à température moyenne (+150°C) ; bonne résistance au vieillissement ou vis-à-vis de certains fluides.
Elastomères très spéciaux	les silicones (VMQ) ; les fluorocarbonés (FKM)	Tenue à haute température (+250°C) ; inertie chimique.

Tableau 1.4 – Les familles d'élastomères.

de réticulation. Le soufre est le plus largement utilisé, mais on trouve également le peroxyde, des oxydes métalliques ou encore des résines phénoliques. Notons que la réticulation au soufre est limitée aux élastomères insaturés (présentant une double liaison C=C). En toute rigueur, le terme vulcanisation fait référence à la réticulation au soufre mais il est couramment employé pour désigner tout type de réticulation. La mise en place d'un système de vulcanisation au soufre nécessite trois types de réactifs :

- un agent vulcanisant : le soufre dans l'exemple retenu ;
- des activateurs : l'oxyde de zinc et l'acide stéarique dans l'exemple retenu ;
- des accélérateurs : le CBS dans l'exemple retenu.

Le choix du système de vulcanisation permet de piloter le démarrage et la vitesse de réaction, le nombre et la longueur des ponts formés, les propriétés obtenues ainsi que la stabilité thermique des réseaux formés. En dosant les quantités de soufre et d'accélérateurs il est possible de maîtriser le nombre de ponts formés et leur longueur. Ainsi, quand la quantité de soufre est comprise entre 2 et 3.5phr et/ou supérieure à celle des accélérateurs, le système est dit conventionnel et les ponts formés sont longs. Quand la quantité de soufre est inférieure à 2phr et à celle des accélérateurs, le système est dit efficace et les ponts formés sont courts. En augmentant la quantité de soufre, ou en utilisant des accélérateurs donneurs de soufre, on augmente le nombre de ponts. On peut également utiliser des retardateurs (qui freinent le démarrage de la vulcanisation) et des agents anti-réversion (qui empêchent la rupture des ponts en fin de procédé).

*Dans cette étude, le système de vulcanisation utilisé est le même pour toutes les formulations. C'est un système dit conventionnel, souvent privilégié pour les applications en fatigue.*

### c Les charges : le noir de carbone

Les charges sont ajoutées à la formulation de façon à améliorer les propriétés mécaniques, conférer des propriétés spécifiques (résistance au feu ou propriétés électriques par exemple) et diminuer le coût au maximum (le prix au kg des charges est presque toujours inférieur à celui des matrices élastomères). Elles peuvent être classées en trois grandes familles : les charges renforçantes (le noir de carbone et la silice), semi-renforçantes (les kaolins par exemple) et inertes (la craie par exemple). Le pouvoir renforçant d'une charge repose sur sa nature, sa taille ou sa surface spécifique, sa structure, et la forme de ses particules élémentaires. Nous nous intéresserons ici uniquement au noir de carbone, la seule charge utilisée dans les formulations étudiées.

Le noir de carbone est une charge de nature organique qui présente donc une bonne compatibilité avec l'élastomère, c'est-à-dire que les interactions charges/élastomère sont fortes (forces de Van der Waals et liaisons chimiques). On peut distinguer plusieurs tailles caractéristiques (Leblanc, 2002) représentées en Figure 1.2 :

- les particules élémentaires, aussi appelées noir colloïdal, qui sont de forme sphérique dont les diamètres varient de 10 à 90nm. Elles existent uniquement pendant la synthèse ;
- les agrégats, (100-500nm) composés de particules élémentaires coalescées, constituent une structure indestructible, forme la plus petite sous laquelle on retrouve le noir de carbone dans un élastomère. Ce sont eux qui permettent le renforcement ;
- les agglomérats (500nm-100 $\mu$ m) sont un regroupement d'agrégats. Les procédures de mélangeage visent à éviter la présence de ces agglomérats qui sont des sites privilégiés d'amorçage de fissures ;
- le granulé ( $\sim$ mm) est la forme sous laquelle le noir de carbone est introduit dans l'élastomère (manipulation plus aisée).

Le pouvoir renforçant d'un noir de carbone est directement lié au nombre de liaisons charge-matrice et à la surface d'interface, c'est pourquoi il est nécessaire que les charges soient bien dispersées, c'est-à-dire de passer de la taille de granulés à la taille d'agrégats. La surface spécifique étant inversement proportionnelle au diamètre du noir de carbone et fonction également de sa structure, le pouvoir renforçant dépend donc de la taille des particules élémentaires et de la structure des agrégats. Les normes ASTM (D1765-86 et D1765-96) les répertorient en fonction de leur taille et de leur structure, suivant la nomenclature Nxyz. La première lettre renseigne sur la vitesse du procédé de fabrication (N pour normal, S pour slow),

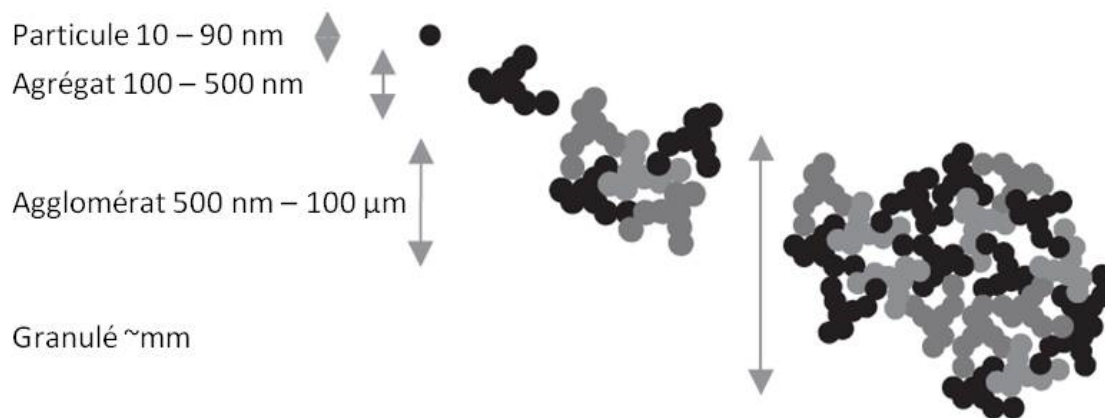


Figure 1.2 – Tailles caractéristiques du noir de carbone, (Collin, 2004).

et les trois chiffres suivants font référence au caractère renforçant. Le premier chiffre  $x$  est lié au diamètre moyen de la particule élémentaire. Les deux derniers chiffres,  $yz$ , renseignent sur la structure de l'agrégat. Si  $y < x$  c'est un noir de basse structure, si  $y > x$ , c'est un noir de haute structure (Figure 1.3). Il n'y a pas de règles établies sur la forme ou la complexité de la structure, mais il est généralement admis que plus  $yz$  est élevé, plus la structure est élevée (Leblanc, 2002).

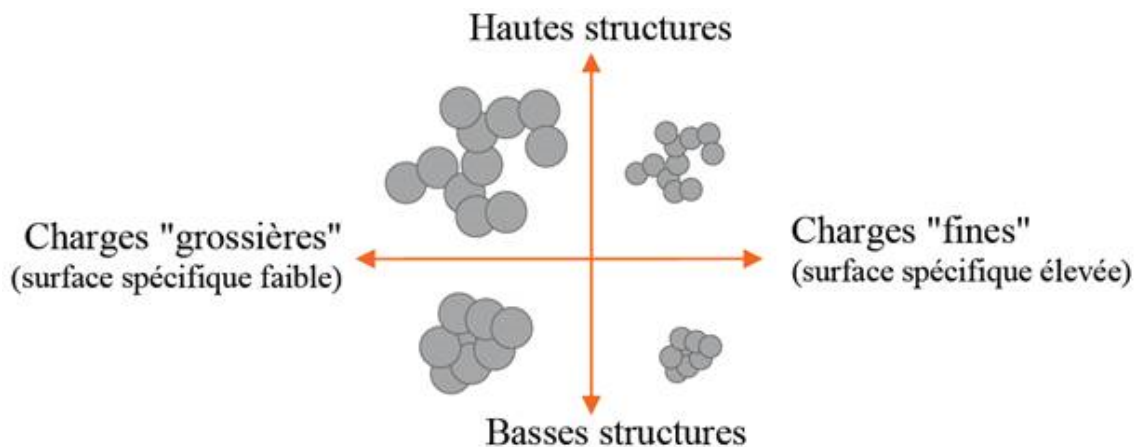


Figure 1.3 – Structure du noir de carbone, (Collin, 2004).

Lorsque des charges renforçantes sont mélangées à une matrice élastomère, elles forment une structure en réseau. La Figure 1.4 schématise ce réseau. Il se compose d'agrégats et d'agglomérats de noirs de carbone, de gomme libre, de gomme occluse et de gomme liée. La gomme occluse est une partie de l'élastomère insérée dans les espaces formés entre les particules et elle ne contribue a priori pas à la déformation

type	diamètre moyen [nm]	structure	surface spécifique [ $m^2/g$ ]
N220	23 [20-25]	haute	122 [100-122]
N326	26 [26-30]	basse	84 [70-99]
N375	26 [26-30]	haute	92 [70-99]
N550	47 [40-48]	haute	43 [40-49]
N772	95 [61-100]	haute	26 [21-32]

Tableau 1.5 – Caractéristiques des noirs de carbone utilisés, d’après les normes ASTM D1765-86 et D1765-96.

macroscopique. La gomme liée se définit comme étant une couche d’élastomère "collée" aux charges et ne pouvant être extraite. Elle joue un rôle majeur dans le renforcement, et sa quantité dépend de la nature de l’élastomère, du taux et du type de charges (Leblanc, 2002). A partir d’une certaine quantité, les charges renforçantes forment un réseau percolant, au sens mécanique ou au sens électrique.

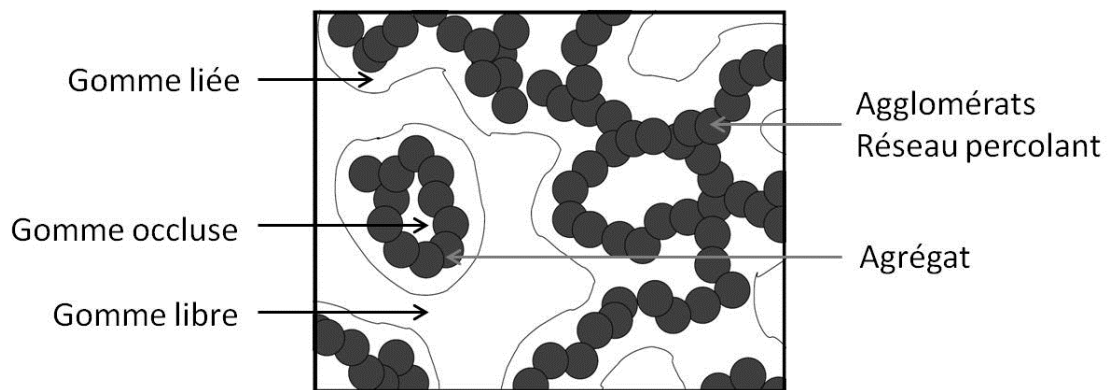


Figure 1.4 – Structure en réseau du noir de carbone, inspirée de Omnès (2007).

*Les caractéristiques des différents types de noir de carbone utilisés dans ces travaux sont recensées dans le Tableau 1.5.*

*Les matériaux NR20-N550 et SBR20-N550 ont des taux de charges inférieurs au seuil de percolation (au sens mécanique), les autres matériaux chargés ont des taux de charges supérieurs.*

#### d Les agents de protection

Afin d’obtenir des mélanges qui résistent au mieux aux effets de l’environnement (température, oxygène, ozone, etc.), ou à la fatigue, il faut avant tout bien choisir l’élastomère, le système de vulcanisation et les charges, mais on peut également

ajouter des agents de protection. On distingue les agents de protection chimiques, intégrés au moment du mélangeage qui peuvent donc interagir avec les autres ingrédients de la formulation, des agents de protection physiques comme les cires qui forment un film mince flexible à la surface de la pièce lors de leur exudation.

*Les seuls agents de protection utilisés dans les mélanges étudiés sont des antioxydants, le TMQ et l'IPPD. Ils sont indispensables dans notre cas car ils permettent de limiter les effets couplés vieillissement-fatigue. Les éprouvettes sont également stockées au congélateur pour éviter que les antioxydants ne soient consommés avant les essais.*

#### e Les agents de mise en œuvre

Les agents de mise en œuvre sont utilisés pour faciliter la mise en œuvre mais peuvent avoir un impact sur les propriétés du mélange. Par exemple les plastifiants permettent d'augmenter la mobilité des chaînes et donc faciliter le mélangeage, mais ils entraînent généralement une chute de raideur.

*Dans les formulations étudiées, on ajoute un plastifiant, le Nytex 820, pour les mélanges chargés.*

Les mélanges étudiés sont repris en détail au chapitre suivant.

### 1.2.1.2 Mélangeage

L'étape de mélangeage est essentielle puisque c'est elle qui permet d'optimiser la dispersion des charges dans l'élastomère. Elle se fait dans un mélangeur interne, dont le schéma est présenté en Figure 1.5. Le mélangeur interne a une action dispersive, qui permet de disperser les charges, c'est-à-dire de passer du granulé à l'agrégat, et une action distributive, qui permet d'obtenir une bonne répartition de ces agrégats dans la matrice. L'idéal est d'avoir une "bonne" dispersion et une "bonne" distribution (Figure 1.6).

En suivant l'évolution du couple au cours du mélangeage (Figure 1.7) on peut distinguer plusieurs étapes :

- l'augmentation du couple entre les points A et B correspond à l'introduction de l'élastomère et des charges dans le mélangeur. Les premiers broyages des granulés ont lieu et l'incorporation de la charge par la matrice commence ;
- entre les points B et C l'incorporation continue, le volume du mélange diminue ainsi que le couple jusqu'au point C où l'on atteint le volume final ;
- à partir du point C la dispersion s'opère. On atteint au point D un second pic appelé BIT (Black Incorporation Time), qui est associé à la fin des mécanismes

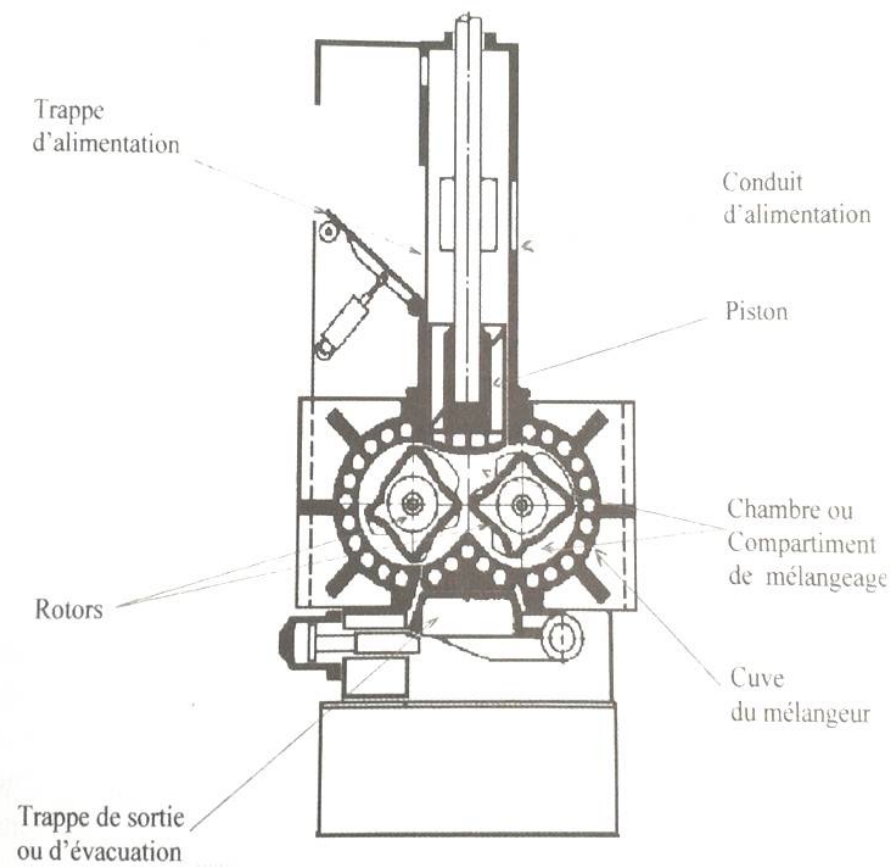
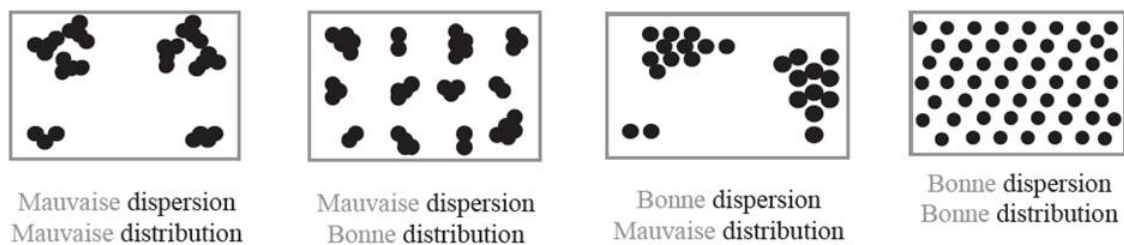
Figure 1.5 – Schéma d'un mélangeur interne, (Cheymol *et al.*, 2006).

Figure 1.6 – Notion de dispersion et de distribution, (Collin, 2004).



d'incorporation du noir de carbone dans la matrice. La majorité des procédures de mélangeage sont basées sur la détection du BIT. Au point E la dispersion est presque terminée, au-delà on risque d'altérer le mélange.

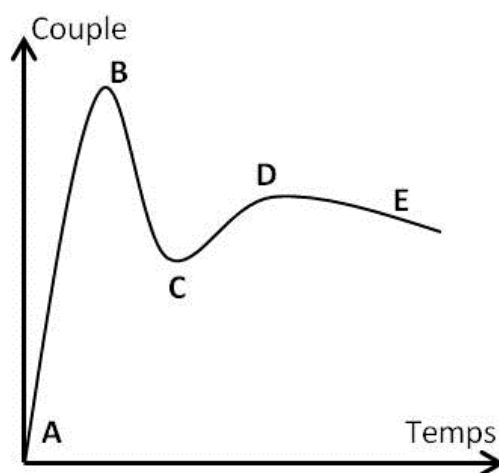


Figure 1.7 – Evolution du couple pendant le mélangeage.

Plusieurs paramètres influencent la dispersion. Concernant les paramètres du mélangeur interne, l'augmentation de la vitesse des rotors et de la température de mélangeage facilite la dispersion. Les charges de haute structure sont plus faciles à disperser mais plus leur surface spécifique est importante plus elles sont difficiles à disperser. En augmentant la fraction volumique de charge, on facilite la dispersion [Cotten, 84]. Le Dispergrader est un appareil de mesure qui permet d'évaluer la qualité de dispersion d'un mélange, dont le principe est détaillé au Chapitre 2. Il reste cependant très difficile de quantifier la dispersion. En effet les mesures ne sont pas toujours répétables ni représentatives de l'ensemble du mélange (car effectuées sur une zone très petite), et peuvent être subjectives dans le cas où elles dépendent de l'observateur (comparaison à des images standard par exemple).

Afin d'optimiser les procédures de mélangeage de nombreux auteurs ont étudié les mécanismes de dispersion. Deux principaux mécanismes sont mis en évidence : la rupture d'amas en amas de plus petite taille (Dizon, 1976), (Manas-Zloczower *et al.*, 1982), et l'érosion progressive de la surface d'un amas (Shiga et Furuta, 1985), (Leblanc, 1996). Le mécanisme de rupture permet d'expliquer la présence de "gros" agrégats dans le mélange final, alors que l'érosion permet d'expliquer la présence de noir dit colloïdal ou des très petits agrégats (Figure 1.8).

Dans sa thèse, Collin (Collin, 2004) quantifie les mécanismes de dispersion d'un amas de noir de carbone et étudie l'influence des caractéristiques du noir de carbone et de l'élastomère sur ces mécanismes. Ses travaux montrent que dans une matrice

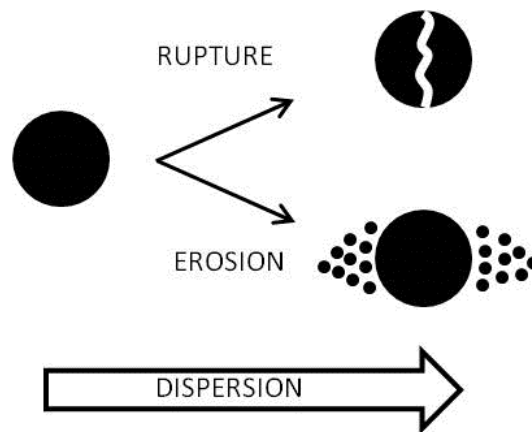


Figure 1.8 – Schéma des mécanismes de dispersion, (Collin, 2004).

SBR, les mécanismes de dispersion sont qualitativement les mêmes quel que soit le noir de carbone considéré. Cependant, les cinétiques d'érosion évoluent :

- à même structure, plus la surface est grande plus l'érosion est lente ;
- à même surface, plus la structure est importante plus l'érosion est rapide.

En revanche, les mécanismes de dispersion observés sont très différents d'un élastomère à l'autre. La rupture n'a pas lieu dans toutes les matrices et les cinétiques d'érosion diffèrent également.

Ces observations permettent a priori de classer les noirs de carbone utilisés du plus facile au plus difficile à disperser : N772 > N550 > N375 > N220. On ne peut pas classer a priori le N326 car il y a compétition entre l'effet surface et l'effet structure pour le phénomène d'érosion. Ce classement reste indicatif car il n'y a pas d'étude sur la dispersion dans une matrice NR, ni sur ces types de noirs précis.

*La procédure de mélangeage utilisée est décrite au Chapitre 2.*

A la fin de la procédure de mélangeage, la majorité du noir de carbone est sous forme d'agrégats permettant le renforcement de l'élastomère. Il reste toutefois des agglomérats mal mélangés, qui sont des sites privilégiés d'amorçage de fissures [Chapitre 3].

### 1.2.1.3 Injection et cuisson

Il existe trois principales techniques de mise en forme des élastomères : l'extrusion, le calandrage et le moulage (transfert, compression et injection). Dans notre étude les éprouvettes de fatigue sont obtenues par moulage par injection, nous décrirons donc uniquement ce procédé.

Le moulage est une technique où la mise en forme et la réticulation s'effectuent simultanément dans un moule, constitué de deux parties (ou plus) assemblées par

un plan de joint. Le mélange est d'abord plastifié à l'aide d'une extrudeuse, puis injecté dans un moule fermé, comprimé et chauffé durant le temps nécessaire à la réticulation. On obtient enfin le produit avec sa forme et ses propriétés finales, au retrait thermique près (Figure 1.9).

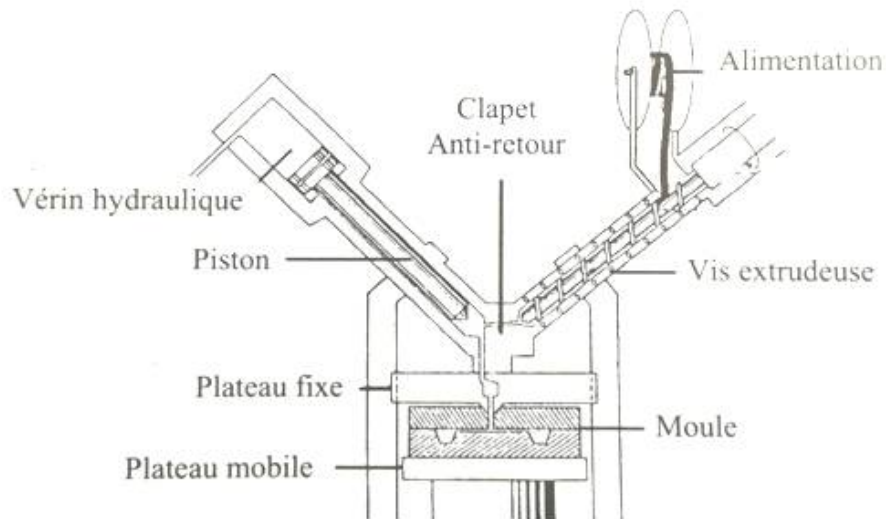


Figure 1.9 – Schéma du moulage par injection, (Cheymol *et al.*, 2006).

La réticulation se fait essentiellement durant la phase de cuisson. Elle est contrôlée par trois paramètres principaux : la température, la pression et le temps. Il est possible de suivre l'avancement de la réaction de vulcanisation en mesurant l'évolution d'une propriété physico-chimique, thermique ou mécanique. La rhéométrie dynamique est une technique qui permet de mesurer, en laboratoire, l'évolution du couple résistant du matériau au cours de la vulcanisation (André et Wgriggers, 2005). La Figure 1.10 donne l'évolution du couple classiquement observée au cours d'une réaction de vulcanisation.

Cette courbe peut être divisée en trois parties :

- l'induction est caractérisée par une chute du couple et un plateau plus ou moins marqués (a). Cela correspond au temps nécessaire pour que la vulcanisation commence. Cette étape dépend donc des activateurs et des inhibiteurs qui peuvent être ajoutés à la formulation pour éviter une vulcanisation prématurée (Claxton et Liska, 1964) ;
- la vulcanisation est caractérisée par une augmentation du couple jusqu'à une valeur maximale (b). La vitesse de vulcanisation est essentiellement gérée par les accélérateurs et la valeur maximale du couple par l'ensemble du système de vulcanisation (Ghosh *et al.*, 1999) ;

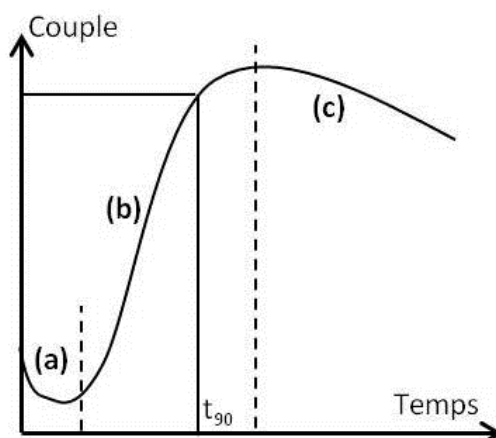


Figure 1.10 – Evolution du couple durant la cuisson.

- la réversion est caractérisée par une diminution du couple (c) traduisant une dégradation du mélange. Pour l'éviter ou la retarder on peut utiliser des agents antiréversion (Skinner, 1972), (Ding *et al.*, 1996). Généralement, on utilise comme durée de vulcanisation le temps correspondant à 90% de la valeur maximale de l'étendue de variation du couple, noté  $t_{90}$ .

Dans le but d'optimiser les paramètres de cuisson (température, pression, temps) mais également les propriétés finales des pièces, plusieurs auteurs ont travaillé sur des modèles permettant de prédire l'état de vulcanisation (Isayev, 1987), (El Labban, 2008).

*L'étape de cuisson des éprouvettes de l'étude est détaillée au Chapitre 2.*

De par les multiples possibilités de formulation, la complexité des mécanismes de dispersion durant le mélangeage et l'influence des paramètres de cuisson, il existe une infinité de combinaisons possibles, ce qui explique que les recettes d'élastomères établies par les industriels soient le plus souvent secrètes.

## 1.2.2 Comportement après cuisson

Malgré leur grande diversité, les élastomères ont des propriétés mécaniques communes. L'objectif de cette section est de recenser les caractéristiques spécifiques qu'il faudra prendre en compte par la suite. Cette section contient cinq paragraphes. Le premier décrit les principaux aspects du comportement thermomécanique d'un élastomère. Les trois paragraphes suivants s'articulent autour de trois facteurs influençant ce comportement (le procédé de fabrication, le chargement et l'environnement). Le dernier paragraphe présente quelques possibilités de modélisation.

### 1.2.2.1 Comportement thermomécanique

Les Figures 1.11; 1.12; 1.13 sont des exemples de résultats expérimentaux classiquement observés et permettant de dégager quelques caractéristiques spécifiques du comportement thermomécanique des élastomères.

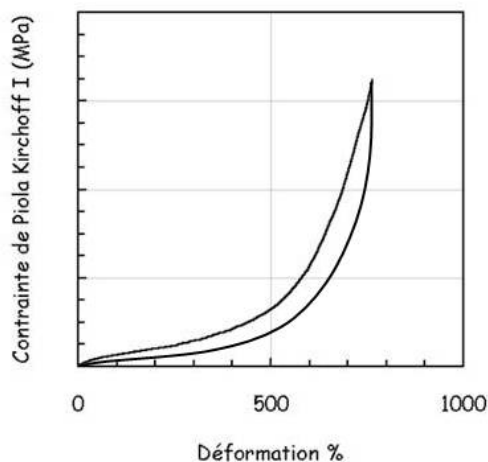


Figure 1.11 – Hyperélasticité et hystérèse.

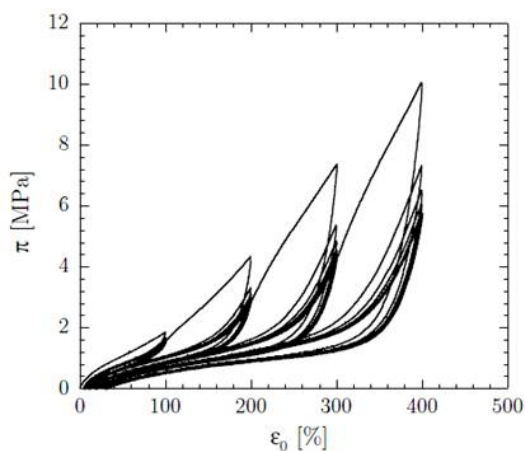


Figure 1.12 – Effet Mullins (Le Saux, 2010).

#### a Hyperélasticité

La Figure 1.11 représentant la courbe de charge-décharge d'un caoutchouc naturel non chargé met en évidence un comportement non linéaire et la capacité des élastomères à supporter des grandes déformations de façon réversible, (ou quasi réversible), c'est l'hyperélasticité. La courbe de charge peut être séparée en trois domaines (Cheymol *et al.*, 2006) :

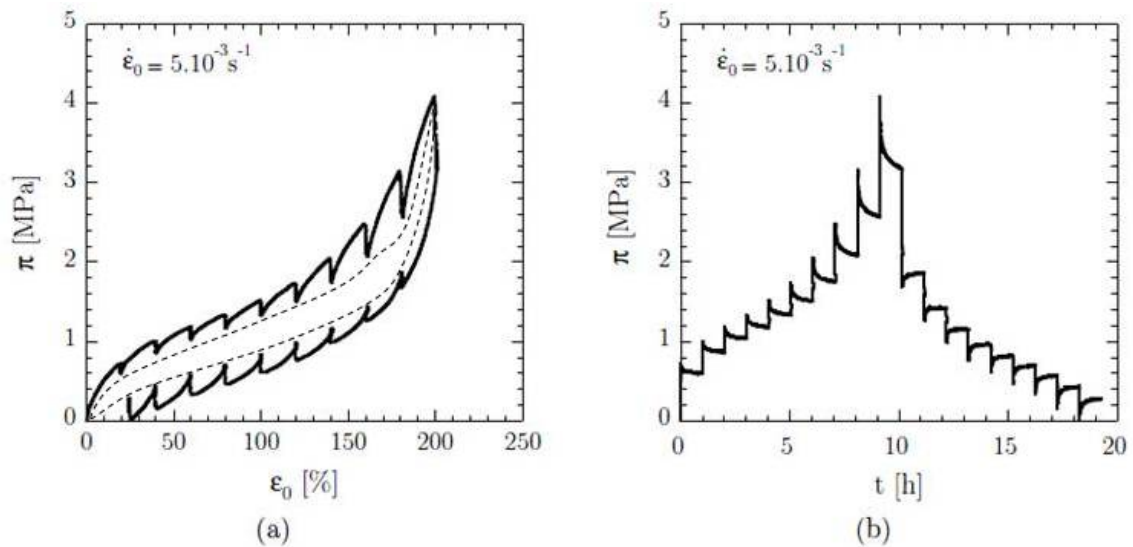


Figure 1.13 – Essais anhystrétiques (Le Saux, 2010).

- la première zone est associée aux faibles déformations, inférieures à 10-15%, où la contrainte est quasi proportionnelle à la déformation. Cette zone correspond à la rupture des liaisons faibles entre les chaînes (Van der Walls...);
- la deuxième zone est caractérisée par un plateau, plus ou moins prononcé suivant la formulation du matériau, généralement pour des valeurs de déformation comprises entre 20 et 400%. Elle correspond au désenchevêtrement des chaînes;
- la troisième zone met en avant un raidissement du matériau aux grandes déformations (supérieures à 400%). Les chaînes ont atteint leur limite d'extension dans la direction de sollicitation et peuvent éventuellement s'organiser en zones cristallines.

## b Hystérèse

La deuxième caractéristique mise en évidence est la boucle d'hystérèse : la courbe de décharge ne se superpose pas à la courbe de charge. L'origine de cette hystérèse est due principalement aux propriétés visqueuses des élastomères. En effet, des essais anhystrétiques, (*i.e.* essais de traction avec des phases de relaxation intermédiaires à différents niveaux de déformation (Figure 1.13)), montrent une forte relaxation des contraintes. De plus, ils permettent de supposer l'existence d'une hystérèse indépendante du temps (à une échelle de temps supérieure à celle de l'essai). Cette hystérèse est représentée en pointillé sur la Figure 1.13 a). L'origine de cette dernière n'est pas clairement identifiée et pourrait être de l'endommagement, un changement de microstructure (cristallisation, orientation, rupture des chaînes, etc.), ou encore de la viscosité à long terme (à l'échelle du temps de l'essai).

*Ainsi, les élastomères sont des matériaux visco-hyper-élastiques, et par conséquent dissipatifs. Ces propriétés seront notamment utilisées aux Chapitres 4 et 5.*

### c Effet Mullins

L'effet Mullins (Figure 1.12) se traduit par un adoucissement des contraintes sous chargement cyclique. Ce phénomène est découvert par Bouasse et Carrière en 1903 (Bouasse et Carrière, 1903), puis Mullins l'étudie de manière plus précise (Mullins, 1947), (Mullins, 1969) et montre que :

- pour un chargement à déformation imposée, la contrainte nécessaire pour atteindre une déformation donnée est maximale au premier cycle, diminue au cours des cycles suivants jusqu'à se stabiliser. On parle d'accommodation du matériau ;
- le comportement aux grandes déformations ne dépend pas de l'histoire de chargement vu par le matériau aux déformations inférieures.

Depuis de nombreux auteurs ont étudié ce phénomène. Pour certains il se caractérise par la chute de raideur entre le premier cycle de chargement et le second (Marckmann *et al.*, 2002), (Chagnon, 2004), pour d'autres par le nombre de cycles nécessaires pour atteindre un comportement stabilisé (Bergström et Boyce, 1998), (Diani *et al.*, 2006). Martin Borret (Martin Borret, 1998), Chagnon *et al.* (Chagnon *et al.*, 2004) ou encore Diani *et al.* (Diani *et al.*, 2006) montrent que l'effet Mullins induit une anisotropie et que l'accommodation n'est valable que dans la direction de sollicitation. Notons aussi que cet adoucissement est un phénomène quasi-réversible dans le temps, le recouvrement est complet pour certains matériaux mais seulement partiel pour d'autres. Si ce phénomène est bien connu aujourd'hui, les mécanismes physiques pouvant l'expliquer ne sont pas clairement identifiés. Dans la littérature plusieurs hypothèses sont formulées : rupture des liaisons charges-macromolécules, glissement des macromolécules autour des charges, rupture des charges, désenchevêtrement des macromolécules, rupture de l'interface entre la gomme occluse et les charges (Diani *et al.*, 2009), etc.

*Dans notre étude, nous nous intéressons au comportement en fatigue donc sur plusieurs centaines voire milliers de cycles. Les protocoles mis en place aux Chapitres 4 et 5 tiennent compte de l'effet Mullins, ce qui nous permet de travailler sur des matériaux présentant une réponse accommodée.*

#### 1.2.2.2 Influence du procédé de fabrication

Comme nous l'avons vu à la section 1.2.1., il existe une infinité d'élastomères (formulés) et chaque étape du procédé de fabrication, de la formulation à la cuisson, a une influence sur le comportement du mélange final. Cette influence génère des différences de comportement mécanique, illustrées ici sommairement par des essais

matériaux testés	influence	Figure
N220 et SBR0	de la gomme	1.14
NR0; NR20-N550; NR43-N550; NR58-N550	du taux de charge	1.15
NR43-N550; NR43-N326	du type de charge	1.16

Tableau 1.6 – Tableau de figures.

de traction uniaxiale.

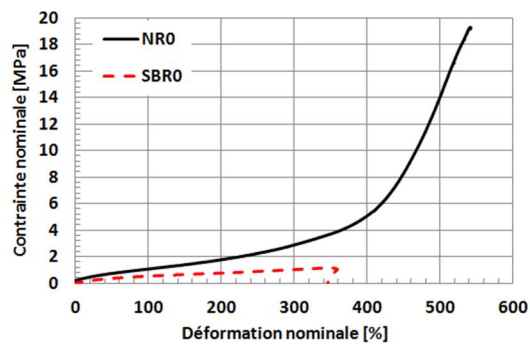


Figure 1.14 – Influence du type de gomme.

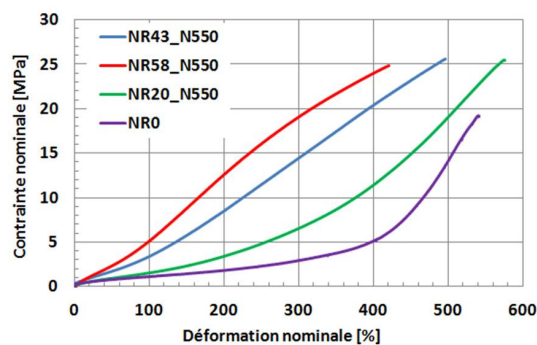


Figure 1.15 – Influence du taux de noir de carbone.

La Figure 1.14 met en évidence un comportement hyperélastique bien différent entre le NR0 et le SBR0. En effet, le NR0 a une déformation et une contrainte à rupture bien plus importantes que celles du SBR0. De plus, pour le NR0, on observe un raidissement aux grandes déformations que l'on n'observe pas pour le SBR0. Ce comportement est attribué à la capacité du caoutchouc naturel à cristalliser aux grandes déformations. Nous verrons que cette propriété joue un rôle majeur sur le



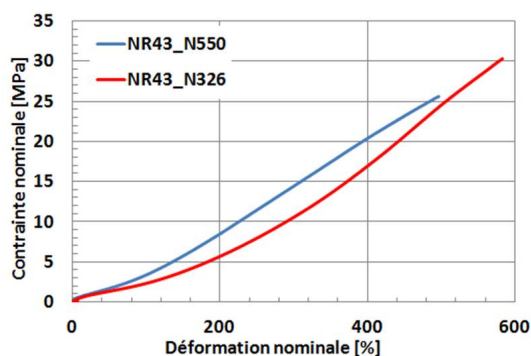


Figure 1.16 – Influence du type de noir de carbone.

comportement en fatigue.

La Figure 1.15 montre que pour les mélanges chargés, les propriétés à rupture passent par un optimum. Notons ici que dans le cas du NR20-N550, le seuil de percolation (au sens mécanique) n'est pas atteint alors que pour les NR43-N550 et NR58-N550 il existe un réseau percolant de charges.

La Figure 1.16 présente la réponse en traction uniaxiale pour deux mélanges chargés, à 43phr, avec deux types de noir de carbone différents, et met en avant une différence de comportement mécanique ainsi que des propriétés à rupture. En effet, comme nous l'avons vu aux sections 1.2.1.1. et 1.2.1.2., le pouvoir renforçant et la facilité de mélangeage dépendent de la taille des particules élémentaires et de leur structure. Cela va donc influencer le comportement mécanique et les propriétés en fatigue.

*Nous étudierons ici :*

- *l'influence de la gomme : des mélanges à matrice NR, qui cristallisent sous déformations, et des mélanges à matrice SBR qui ne cristallisent pas. La cristallisation ne sera pas étudiée en tant que telle, mais il faudra garder à l'esprit qu'elle est réputée jouer un rôle majeur sur les propriétés en fatigue ;*
- *l'influence du taux de charge : pour chaque type de matrice (NR et SBR) nous étudierons des mélanges à différents taux de charge (0 ; 20 ; 43 ; 58 phr) ;*
- *l'influence du type de charge : pour la matrice NR chargée à 43phr, nous étudierons des mélanges avec différents types de noir de carbone.*

*Les propriétés des matériaux à l'étude sont détaillées au Chapitre 2.*

### 1.2.2.3 Influence du chargement

Les Figures 1.17 ; 1.18 et 1.19 illustrent l'influence du chargement sur le comportement mécanique, et notamment la dépendance au type de sollicitation, au temps

et à l'amplitude de déplacement (effet Payne), mettant en évidence la complexité du comportement des élastomères.

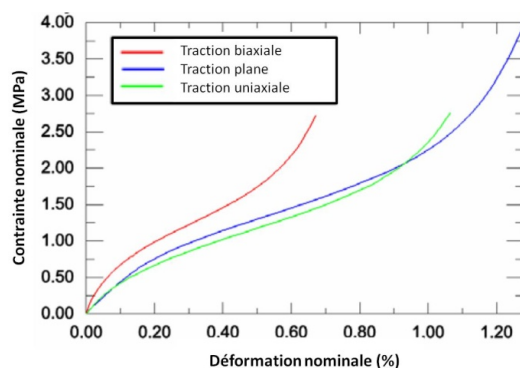


Figure 1.17 – Influence du type de sollicitation.

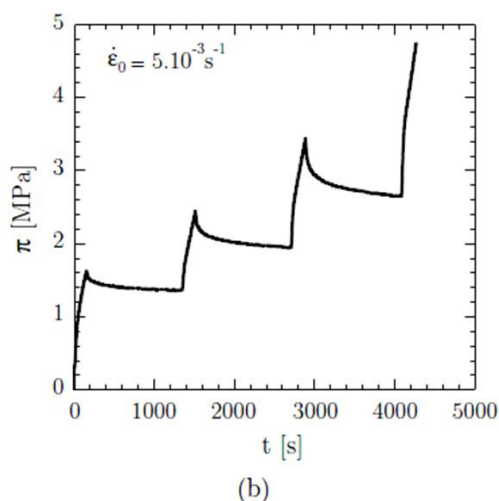


Figure 1.18 – Influence au temps (Le Saux, 2010).

Cette dépendance au chargement du comportement mécanique aura nécessairement des conséquences sur les propriétés en fatigue. Elles seront abordées dans la section sur la fatigue des élastomères (1.2.3.)

#### 1.2.2.4 Influence de l'environnement

L'influence de l'environnement est généralement associée au vieillissement de l'élastomère qui aboutit à une évolution, le plus souvent irréversible, de ses propriétés. On distingue le vieillissement chimique, qui implique une modification du réseau macromoléculaire, du vieillissement physique, qui n'en implique pas. Le vieillissement chimique est dû à l'action de facteurs extérieurs, principalement la température et l'oxygène, mais également l'ozone, le rayonnement lumineux ou ultra-violet, etc.

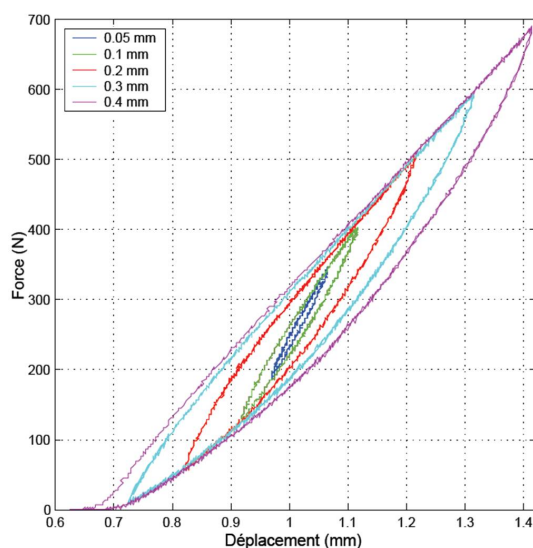


Figure 1.19 – Influence à l'amplitude de déplacement.

L'oxydation d'un élastomère engendre une modification du réseau macromoléculaire, d'abord par des pontages de chaînes en surface qui se traduisent par un durcissement du mélange, puis par des coupures de chaînes qui provoquent l'apparition de craquelures. L'ozonisation ne se fait qu'en surface sur une couche superficielle et se traduit par l'apparition de fissures. Le vieillissement physique est dû à la migration d'adjuvants ou l'absorption de solvants. Dans la plupart des cas on a une combinaison de plusieurs facteurs, donc également des couplages qui engendrent des formes de vieillissement complexes.

*Dans notre étude, on cherche à s'abstraire du vieillissement. Ainsi, l'ensemble des mélanges sont formulés avec des anti-oxydants (cf paragraphe 1.2.1.1.), les essais sont réalisés à température ambiante et la fréquence de sollicitation est ajustée en fonction du niveau de chargement de façon à limiter l'auto-échauffement (cf paragraphe 1.2.3.3.). De plus, les éprouvettes sont stockées au froid pour ne pas dégrader les matériaux dans le temps.*

### 1.2.2.5 Possibilités de modélisation

Le dimensionnement des pièces en élastomère nécessite l'utilisation de simulations numériques. Il est donc essentiel de choisir un modèle de comportement approprié afin d'avoir de bonnes prédictions numériques. Pour cela, la théorie classiquement utilisée est celle de l'hyper-élasticité. Elle suppose l'existence d'une densité d'énergie de déformation, généralement notée  $W$ , dont les contraintes dérivent. Il existe deux grandes approches de modélisation du comportement des élastomères : l'approche physique et l'approche phénoménologique.

## a Modèles phénoménologiques

Les modèles phénoménologiques cherchent à relier le potentiel hyperélastique (ou l'énergie de déformation) par un développement mathématique, sans interprétation physique. Quelques exemples des modèles phénoménologiques les plus courants sont fournis ci-après :

- le modèle de Mooney, (Mooney, 1940)

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$$

où  $I_1$  et  $I_2$  sont les deux premiers invariants du tenseur des déformations de Cauchy Green droit (ou gauche), et  $C_1$  et  $C_2$  sont deux paramètres matériaux. Il est très largement utilisé pour des déformations modérées (inférieures à 150%).

- le modèle de Rivlin généralisé est une extension du précédent, (Rivlin, 1948)

$$W = \sum_{i=0, j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i(I_2 - 3)^j$$

où  $C_{ij}$  sont les paramètres matériaux et  $C_{00} = 0$ . Cette série est habituellement tronquée au deuxième ou troisième terme et utilisée pour les grandes déformations.

- le modèle d'Ogden, (Ogden, 1972)

$$W = \sum_{n=1}^N \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3)$$

où  $(\lambda_i)_{i=1,3}$  sont les valeurs propres du tenseur des déformations de Cauchy Green droit (ou gauche), et les paramètres matériaux  $(\mu_n, \alpha_n)_{n=1,N}$  sont tels que  $\mu_n \alpha_n > 0$ . La forme la plus courante considère  $N = 3$  et compte donc 6 paramètres matériaux.

- le modèle de Gent, (Gent, 1996)

$$W = -\frac{E}{6}(I_m - 3) \ln \left[ 1 - \frac{I_1 - 3}{I_m - 3} \right]$$

où  $E$  et  $I_m$  sont deux paramètres matériaux. Les chaînes ne pouvant pas être infiniment extensibles,  $I_1$  admet une valeur maximale, notée  $I_m$ .

## b Modèles physiques

Les modèles physiques sont basés sur la statistique des chaînes et cherchent à caractériser le comportement macroscopique à partir du comportement d'une chaîne de polymère (ou d'un réseau de chaînes). Quelques exemples des modèles physiques les plus courants sont fournis ci-après :

- le modèle de Treloar ou modèle Neo-Hookéen, (Treloar, 1943)

$$W = \frac{1}{2}nkT(I_1 - 3)$$

où  $n$  est la densité de chaînes par unité de volume,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue. C'est le modèle physique le plus simple. Il correspond au modèle de Mooney-Rivlin avec un seul paramètre, mais il est issu de la statistique des chaînes. Il permet de modéliser le comportement des élastomères seulement pour les déformations inférieures à 50%.

- le modèle d'Arruda Boyce ou modèle des 8-chaînes (Arruda et Boyce, 1993)

$$W = nkT\sqrt{N} \left[ \beta\lambda_{ch} - \sqrt{N} \ln \left( \frac{\sinh\beta}{\beta} \right) \right]$$

où  $N$  est le nombre de chaînes réticulées du réseau,  $\lambda_{ch} = \sqrt{\frac{I_1}{3}}$  et  $\beta = L^{-1}\left(\frac{\lambda_{ch}}{\sqrt{N}}\right)$ .

- le modèle d'Edwards Vilgis ou modèle du tube (Edwards et Vilgis, 1986)

$$W = \frac{N_c^*}{2} \left[ \frac{(1 - \alpha^2) I_1}{1 - \alpha^2 I_1} + \ln(1 - \alpha^2 I_1) \right] + \frac{N_s^*}{2} \left[ \frac{(1 - \alpha^2)(1 - \eta)}{1 - \alpha^2 I_1} \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i^2}{1 + \eta\lambda_i^2} \right] \quad (1.1)$$

où  $N_c^*$  est lié à la densité de nœuds de réticulation,  $N_s^*$  à la densité de nœuds d'enchevêtrement,  $\alpha$  à l'extensibilité des chaînes, et  $\eta$  à la résistance au glissement des enchevêtrements. Kaliske et Heinrich [Kaliske, 1999] ont proposé un modèle similaire avec une forme mathématique légèrement simplifiée.

- les modèles micromécaniques

On peut citer par exemple le modèle des microsphères développé par Miehe *et al.* (2004), celui proposé par Omnès *et al.* (2008) qui tient compte de la gomme occluse, de la gomme liée et du réseau percolant, ou encore celui de Klüppel et Schramm (2000) qui permet de modéliser l'hyperélasticité et l'adoucissement des contraintes en combinant un modèle type tube et un modèle d'endommagement.

Les autres aspects du comportement des élastomères tels que l'effet Mullins (Merckel *et al.*, 2013) ou la boucle d'hystérèse (Bergström et Boyce, 1998), (Le Chenadec *et al.*, 2009) peuvent également être modélisés.

*Dans notre étude, un modèle de comportement hyperélastique de Mooney Rivlin est identifié pour chaque matériau par TBVC. Parallèlement, un modèle micromécanique a été développé par Philippe Pilvin à l'UBS à Lorient sur la base des travaux de B. Omnès (Omnès et al., 2008) (cf perspectives).*

### 1.2.3 Fatigue

L'objectif de cette section est d'abord de dégager les résultats connus et les principaux axes d'études actuels portant sur la fatigue des élastomères, puis d'identifier les facteurs influents et les difficultés liées à l'étude. On propose de commencer cet état de l'art par un historique (non exhaustif). On rappelle dans un second temps les différents critères de fin de vie et grandeurs prédictives couramment utilisés et dans un troisième temps les facteurs influents.

Remarque : un état de l'art sur les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures de fatigue est proposé au Chapitre 3 et une section plus spécifique sur la détermination rapide des propriétés en fatigue grâce à des mesures thermiques est traitée au Chapitre 5.

#### 1.2.3.1 Historique

La notion de "fatigue des métaux" est employée pour la première fois par Poncelet vers 1839, et les premiers travaux de recherche dans ce domaine sont réalisés par Rankine en 1843 (Rankine, 1843). Wöhler étudie de façon approfondie la fatigue des matériaux métalliques, essentiellement pour des applications ferroviaires. Il introduit les notions de "limite d'endurance" et de "nombre de cycles à rupture" comme caractéristiques principales des propriétés en fatigue d'un métal (Wöhler, 1867). Les premières études approfondies sur la fatigue des matériaux élastomères apparaissent bien plus tard dans les années 1940 avec les travaux de (Cadwell *et al.*, 1940). Comme pour les matériaux métalliques, on distingue deux grandes approches : l'approche en propagation et celle en amorçage. L'approche en propagation vise à prédire la cinétique de propagation d'une fissure dans le cas d'une éprouvette préalablement entaillée, contrairement à l'approche en amorçage qui vise à déterminer le nombre de cycles nécessaires à l'apparition d'une fissure dite macroscopique ou critique, en supposant l'éprouvette initialement vierge de tout défaut.

##### a Les années 1940

En 1940, Cadwell *et al.* (1940) sont les premiers auteurs à étudier la fatigue des élastomères de manière approfondie. L'objectif est de montrer l'influence du chargement sur la durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel chargé au noir de carbone. Plus précisément, l'évolution de la durée de vie en fatigue :

- à amplitude de déformation constante pour différentes valeurs de déformation minimum ;
- à déformation minimum constante, pour différentes amplitudes de déformation.

Pour cela ils utilisent des éprouvettes cylindriques pour les essais de fatigue uniaxiale et des éprouvettes double cisaillement pour les essais de fatigue multiaxiale proportionnelle (Figure 1.20). Notons qu'ils ajustent la fréquence de sollicitation

afin d'éviter l'auto-échauffement et qu'ils étudient l'influence de la température dans un second temps. Une partie des résultats obtenus sont présentés en Figure 1.21. Le critère de fin de vie utilisé est la rupture totale de l'éprouvette mais les mêmes tendances sont observées avec un critère basé sur l'apparition d'une fissure de taille critique.

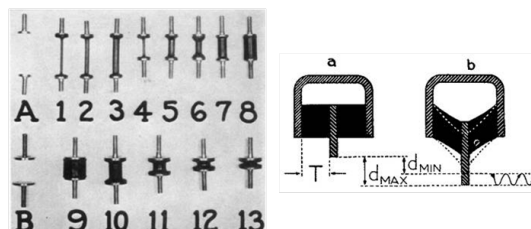


Figure 1.20 – Epreuves utilisées Cadwell *et al.* (1940).

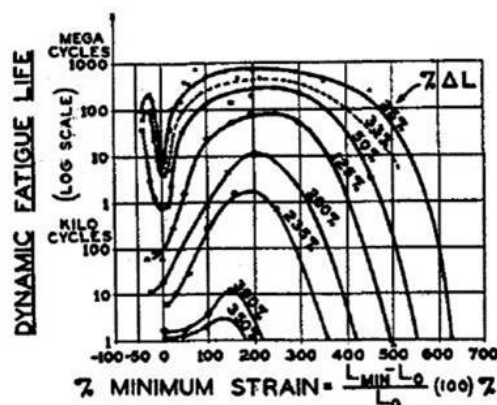


Figure 1.21 – Résultats obtenus par Cadwell *et al.* (1940).

Les principales conclusions sont :

- quelle que soit l'amplitude de déformation, le minimum de durée de vie en fatigue est obtenu pour un chargement en traction répétée ( $R = 0$ ), mettant en évidence le phénomène de renforcement : une éprouvette sollicitée en traction répétée a donc une durée de vie plus importante ;
- pour une déformation minimale donnée, la durée de vie en fatigue diminue quand l'amplitude de déformation augmente ;
- le phénomène de renforcement est également observé dans le cas d'un chargement multiaxial ;
- pour un chargement en déformation donné, plus la dureté du caoutchouc augmente, plus sa durée de vie en fatigue diminue ;
- la température a un effet non négligeable sur la durée de vie en fatigue, probablement dû au vieillissement thermique.

En 1943, les essais de (Fielding, 1943) montrent qu'un élastomère chargé non cristallisable ne présente pas d'augmentation de sa durée vie en traction-traction.

b Les années 1950

En 1953, Rivlin et Thomas (1953) travaillent sur l'approche en propagation. Ils étendent la notion de taux de restitution d'énergie proposée par Griffith (1920) pour les métaux, en introduisant l'énergie de déchirement  $T_d$  d'un élastomère définie par :

$$T_d = -\frac{dU}{dA}$$

où  $dU$  est l'énergie nécessaire pour créer une nouvelle surface d'aire  $dA$  dans le matériau. Ils montrent que la fissure ne se propage qu'à partir d'une certaine valeur critique,  $T_c$ , caractéristique intrinsèque du matériau, (indépendante du chargement et de la géométrie de l'éprouvette). Puis en 1958, Thomas (1958) étend ce concept en considérant que la propagation de la fissure  $da$  au cours d'un cycle de chargement de fatigue dépend du maximum d'énergie de déchirement atteint au cours de ce cycle.

c Les années 1960

En 1964 Beatty (1964) introduit l'éprouvette diablo (Figure 1.22) qui a l'avantage de concentrer l'endommagement.

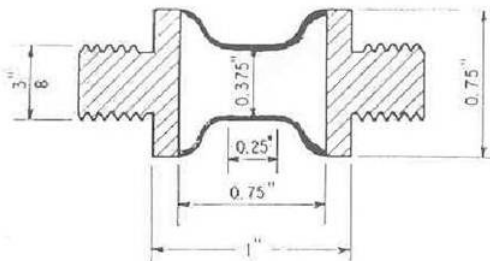


Figure 1.22 – Epreuve diablo introduite par Beatty (1964).

En 1965 Lake et Lindley (1965) étudient les propriétés en fissuration d'élastomères naturels et synthétiques et mettent en évidence quatre régimes de propagation (Figure 1.23) :

- régime 1 : l'énergie de déchirement est inférieure à une valeur seuil  $T_d^0$ , il n'y a pas de propagation mécanique de la fissure. Seule une attaque chimique peut la faire propager (ozone par exemple) ;



- régime 2 : l'énergie de déchirement est supérieure à la valeur seuil  $T_d^0$ , la vitesse de propagation augmente linéairement avec l'énergie de déchirement ;
- régime 3 : la vitesse de propagation dépend de l'énergie de déchirement sous la forme d'une loi puissance (loi de Paris) dont les coefficients sont des caractéristiques du matériau ;
- régime 4 : l'énergie de déchirement est supérieure à une valeur critique, la propagation est instable.

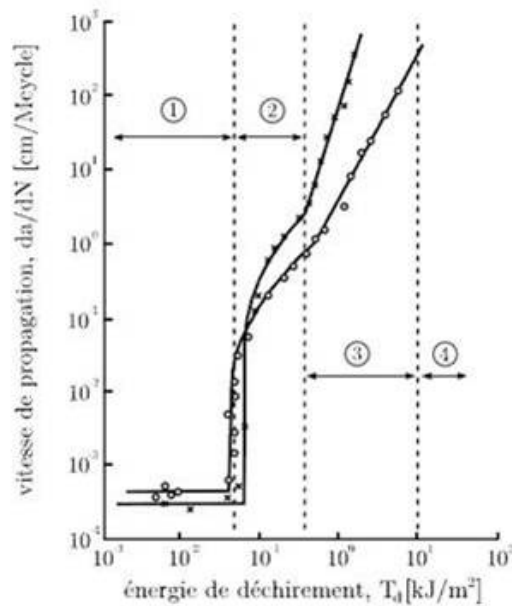


Figure 1.23 – Régimes de propagation (Lake et Lindley, 1965).

#### d Les années 1970

En 1977, Roberts et Benzies (1977) réalisent des essais de traction uniaxiale et équi-biaxiale sur des caoutchoucs naturels et des élastomères synthétiques (SBR) chargés ou non de noir de carbone. Les éprouvettes sont sous forme de plaques fines ou de lanières. Ils montrent que :

- pour une élongation donnée, la durée de vie est plus importante en traction uniaxiale qu'en traction équi-biaxiale ;
- pour une densité d'énergie de déformation donnée, la durée de vie est plus importante en traction équi-biaxiale qu'en traction uniaxiale.

#### e Les années 1980

En 1982, Lindley et Stevenson (1982) étudient les propriétés en fatigue en compression macroscopique du caoutchouc naturel et montrent que les fissures amorcent aux points de concentration de contraintes maximales, correspondant à des zones de traction locales. Ils montrent également que le taux de restitution d'énergie ne dépend pas de la longueur de la fissure.

#### f Les années 1990

Le calcul numérique permet de nouvelles approches, notamment avec des grandeurs locales. Ainsi, en travaillant avec des éprouvettes diabolo, Lu (1991) étudie l'influence de la température dans le cas d'élastomères cristallisables et Xie (1992) étudie l'influence de l'environnement à température ambiante. En 1998, avec la même géométrie d'éprouvette, Bathias *et al.* (1998) étudient plus précisément l'influence de la cristallisation sous contrainte sur la durée de vie en fatigue. En utilisant une éprouvette diabolo présentant une partie centrale cylindrique, André *et al.* (1999) cherche à construire un diagramme de Haigh et propose un modèle de prédiction de la durée de vie en fatigue uniaxiale. En parallèle, de nombreux auteurs ont travaillé sur la propagation de fissure ((Bathias *et al.*, 1998) par exemple).

#### g Les années 2000

A partir des années 2000, les études sur la fatigue des élastomères sont de plus en plus nombreuses. On peut distinguer les approches plutôt macroscopiques des approches microscopiques.

- D'un point de vue macroscopique, de nombreux travaux portent sur l'influence de la multiaxialité et la mise en place de critères de prédiction de la durée de vie. Ainsi Saintier (2001) développe un modèle de prévision de la durée de vie, identifié sur des essais uniaxiaux puis appliqué à des essais multiaxiaux, capable de localiser l'amorçage ainsi que de prédire la durée de vie et l'orientation des fissures. Deux nouvelles grandeurs prédictives de la durée de vie sont introduites ; *la densité d'énergie de fissuration* par Mars (2001), premier critère en plan critique et capable d'unifier les résultats de fatigue multiaxiale, et *la contrainte configurationnelle* par Andriyana (2006), supposant la présence de défauts microscopiques et permettant de prédire des zones d'apparition préférentielle de fissures macroscopiques. Citons également les travaux de Robisson (2000) et Abraham *et al.* (2005) qui s'intéressent plus particulièrement aux élastomères non cristallisables et leur capacité à présenter un renforcement.
- D'un point de vue plus microscopique, les mécanismes d'endommagement sont de plus en plus étudiés, mettant en évidence les phénomènes de cavitation et de décohésion (Saintier, 2001), (Legorju Jago et Bathias, 2002), (Mars et Fatemi, 2003), (Le Cam, 2005), (Bennani, 2006). Cet aspect sera détaillé au Chapitre 3. Parallèlement, des recherches sont menées sur la capacité du caoutchouc naturel à cristalliser sous déformation (ou sous contrainte) (Toki *et al.*, 2000), (Chenal

*et al.*, 2007) et (Chenal *et al.*, 2007).

#### h Les années 2010

Ces dernières années, trois thèmes d'étude sur la fatigue des élastomères semblent se dégager :

- a) les aspects énergétiques. Le Saux *et al.* (2010b) mettent en place un critère énergétique basé sur des mesures thermiques et une caractérisation de l'endommagement par tomographie, qui permet de reconstruire la courbe de Wöhler déterministe avec une estimation de la dispersion (cf Chapitre 5). D'autres auteurs montrent également que les critères énergétiques améliorent les prédictions de la durée de vie, notamment en fatigue multiaxiale (Poisson, 2012) (Ayoub *et al.*, 2014) ;
- b) la description fine des mécanismes d'endommagement, entre autre grâce à la tomographie aux rayons X (Legorju Jago, 2007) (Legorju Jago, 2012), (Le Saux *et al.*, 2010a), (Marco *et al.*, 2010) (cf Chapitre 3) ;
- c) la cristallisation sous sollicitation mécanique uniaxiale et biaxiale (Beurrot, 2012), (Candau *et al.*, 2012).

#### 1.2.3.2 Critère de fin de vie et grandeurs prédictives

La caractérisation en fatigue conduit habituellement à la construction d'une courbe d'endurance qui relie une grandeur prédictive à la durée de vie (associée aux nombre de cycles). Cela nécessite donc de définir un critère de fin de vie et de choisir une grandeur prédictive pertinente.

Définir un critère de fin de vie est fondamental dans le cadre du dimensionnement en fatigue puisqu'il détermine l'instant à partir duquel on considère que la pièce étudiée perd sa fonctionnalité. Dans le cas des matériaux élastomères, leur faible raideur oblige à travailler avec des éprouvettes massives, ce critère peut alors être défini de plusieurs manières. Il existe trois grands types de critères de fin de vie :

- la rupture de la pièce : c'est le plus naturel et le premier à être utilisé (Cadwell *et al.*, 1940). Il est très facile à mettre en œuvre mais n'est pas toujours pertinent vis-à-vis des applications industrielles. Il peut être utilisé lorsque la phase de propagation de la fissure est négligeable devant la phase d'amorçage, mais de façon générale, il n'est presque plus employé ;
- la détection optique d'une fissure : ce critère nécessite l'apparition d'une fissure en surface et la définition d'une taille critique de cette fissure. Il repose sur l'hypothèse que la phase d'amorçage s'arrête quand la fissure atteint la taille critique. Evidemment la taille critique de la fissure dépend de la géométrie de l'éprouvette, il est donc difficile de justifier de manière objective la valeur choisie. Dans la littérature les valeurs sont comprises entre 1mm et 3mm ;

- l'évolution d'une grandeur critique macroscopique : ce critère est généralement basé sur le suivi de l'effort maximal, Figure 1.24 (essais pilotés en déplacement). En effet, au cours de sollicitations cycliques, on constate tout d'abord une chute de l'effort maximal (1) due à la phase d'accommodation, puis un palier (stabilisé) (2), et enfin une chute brutale jusqu'à rupture (3). L'avantage est qu'il est applicable que la fissure amorce en surface ou dans le volume. Il est souvent défini par une chute de l'effort maximal par rapport à sa valeur stabilisée (ou initiale) (Lu, 1991), (Mars, 2001), (Li *et al.*, 2009). Par ailleurs, Ostoja Kuczynski *et al.* (2003) définissent la fin de vie par une vitesse d'évolution significative de la raideur de l'éprouvette, qui correspondrait à l'apparition d'une fissure comprise entre 1 et 2mm.

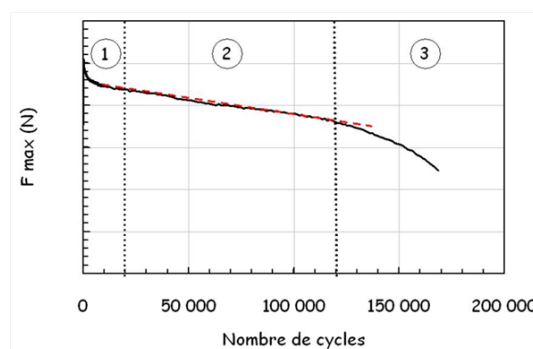


Figure 1.24 – Evolution de l'effort au cours d'un essai de fatigue.

Dans le cas des matériaux métalliques, la grandeur prédictive couramment utilisée est l'amplitude des contraintes, et la courbe d'endurance associée est appelée diagramme de Wöhler. Pour les matériaux élastomères, le choix d'une grandeur prédictive est plus délicat. Plusieurs grandeurs sont recensées dans la littérature, le Tableau 1.7 rassemble les plus communes.

*Les courbes d'endurance obtenues par TBVC sont tracées dans un diagramme "Nombre de cycles-Déformation principale maximale". Le critère de fin de vie utilisé est celui proposé par Ostoja Kuczynski et al. (2003).*

### 1.2.3.3 Facteurs influents

De nombreux facteurs conditionnent le dimensionnement en fatigue des pièces en élastomère. On peut les classer en quatre grandes catégories : le chargement mécanique, l'environnement, le procédé de fabrication et le comportement thermo-mécanique (Mars et Fatemi, 2004).

#### a Le chargement mécanique

Grandeurs	Références
Elongation	<u>maximale</u> : (Roberts et Benzies, 1977), (Cantournet, 2002)
Déformation	<u>maximale</u> : (Cadwell <i>et al.</i> , 1940), (Roberts et Benzies, 1977), (Lu, 1991), (Xie, 1992)
Contrainte	<u>maximale</u> : (Lu, 1991), (Saintier, 2001), (Abraham <i>et al.</i> , 2005) <u>amplitude</u> : (Bathias <i>et al.</i> , 1998) <u>moyenne</u> : (Bathias <i>et al.</i> , 1998), (André <i>et al.</i> , 1999) <u>configurationnelle</u> : (Andriyana, 2006)
Energie	<u>densité d'énergie de déformation</u> : (Beatty, 1964), (Roberts et Benzies, 1977) <u>densité d'énergie de fissuration</u> : (Mars, 2001) <u>dissipée par cycle</u> : (Lu, 1991), (Xie, 1992); (Le Saux <i>et al.</i> , 2010b), (Poisson, 2012)

Tableau 1.7 – Grandeurs prédictives utilisées dans la littérature.

Les conditions de chargement mécanique en fatigue se définissent par un chargement minimal et maximal, donc une amplitude de chargement, un chargement moyen et un rapport de charge, des axes de sollicitation, la forme du signal imposé et sa fréquence. Et chacun de ces paramètres a une influence sur les propriétés en fatigue des élastomères.

L'influence du chargement, (déformation minimale, rapport de charge et amplitude de déformation) est étudiée dès les premiers travaux menés Cadwell *et al.* (1940). Pour une déformation minimale donnée, ou à rapport de charge nul, la durée de vie en fatigue diminue quand l'amplitude de déformation augmente. A rapport de charge nul, la grandeur la plus pertinente semble être le chargement maximal, car il est défini pour un instant précis qui correspond à une configuration mécanique donnée. Cela permet en plus de déterminer s'il y a cristallisation ou non. L'influence du chargement minimal dépend fortement de la nature de l'élastomère et du type de charge. Pour les élastomères qui cristallisent sous déformation, l'augmentation

du chargement minimal a un effet bénéfique sur la durée de vie en fatigue (Cadwell *et al.*, 1940). C'est le contraire pour les élastomères qui ne cristallisent pas (Fielding, 1943). L'influence du rapport de charge a également été étudiée pour les propriétés en fissuration, (Lindley, 1973), (Bathias et Bailon, 1997), (Busfield *et al.*, 1999). Ces études montrent que, pour les élastomères qui cristallisent, un chargement à rapport de charge positif entraîne une chute significative de la vitesse de propagation d'une fissure (Bathias et Bailon, 1997), et des bifurcations de fissures (Busfield *et al.*, 1999), (Saintier, 2001).

Les effets de la multiaxialité sont également testés dès les années 1940 par Cadwell *et al.* (1940) qui réalisent des essais en traction uniaxiale et en cisaillement. Plus tard, Roberts et Benzies (1977) étudient les différences de durée de vie en traction uniaxiale et équibiaxiale, et montrent que les résultats dépendent de la grandeur choisie pour les représenter. L'influence sur la propagation de fissure a aussi été étudiée, pour des chargements en torsion (ou traction-torsion) (De et Gent, 1998), combinant compression et cisaillement (Stevenson, 1986) ou en mode mixte (I + II) (Busfield *et al.*, 1999). Notons que la géométrie de l'éprouvette (principalement son épaisseur) peut également avoir une influence (Young, 1985).

L'influence de la fréquence dépend de l'élastomère. En effet, pour des conditions isothermes, la fréquence a peu d'effet pour les élastomères qui cristallisent alors qu'elle a un effet non négligeable sur les élastomères amorphes, attribué à la viscoélasticité (Lindley, 1974), (Lake et Lindley, 1964). A des niveaux de chargement importants, une fréquence élevée peut entraîner une augmentation de température qui dégrade les propriétés en fatigue de l'élastomère (Beatty, 1964). De plus, la vitesse de propagation d'une fissure peut également dépendre de la vitesse de sollicitation, surtout pour les élastomères qui cristallisent (Young, 1985). Enfin, la forme du signal peut également avoir un effet sur le comportement en fatigue (Roland et Sobrieski, 1989).

Enfin, notons qu'il est crucial de mentionner comment sont pilotés les essais (en déplacement ou en force). En effet, si les essais sont pilotés en déplacement, minimiser la rigidité de l'élastomère minimisera le taux de restitution d'énergie et donc maximisera la durée de vie. Ce sera le contraire si les essais sont pilotés en force.

*On cherche ici à limiter les effets dus au chargement mécanique. Ainsi, l'ensemble des essais de fatigue sont des essais de traction uniaxiale à rapport de charge nul et pilotés en déplacement. Ils sont réalisés sur une même géométrie d'éprouvette diabolo (décrite dans la partie 1.3.) et la fréquence de sollicitation est ajustée en fonction de l'amplitude de déplacement de façon à limiter l'auto-échauffement. Cet aspect est davantage détaillé au Chapitre 2.*

## b L'environnement

Les conditions environnementales ont des effets majeurs sur les propriétés en fatigue des élastomères. Les deux facteurs principaux sont la température et l'oxygène. En effet, une élévation de température réduit la durée de vie en fatigue et son effet est plus marqué pour les élastomères non cristallisables (Young et Danik, 1994), (Bathias *et al.*, 1998). De plus, des transformations chimiques peuvent avoir lieu (vieillessement ou sur-vulcanisation par exemple), et dégrader les propriétés en fatigue. L'oxygène influence les propriétés en fatigue des élastomères, d'une part, parce qu'il diminue le seuil en dessous duquel il n'y a pas de propagation mécanique d'une fissure, et d'autre part parce qu'il engendre des transformations chimiques du réseau macromoléculaire. Ces transformations irréversibles, appelées vieillissement oxydatif, affectent les propriétés mécaniques et les propriétés en fatigue. Ainsi, à taux de restitution d'énergie donné, la présence d'oxygène augmente la vitesse de propagation d'une fissure (Bathias *et al.*, 1998). L'importance de l'effet dépend de la nature de l'élastomère : l'oxygène a un effet quatre fois plus important sur les vitesses de propagation de fissures dans le SBR ou le BR que dans le NR (Gent et Hindi, 1990). De plus, le vieillissement induit des gradients de propriétés cœur peau notamment qui ajoute une difficulté supplémentaire pour l'analyse et la prise en compte de ces hétérogénéités. Les effets du vieillissement thermique et oxydatif peuvent être atténués en jouant sur la formulation du matériau.

*On cherche ici à s'abstraire de l'influence de l'environnement. Les essais sont réalisés sous air et à température ambiante. On ajuste donc la fréquence pour éviter tout couplage à la température, et on limite les effets de l'oxygène grâce à des antioxydants. De plus les éprouvettes sont stockées au congélateur.*

### c Le procédé de fabrication

Les différentes étapes du procédé de fabrication (la formulation, le mélangeage, l'injection et la cuisson) influencent le comportement mécanique et donc les propriétés en fatigue du mélange final. Du point de vue de la formulation, la nature de la gomme, le type et taux de charges, les antioxydants et le système de vulcanisation ont un rôle majeur. Comme on vient de le voir, la capacité de l'élastomère à cristalliser a un effet bénéfique sur les propriétés en fatigue. L'effet des charges renforçantes sur les propriétés en fatigue peut être attribué principalement à l'augmentation de la rigidité et de l'hystérèse, et la formation d'agglomérats qui représentent des sites d'amorçage de fissures privilégiés (Mars et Fatemi, 2004). Auer *et al.* (1958) montrent que, pour un taux de restitution d'énergie donné, il existe un taux de noir de carbone optimal pour lequel la vitesse de propagation est minimale et la durée de vie en fatigue maximale. En dessous de ce taux optimal, une augmentation de la part de noir de carbone améliore la durée de vie, au dessus de ce taux, une augmentation de la part de noir de carbone réduit la durée de vie (Auer *et al.*, 1958). Concernant le type de noir de carbone, à densité d'énergie de déformation donnée, un noir grossier de haute structure confère de meilleures

propriétés en fatigue qu'un noir fin ou de basse structure (Dizon *et al.*, 1974). Ajouter des agents de protection type antioxydants permet de limiter les effets nocifs de l'oxygène en réduisant les vitesses de propagation de fissures. Le système de vulcanisation a également un effet sur les propriétés en fatigue, essentiellement de par la nature des ponts formés, les ponts polysulfures sont à privilégier par rapport aux ponts monosulfures ou un système de réticulation au peroxyde (Auer *et al.*, 1958), (IFOCA, 2013). Du point de vue de la mise en œuvre, l'étape de mélangeage est essentielle puisqu'elle conditionne la présence d'agglomérats (Dizon *et al.*, 1974).

*Afin de pouvoir négliger l'influence des procédures de mélangeage et de cuisson, ces dernières ont été optimisées vis-à-vis de propriétés industrielles standard (cf Chapitre 2). Pour limiter les effets de l'environnement, tous les matériaux contiennent des antioxydants et les éprouvettes sont stockées au congélateur. Nous étudierons donc l'influence de la gomme, du taux et du type de charge.*

#### d Le comportement thermomécanique

Les propriétés en fatigue des élastomères dépendent de leur comportement thermomécanique. La raideur globale (ou la dureté) est l'une des caractéristiques importantes ainsi que l'ensemble des mécanismes associés à la boucle d'hystérèse. En effet, plusieurs chercheurs ont observé des relations entre l'hystérèse et les propriétés en fatigue (Payne et Whittaker, 1972), (Hamed, 1999), (Le Saux *et al.*, 2010b) et (Le Saux, 2010). Parmi ces mécanismes thermomécaniques, on retrouve notamment la viscosité et la cristallisation sous sollicitation mécanique (cf paragraphes précédents).

*Parmi les matériaux étudiés, certains cristallisent sous sollicitation mécanique (les matériaux à base de NR) d'autres pas (ceux à base de SBR). Et pour les NR à différents types de noir de carbone, la part de charges est éventuellement ajustée de façon à avoir des duretés comparables.*



## 1.3 Démarche

Cette étude bibliographique a montré la complexité de la caractérisation des propriétés en fatigue des élastomères de par les nombreux facteurs à prendre en compte. Ces facteurs peuvent être divisés en quatre catégories : le chargement mécanique, l'environnement, le procédé de fabrication et le comportement thermomécanique. Ces travaux sont ciblés sur l'influence de la formulation. Ainsi, les choix suivants ont été faits de façon à limiter l'influence des autres facteurs :

- le chargement mécanique : les caractérisations en fatigue sont limitées à des essais de traction uniaxiale réalisés sur une même géométrie d'éprouvette (AE2), pilotés en déplacement, à rapport de charge nul et dont la fréquence est ajustée si nécessaire afin de limiter l'auto-échauffement. Seul le chargement maximal change ;
- l'environnement : les essais sont réalisés en milieu ambiant, les effets de l'oxygène sont limités par les antioxydants, et ceux de la température sont également limités en ajustant la fréquence de sollicitation. De plus, les éprouvettes sont stockées au congélateur entre leur fabrication et les essais. Ainsi, tous les effets de l'environnement sont négligés ;
- le procédé de fabrication : les différentes formulations étudiées présentent le même système de réticulation et les mêmes agents de protection. Les procédures de mélangeage et de cuisson sont optimisées vis-à-vis de propriétés industrielles standard. La nature de la gomme (NR ou SBR) est étudiée pour un même type de noir de carbone (N550) à différents taux (0, 20, 43 et 58phr), et le type de noir de carbone est étudié pour des mélanges NR chargés à 43phr ;
- le comportement thermomécanique : la caractérisation des phénomènes dissipatifs est au cœur de ses travaux. De plus, un modèle micromécanique dissipatif (non présenté dans ce manuscrit) est en cours de développement au LIMATB.

La Figure 1.25 a pour but de résumer les paramètres influents et les choix faits permettant de maîtriser (ou au moins de limiter) des effets des autres facteurs.

En dehors les nombreux facteurs à prendre en compte, les essais de caractérisation en fatigue sont longs. L'objectif, à plus long terme, serait donc de mettre en place un critère de fatigue permettant de prendre en compte tous ces facteurs. Il en résulte deux principales problématiques : comprendre les mécanismes et scénarios d'endommagement et caractériser rapidement les propriétés en fatigue. Afin de répondre aux objectifs, il est nécessaire, dans un premier temps, de faire un état des lieux des moyens utiles à disposition et de définir les matériaux étudiés. C'est l'objet du Chapitre 2. Au Chapitre 3, nous chercherons à décrire les scénarios et mécanismes d'endommagement pour les différentes formulations étudiées. Puis, au Chapitre 4, par des mesures thermomécaniques à l'échelle microscopique, nous tenterons de comprendre quels sont les phénomènes dissipatifs associés à l'amorçage de fissure de fatigue. Enfin, au Chapitre 5, nous proposerons un critère énergétique permettant une caractérisation rapide des propriétés en fatigue.

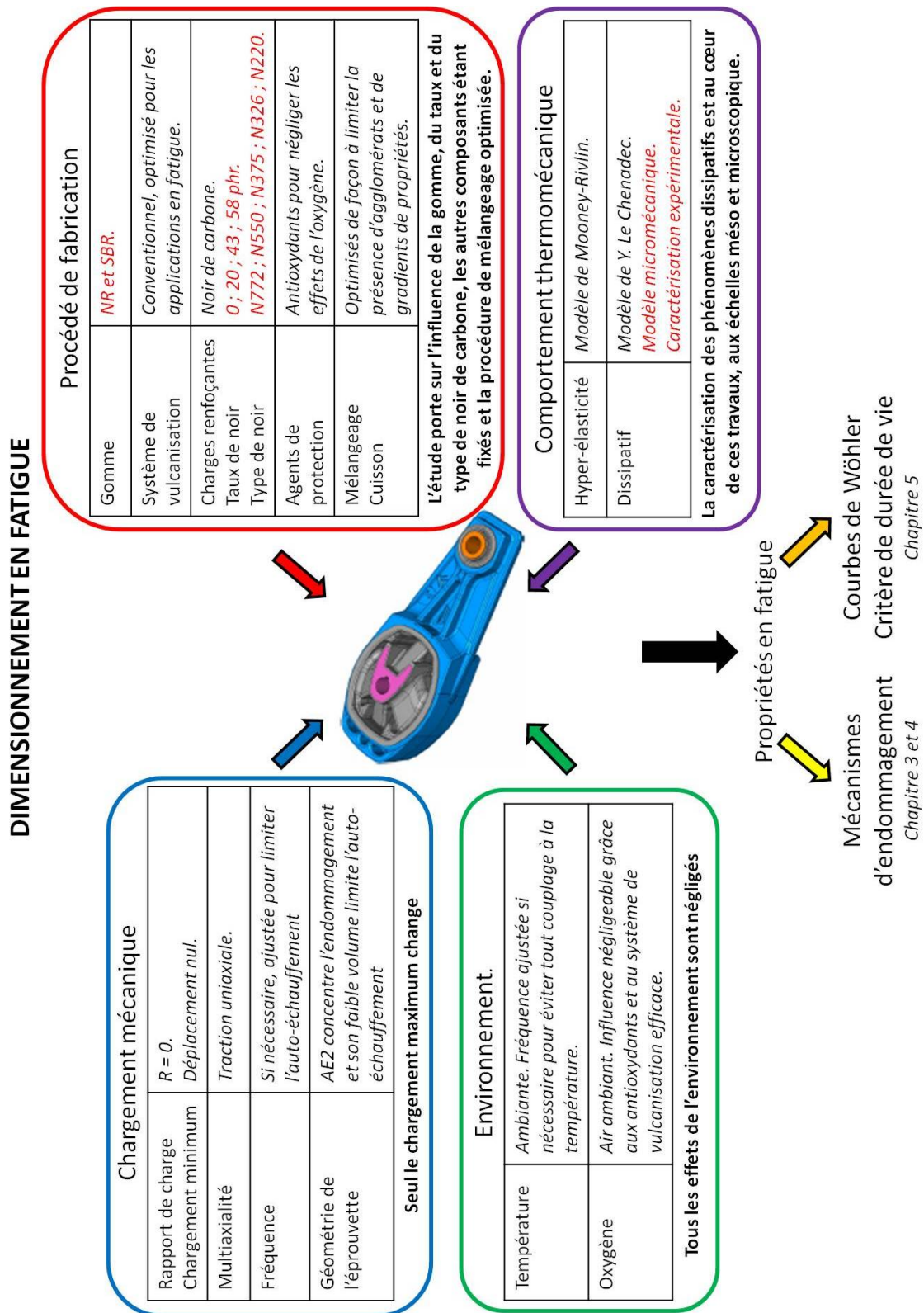


Figure 1.25 – Schéma global de la démarche de dimensionnement en fatigue et des choix retenus pour l'étude.



---

## Techniques expérimentales – Matériaux – Procédés

*Ce Chapitre vise à recenser les données d'entrée de ce travail, c'est-à-dire les moyens à disposition et les matériaux choisis. La première partie décrit les techniques expérimentales utilisées et disponibles chez les différents partenaires du projet PROFEM. La seconde partie présente les formulations des matériaux ainsi que les procédures de mélangeage et de cuisson retenues. Le choix des matériaux et l'optimisation des procédures de mise en œuvre ont été réalisés en amont par l'ensemble des partenaires, avant le début de la thèse. La troisième partie est une synthèse de la caractérisation industrielle des matériaux. Elle comprend une caractérisation des propriétés mécaniques et physiques, des propriétés de dispersion des additifs et des propriétés en fatigue. Ces dernières caractérisations ont été réalisées par le LRCCP et TBVC. La connaissance de ces données permettra finalement de dégager les axes d'étude des trois chapitres suivants.*

## 2.1 Techniques expérimentales

L'objectif de cette partie est de décrire les différentes techniques expérimentales utilisées en rappelant brièvement leur principe de fonctionnement et en précisant les caractéristiques des appareils utilisés dans ces travaux. Les deux premières sections décrivent deux moyens d'observation complémentaires : le microscope électronique à balayage et le micro-tomographe aux rayons X. La troisième section est dédiée au Dispergrader, un outil permettant de donner l'état de dispersion d'un élastomère. La quatrième section présente la caméra infrarouge, les différents objectifs et la calibration utilisés. La dernière section décrit succinctement les essais de caractérisation mécanique et en fatigue réalisés systématiquement sur l'ensemble des matériaux.

### 2.1.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de visualiser en haute résolution la surface d'un échantillon. Développée depuis les années 1930, les premiers microscopes électroniques à balayage sont commercialisés dans les années 1960. La résolution de ces appareils n'a cessé d'augmenter et aujourd'hui elle se situe entre 0.4 et 20nm. Les principaux avantages de la microscopie électronique par rapport à la microscopie optique sont le gain de résolution et l'augmentation de la profondeur de champ. De plus il peut être combiné à une sonde EDS (Spectroscopie à Dispersion d'Énergie) qui permet d'identifier la nature chimique des éléments observés. Les principaux inconvénients sont l'endommagement (Rublon, 2014) que peut générer le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon et le fait que cette technique est limitée à l'observation d'échantillons conducteurs (dans le cas d'échantillons non conducteurs, une métallisation est généralement nécessaire).

#### a Principe de fonctionnement

Le fonctionnement repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Un canon à électrons dits primaires émet un faisceau d'électrons incidents d'énergie  $E_0$ . L'interaction entre ces électrons et la matière génère des électrons dits secondaires et rétrodiffusés, ainsi que des électrons Auger, des rayons X et de la chaleur (Figure 2.1). En effet, à chaque point d'impact de l'échantillon correspond un signal électrique qui dépend de la nature de l'échantillon et de la topographie au point d'impact. Un balayage de l'échantillon permet donc d'obtenir une cartographie de la zone étudiée.

La chambre du MEB est mise sous vide et généralement l'image est obtenue grâce aux électrons secondaires. Dans le cas de matériaux faiblement conducteurs, il est possible de travailler en vide partiel, l'image est alors obtenue avec les électrons rétrodiffusés.

#### b Caractéristiques du MEB utilisé

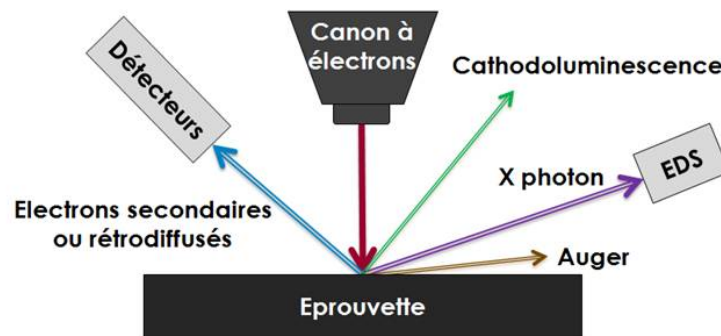


Figure 2.1 – Schéma de fonctionnement du MEB

L'ensemble des données ont été obtenues avec le MEB du GeM de L'Ecole Centrale de Nantes. C'est un modèle JEOL JSM-6060LA. Il est principalement composé :

- d'un canon à électrons primaires pour l'émission ;
- de lentilles condensatrices et d'un diaphragme pour éviter les électrons parasites ;
- d'un module de balayage pour assurer le déplacement du faisceau d'électrons ;
- de détecteurs (un pour chaque type d'électrons et un pour les rayons X) permettant d'observer des éléments complémentaires.

Le MEB est couplé à une sonde EDS (Figure 2.2).

### c La sonde EDS

Le MEB est couplé à une sonde EDS (de la marque SAMx), système de spectroscopie à dispersion d'énergie, permettant d'analyser les éléments chimiques présents. Ce type d'analyse repose sur le phénomène de transition électronique : un électron incident éjecte un électron des couches électroniques internes qui devient un électron secondaire ; un électron issu d'une des couches électroniques supérieures prend alors la place vacante. Cette transition électronique s'accompagne d'une émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'élément chimique. Il est important de noter que les éléments dits "lourds", dont les photons X ont une énergie plus importante, sont plus faciles à détecter que les éléments dits "légers". L'information peut être traitée de plusieurs manières :

- soit sous la forme d'un graphique (spectre) représentant en abscisse l'énergie des photons captés (en keV) et en ordonnée leur nombre (Figure 2.3 a)). Cette acquisition est très rapide et donne également accès à la composition en pourcentages atomiques et massiques, qui reste toutefois approximative ;
- soit sous forme de cartographies des éléments (Figure 2.3 b)). L'obtention de cette cartographie nécessite un balayage pouvant durer quelques heures.



Figure 2.2 – MEB JEOL et sonde EDS

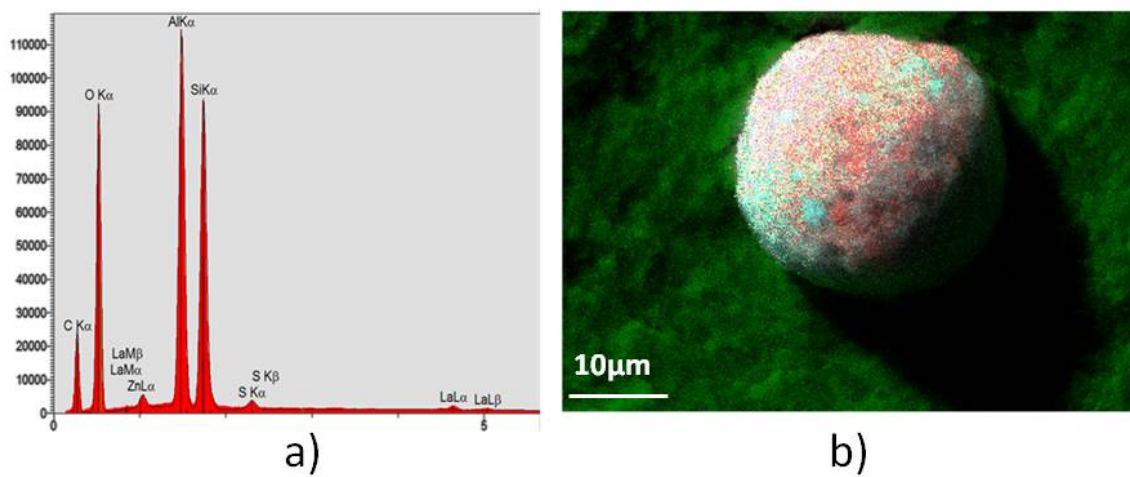


Figure 2.3 – a) Spectre et b) cartographie (où chaque couleur correspond à un élément chimique) obtenus après acquisition EDS

## 2.1.2 Micro-tomographie aux rayons X

La micro-tomographie aux rayons X est une technique non destructive permettant de visualiser un objet en trois dimensions. La reconstruction de la structure interne en 3D d'un objet se fait grâce à des séries de projections 2D. D'abord utilisée dans le domaine médical dès les années 1970, son utilisation dans le domaine industriel ne cesse de se développer depuis les années 1980. En science des matériaux, la micro-tomographie a permis une meilleure caractérisation de la microstructure en palliant au manque d'informations et aux artefacts potentiels obtenus avec des techniques d'observation en 2D.

Les principaux avantages de la tomographie par rapport à des techniques d'observations 2D telles que le MEB résident dans la possibilité de :

- quantifier la taille des objets internes (quelle que soit leur forme, même complexe) ;
- étudier la connectivité entre des phases ;
- détecter des hétérogénéités locales dans un grand volume ;
- éviter les artefacts dus à la découpe.

Les principaux inconvénients sont :

- la résolution (très inférieure à celle du MEB de l'ordre de quelques micromètres) ;
- la grande variété de dispositifs ;
- le durée d'acquisition et la taille des fichiers générés ;
- l'absence d'accès à la composition chimique (sonde EDS sur MEB) ;
- l'endommagement généré.

### a Principe de fonctionnement

Le fonctionnement repose sur le principe d'absorption des rayons X par la matière. La source émet un faisceau incident de rayons X sur un objet. En traversant la matière, ces rayons sont atténués selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

où  $I_0$  représente l'intensité du faisceau incident,  $I$  celle du faisceau émergent,  $\mu$  le coefficient d'absorption et  $x$  l'épaisseur de l'objet traversé. Le coefficient d'absorption  $\mu$  dépend du matériau et de la section traversée.

Le détecteur reçoit les rayons transmis et produit des projections 2D. Le contraste est obtenu grâce à la différence entre les coefficients d'absorption des matériaux traversés, donc plus les coefficients sont différents, meilleur est le contraste. Pour obtenir une reconstruction 3D de l'objet analysé, il est nécessaire de réaliser une



rotation complète et d'avoir une projection 2D pour un grand nombre d'angles. La Figure 2.4 schématise le principe de fonctionnement.

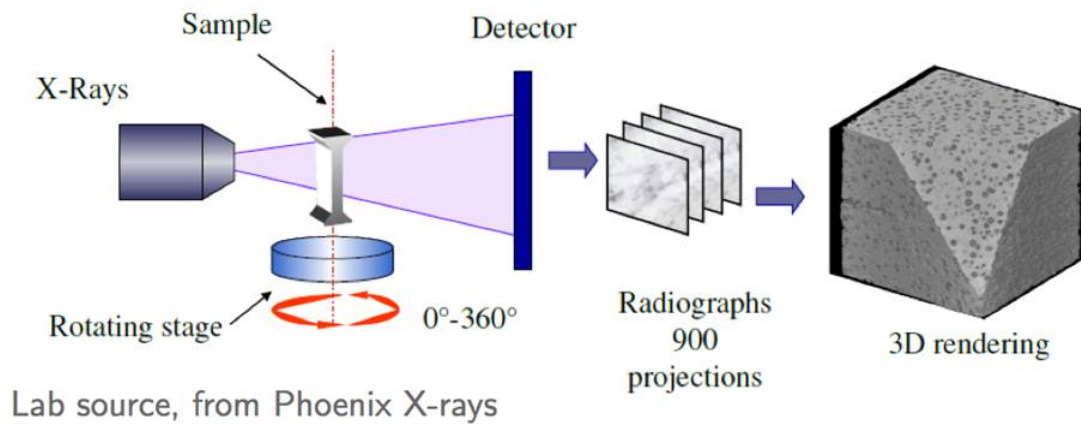


Figure 2.4 – Principe de fonctionnement du tomographe

#### b Caractéristiques du tomographe utilisé

L'ensemble des données sont obtenues avec le micro-tomographe Micro XCT-400, de la marque X-Radia, disponible au GeM de l'Ecole Centrale de Nantes (Figure 2.5). Les paramètres d'acquisition utilisés dans le cadre de ces travaux sont donnés dans le Tableau 2.1.



Figure 2.5 – Micro-tomographe X-Radia

paramètres	valeur
source	40keV
puissance	10W
temps d'exposition	30s
grossissement	1
distance source-objet	60mm
distance objet-détecteur	35mm
nombre d'images	1650
binning	1
résolution	$8.6 \times 8.6 \times 8.6$ $\mu m^3$
temps d'acquisition	15h30

Tableau 2.1 – paramètres d'acquisition tomographique

Les images sont visualisées avec le logiciel XMC Viewer, fourni par X-Radia et l'analyse quantitative est faite avec Paraview, un logiciel libre.

### c Micro-tomographie et élastomères

Dans le domaine des élastomères la micro-tomographie est couramment utilisée pour analyser la distribution des différentes phases, les effets d'anisotropie et la microstructure de manière quantitative (fraction volumique des phases, diamètres moyen des inclusions, etc), (Legorju Jago, 2012). En effet, la dispersion est un indicateur de la qualité du mélangeage et joue un rôle déterminant sur les propriétés en fatigue. Par exemple, une analyse au micro-tomographe permet d'obtenir une distribution de la taille des inclusions de ZnO dans un caoutchouc naturel chargé au noir de carbone. Cependant, il est impossible de réaliser cette analyse avec les agglomérats de noirs de carbone car les coefficients d'absorption des agglomérats et de la matrice sont trop proches (Legorju Jago, 2012).

### 2.1.3 Dispergrader

Le Dispergrader est un outil permettant de donner une évaluation de l'état de dispersion d'un élastomère chargé au noir de carbone en renseignant sur l'occurrence des agglomérats présents à la surface de la coupe étudiée. Il a été développé par Optigrade dans les années 1980 et permet de s'affranchir de l'ancienne norme qui consistait en une comparaison visuelle avec des échantillons normés de 1 à 10.

#### a Principe de fonctionnement

Le fonctionnement repose sur le principe de réflexion de la lumière. Le Dispergrader analyse par un éclairage incident à  $30^\circ$  les images causées par les irrégularités de surfaces provenant de la présence des agglomérats. La présence d'agglomérats se matérialise par la présence de "bosses" ou de "trous" en surface, qui apparaissent en blanc sur l'image binarisée (noir et blanc) (Figure 2.6). La taille et la fréquence de ces irrégularités permet de juger de la qualité de la dispersion.

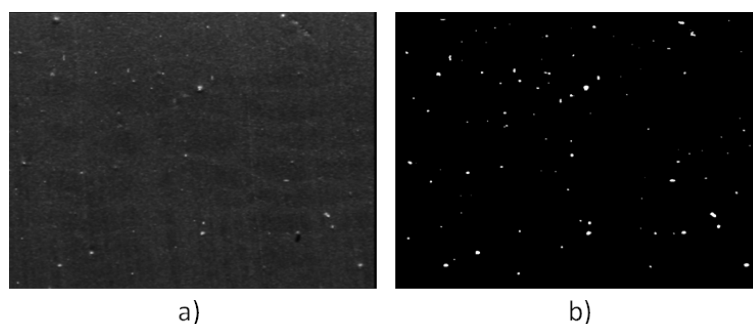


Figure 2.6 – Analyse Dispergrader : a) image après éclairage à  $30^\circ$  ; b) image binarisée.

La dispersion est quantifiée selon deux échelles :

- la valeur X est reliée à la taille moyenne des agglomérats. Cette taille est caractérisée sur une échelle allant de 1 (mauvaise dispersion) à 10 (excellente dispersion) ;
- la valeur Y est basée sur la taille et le nombre d'agglomérats supérieurs à  $23\mu\text{m}$  (10 : pas d'agglomérats supérieurs à  $23\mu\text{m}$ ). Y est donc reliée à la présence de gros agglomérats.

L'appareil fournit deux histogrammes, l'un représente la surface cumulée en fonction de la taille des agglomérats, l'autre le nombre d'agglomérats en fonction de leur taille (Figure 2.7). Il donne également le pourcentage de surface totale que couvrent les agglomérats. Un décalage des courbes vers la gauche (courbes en bleu sur la Figure 2.7) correspond à une meilleure dispersion.

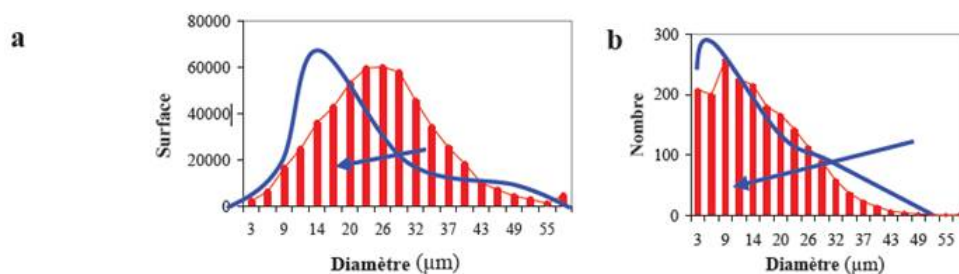


Figure 2.7 – a) histogramme de surface cumulée en fonction de la taille ; b) histogramme du nombre d'agglomérats en fonction de la taille (Collin, 2004).

Plus la taille des agglomérats est faible meilleure est la dispersion. Cela se traduit par un décalage des histogrammes vers la gauche, des notes X et Y élevées, et un pourcentage de surface plus bas.

#### b Caractéristiques du Dispergader utilisé

Les mesures ont été réalisées avec le Dispergrader du LRCCP qui permet de mesurer et quantifier les réflexions provenant des irrégularités de surface pour des agglomérats de taille comprise entre 3 et  $57\mu\text{m}$ . Il donne les informations suivantes :

- **X** : valeur comprise entre 0 et 10, reliée à la taille moyenne des agglomérats. Cette valeur dépend de l'échelle de référence choisie par l'utilisateur. Elle est fixée pour l'ensemble des mélanges ;
- **Y** : valeur comprise entre 0 et 10, basée sur la taille et le nombre d'agglomérats supérieurs à  $23\mu\text{m}$  ;
- **surface blanche (%)** : comme son nom l'indique c'est le pourcentage de surface blanche de l'image binarisée. C'est donc un indicateur direct de la quantité d'agglomérats visibles ;
- **diamètre moyen des agglomérats ( $\mu\text{m}$ )** : obtenu pour les agglomérats comptés. Il est important de noter que l'appareil ne prend en compte que les agglomérats entre 3 et  $57\mu\text{m}$ . En effet, la résolution est telle que 1 pixel =  $2.87\mu\text{m}$  et l'appareil regroupe les agglomérats en 20 catégories de 3 à  $57\mu\text{m}$ . Les agglomérats inférieurs à  $3\mu\text{m}$  ne sont donc pas détectés et ceux dont la taille est supérieure à  $57\mu\text{m}$  sont regroupés dans la classe des agglomérats de  $57\mu\text{m}$ . Dans notre cas, le diamètre moyen sera surestimé car les agglomérats inférieurs à  $3\mu\text{m}$  ne sont pas détectés et le diamètre maximum détecté est toujours strictement inférieur à  $57\mu\text{m}$  ;
- **diamètre maximum ( $\mu\text{m}$ )** : diamètre de la plus grosse particule détectée, (cette valeur ne peut pas dépasser  $57\mu\text{m}$ ) ;
- **Z (%)** : valeur basée sur le pourcentage de surface blanche ( $SB$ ) et une constante fixée à 35 telle que

$$Z = 100 \left( 1 - \frac{SB}{35} \right) \quad (2.1)$$

Les éprouvettes testées ne nécessitent pas de préparation particulière mais le système de mesure du Dispergrader étant très sensible il est important que la surface soit la plus propre possible. De plus, pour s'assurer d'une représentativité convenable des mesures, il paraît judicieux de réaliser l'analyse Dispergrader d'un mélange sur plusieurs surfaces différentes (Collin, 2004) et donc de moyenner le résultat sur les différentes surfaces analysées. En effet, la taille de la zone analysée est de  $2 \times 1.5\text{mm}^2$ . De plus, le réglage des paramètres de brillance et de contraste impacte fortement les résultats car modifie le seuillage pour binariser l'image. On

ne peut donc pas prétendre donner une valeur quantitative de la dispersion. Toutefois, pour avoir des résultats comparables, on utilise les valeurs par défaut pour l'ensemble des matériaux analysés. Ces mesures donnent une bonne estimation de la dispersion.

Une étude menée à TBVC montre que les irrégularités détectées par le Dispergrader ne sont pas toutes dues à des agglomérats de noir de carbone mais peuvent également être causées par d'autres additifs ou impuretés. De plus, les courbes représentant l'évolution du nombre d'agglomérats en fonction de leur taille font apparaître un pic à  $9\mu\text{m}$  qui n'a pas de sens physique (Figure 2.8). En effet, on devrait avoir une augmentation continue du nombre d'agglomérats quand leur taille diminue. Ceci est dû à la résolution de l'appareil. Ainsi, les courbes seront tronquées à  $10\mu\text{m}$ .

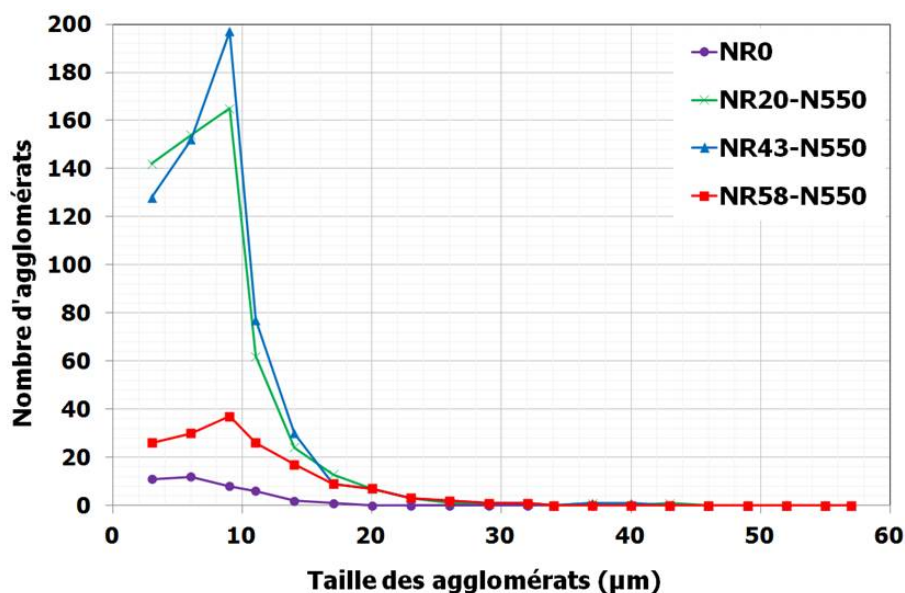


Figure 2.8 – Analyse Dipergrader des mélanges NR à différents taux de noir de carbone

### 2.1.4 Thermographie infrarouge

La thermographie infrarouge est une technique de mesure de champ de flux rayonnant dans une bande spectrale déterminée (Papini et Gallet, 1994). Tout corps ayant une température supérieure à  $0^\circ\text{K}$  émet un rayonnement électromagnétique couvrant la gamme de longueurs d'onde  $0.1\mu\text{m}$ - $1000\mu\text{m}$ , communément appelé rayonnement thermique. La caméra infrarouge mesure le rayonnement émis par la scène thermique observée et l'image thermique est une représentation 2D de ces rayonnements.

## a Principe de fonctionnement

Afin de mieux comprendre le principe de fonctionnement, commençons par traiter le cas particulier du corps noir. Le corps noir est caractérisé par trois propriétés principales :

- il absorbe la totalité du rayonnement incident indépendamment de sa direction et de la longueur d'onde (aucune réflexion, aucune transmission) ;
- pour une température et une longueur d'onde données, aucune surface ne peut émettre autant que le corps noir ;
- le rayonnement émis par le corps noir dépend de la longueur d'onde mais pas de la direction d'émission.

La loi de Planck décrit la répartition de l'énergie électromagnétique rayonnée par un corps noir à une température donnée  $T$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  :

$$L = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda kT}) - 1}$$

où  $L$  est la luminance monochromatique,  $h = 6.62617 \times 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck,  $c$  la vitesse du rayonnement dans le milieu considéré et  $k = 1.38066 \times 10^{-23}$  J/K est la constante de Boltzmann. La loi de Stefan-Boltzmann permet ensuite d'estimer la température d'un objet à partir du rayonnement que celui-ci émet sur l'ensemble du spectre électromagnétique :

$$M = \pi \int_0^\infty L d\lambda = \sigma T^4$$

avec

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2}$$

où  $M$  est l'exittance et  $\sigma = 5.67051 \times 10^{-8}$  W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-4</sup>. Il est alors possible de déterminer, dans le cas d'un corps noir, la température d'un corps connaissant son rayonnement.

En réalité, une caméra infrarouge n'est sensible que sur une bande spectrale réduite  $\Delta\lambda$  qui dépend du détecteur et de l'optique. La puissance rayonnée mesurée est alors :

$$M = \pi \int_{\Delta\lambda} L d\lambda = f(T)$$

Dans cette expression, le terme de gauche représente l'aire sous la courbe des fonctions tracées en Figure 2.9 et délimitée par le rectangle noir correspondant au domaine de sensibilité du détecteur.

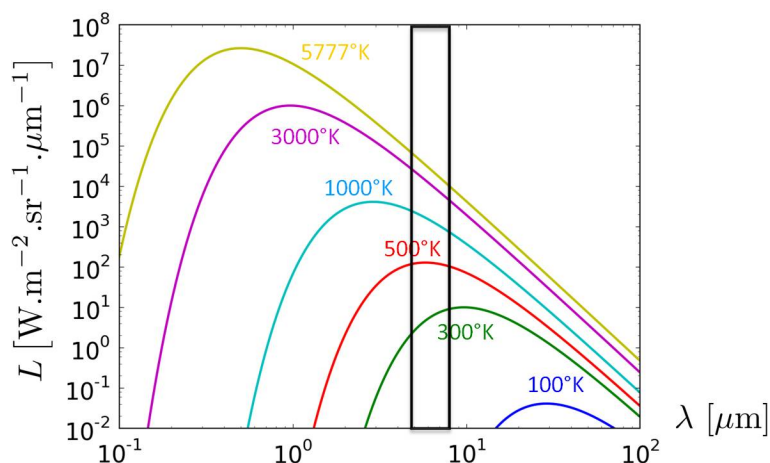


Figure 2.9 – Evolution de la luminance monochromatique d’un corps noir en fonction de la longueur d’onde, pour différentes températures

Le corps noir est un corps idéal, les corps réels se comportent de manière différente puisqu’ils n’absorbent qu’une partie du rayonnement, en réfléchissent une autre et en transmettent une dernière :

$$\varepsilon_0(\lambda) + \tau_f(\lambda) + R_a(\lambda) = 1$$

où  $R_a(\lambda)$  est la réflexion,  $\tau_f(\lambda)$  la transmission et  $\varepsilon_0(\lambda)$  l’émission. Quelle que soit la longueur d’onde, les corps réels émettent moins de rayonnement que les corps noirs pour une température donnée. Cette différence est quantifiée par un scalaire compris entre 0 et 1 appelé émissivité. L’émissivité dépend notamment du matériau, de la direction d’observation, de la température, de la longueur d’onde, etc.

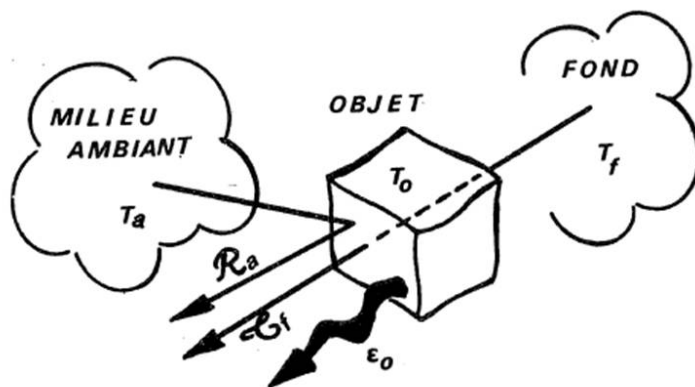


Figure 2.10 – Décomposition des différentes contributions du rayonnement mesuré par une caméra infrarouge (Gaussorgues, 1984)

Dans les conditions données en Figure 2.10, le flux mesuré par la caméra s'écrit (en négligeant la transmission dans l'air) :

$$\phi_{total} = \varepsilon_0 \phi_{objet}(T_{objet}) + \mathcal{R}_a \phi_{amb}(T_{amb}) + \tau_f \phi_{fond}(T_{fond}) \quad (2.2)$$

Le but étant de connaître la température de l'objet, il est nécessaire d'estimer les deux derniers termes, ce qui est un problème complexe. Il se simplifie nettement dans le cas où l'objet est opaque ( $\tau = 0$ ) ce qui est souvent le cas. Il faut alors connaître l'émissivité de l'objet et la température ambiante pour remonter à la température de l'objet. Deux situations se présentent alors :

- la température de l'objet est très supérieure à celle de l'ambiante (ce qui est rarement le cas) alors les perturbations liées aux réflexions sont négligeables et la connaissance de l'émissivité suffit ;
- la température de l'objet est proche de celle de l'ambiante (ce qui est souvent le cas) ou très inférieure, les réflexions ne sont pas négligeables, il faut donc connaître l'émissivité de l'objet et la température ambiante avec précision.

Dans le dernier cas, le terme de rayonnement propre de l'objet est entaché d'une erreur provenant des réflexions des autres objets. On cherche donc à minimiser ces réflexions en maximisant l'émissivité de l'objet. Pour cela, on applique généralement à la surface des échantillons une peinture noire à haute émissivité (entre 0.92 et 0.95). Dans le cas des élastomères, l'émissivité mesurée est de l'ordre de 0.98 (Le Saux, 2010), valeur obtenue pour une multitude de matériaux élastomères. Nos matériaux sont presque équivalents à des corps noirs, ils seront donc considérés comme tels dans la suite.

## b Caractéristiques de la caméra infrarouge utilisée

La caméra infrarouge utilisée dans ces travaux est une caméra FLIR Systems SC7600 dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 2.2 puis détaillées.

- le détecteur a pour rôle d'absorber et de convertir le flux rayonnant incident en une tension dont la valeur est proportionnelle au flux. Il contient également l'interface de lecture, ici par CMOS, c'est-à-dire que chaque pixel possède sa tête de lecture ;
- les détecteurs sont sensibles sur une bande spectrale comprise entre 3.4 et 5.1  $\mu\text{m}$  ;
- FPA (Focal Plane Array) correspond à la taille de la matrice de détecteurs ;
- le pitch est l'intervalle entre deux détecteurs ;
- le bloc de refroidissement permet de maintenir la matrice de détecteurs à une température optimale au regard de sa détectivité (ici 77K) ;
- connaissant la capacité de stockage d'un détecteur, la taille d'un détecteur et la plage de température sur laquelle on souhaite travailler, on ajuste le temps d'intégration de façon à visualiser les objets sans atteindre la saturation ;



Caractéristiques	Valeur
détecteur	InSb photonique
bande spectrale	3.4 - 5.1 $\mu\text{m}$
FPA	640×512 pixels
Pitch	15 $\mu\text{m}$
unité de refroidissement	stirling
fréquence d'acquisition	1 - 100Hz (pleine fenêtre)
capacité de stockage d'un détecteur	6.5 millions d'e <sup>-</sup>
temps d'intégration	200ns - 20ms
NETD	20mK

Tableau 2.2 – Caractéristiques de la caméra infrarouge SC7600

caractéristiques	50mm	G1	G3
résolution spatiale [ $\mu\text{m}$ ]	100	15	5
bande spectrale [ $\mu\text{m}$ ]	3.5 - 5	3.7 - 5.15	3.5 - 5
distance focale	1.5m à l'infini	300mm	45mm

Tableau 2.3 – Caractéristiques des objectifs disponibles au LBMS

- le bloc électronique convertit la tension associée à chaque détecteur en un signal numérique codé sur 14 bits (plage de valeurs entre 0 et 16384) appelé Digital Level (DL) et dont la valeur est proportionnelle au flux reçu par le détecteur ;
- NETD (Noise Equivalent Temperature Difference) correspond à la résolution thermique.

Trois objectifs disponibles au LBMS peuvent être utilisés sur cette caméra, appelés 50mm, "G1" et "G3". Leurs principales caractéristiques sont données dans le Tableau 2.3.

Afin de relier les flux rayonnants à la température des objets considérés, la caméra doit être calibrée. La calibration dépend de la caméra, de l'objectif, du temps d'intégration, du filtre éventuel et des conditions d'essais. Le constructeur propose une calibration appelée CNUC (Compensated Non Uniformity Correction) 2 points qui permet d'avoir une résolution thermique de l'ordre de 20mK. Cette calibration se décompose en deux grandes étapes : la correction de non uniformité et la conversion des DL en température. La non uniformité se caractérise par un bruit spatial fixe. Sa correction est linéaire caractérisée par une matrice de gain et une d'offset, calculées à partir de deux images associées à deux températures distinctes uniformes (corps noir). La correction n'est donc exacte qu'aux deux températures

choisies. La règle de conversion DL-température se fait une fois la NUC établie en identifiant la fonction  $f$  telle que  $T = f(DL)$ , où  $f$  est généralement un polynôme d'ordre inférieur ou égal à 6. Elle n'est valable que dans les conditions d'essais en cours (objectif, filtre, temps d'intégration, etc.). La calibration constructeur est très rapide à mettre en œuvre puisqu'elle est stockée dans la RAM de la caméra et appliquée en temps réel. Dans notre étude, nous souhaitons d'une part améliorer la résolution thermique et d'autre part donner du sens à la valeur d'un pixel. Pour cela, nous avons mis en place une calibration pixel-à-pixel, tenant compte de la température interne de la caméra.

La calibration est réalisée avec un corps noir HGN DCN1000 N4 dont l'émissivité est de  $0.98 \pm 0.02$  et la stabilité thermique est de  $\pm 0.02^\circ\text{K}$ . Chaque pixel de la matrice de détecteur a son propre polynôme reliant la température au digital level tel que :

$$T(i, j) = \sum_{n=0}^4 \left[ \sum_{m=0}^2 a_{n,m}(i, j) \cdot [T_{cam} - T_{cam}^0]^m \right] DL(i, j)^n \quad (2.3)$$

où  $T_{cam}^0$  est la température interne de référence de la caméra, ici prise à  $30^\circ\text{C}$ ,  $T_{cam}$  est la température interne actuelle de la caméra,  $DL$  le digital level correspondant à la mesure brute et  $a_{n,m}$  les coefficients du polynôme. Ainsi chaque polynôme a quinze coefficients. Ils sont identifiés grâce à des séries d'images correspondant à différentes températures de corps noir espacées régulièrement entre  $15^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ , et pour plusieurs températures internes de la caméra, comprises entre  $24^\circ\text{C}$  (obtenue quand la caméra vient juste d'être mise en marche) et  $36^\circ\text{C}$  (obtenue après plusieurs heures). Chacune de ces séries est une moyenne temporelle sur 50 images de façon à réduire le bruit temporel. Dans ce cas, la correction de la non uniformité et la conversion DL-température sont effectuées en une seule étape. Après ces identifications, les pixels défectueux sont détectés. Le critère utilisé est basé sur la valeur du terme constant des polynômes  $a_{0,0}(i, j)$ . La valeur moyenne sur l'ensemble de la matrice de détecteurs  $mean(a_{0,0})$  est évaluée, ainsi que l'écart type  $std(a_{0,0})$ . Si la valeur de la constante  $a_{0,0}$  pour le pixel  $(i, j)$  n'est pas comprise dans l'intervalle  $[mean(a_{0,0}) - 2std(a_{0,0}); mean(a_{0,0}) + 2std(a_{0,0})]$  alors le pixel est considéré défectueux et sa température est remplacée par la valeur d'un de ses voisins non défectueux, selon un algorithme classiquement utilisé. Grâce à cette calibration la résolution thermique est de 10mK en mesure différentielle et la valeur de chaque pixel a du sens.

Les résultats obtenus avec cette calibration sont illustrés sur les figures suivantes : la Figure 2.11 représente la matrice de différence de température obtenue à partir des images pour le corps noir à  $30^\circ\text{C}$  et à  $24^\circ\text{C}$ , la Figure 2.12 a) représente une mesure de l'écart à la valeur et la Figure 2.12 b) l'histogramme des valeurs dont l'écart type donne la résolution thermique (NETD).

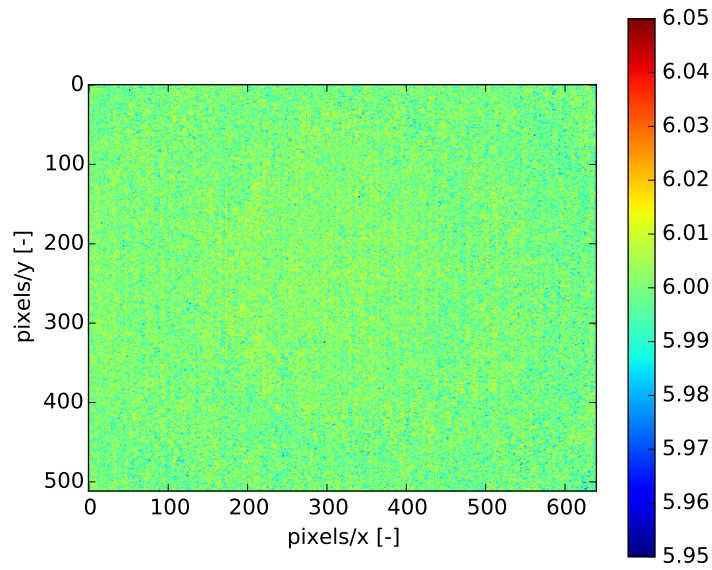


Figure 2.11 – Matrice de différence de température obtenue après calibration

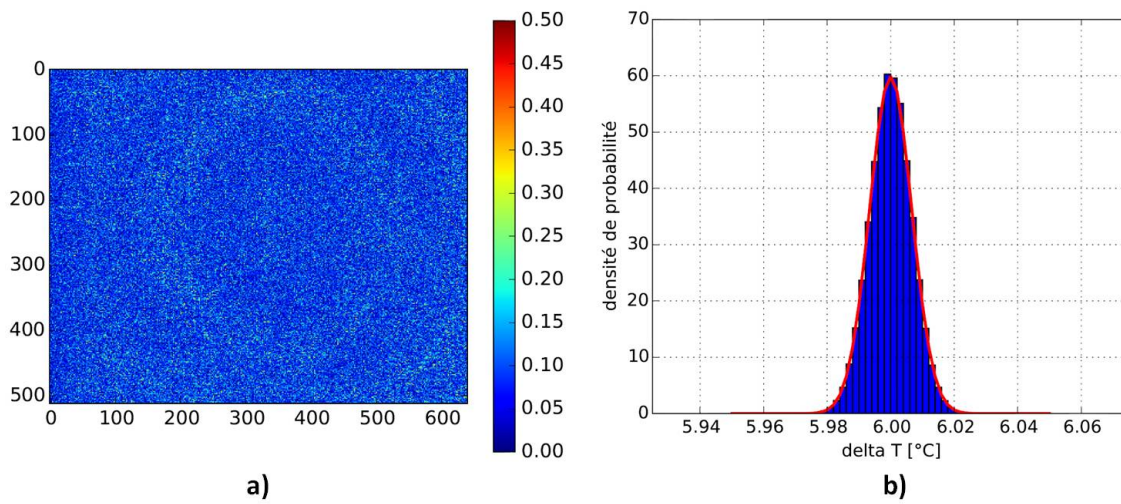


Figure 2.12 – a) Matrice d'écart à la valeur et b) histogramme des valeurs de différence de température

Cette calibration a été réalisée par Vincent Le Saux pour les trois objectifs disponibles et sera systématiquement utilisée pour l'ensemble des mesures infrarouges présentées dans ce document.

### 2.1.5 Caractérisation mécanique et en fatigue

Le LRCCP réalise une partie de la caractérisation physique et mécanique, notamment :

- les mesures de dureté shore A ;
- les essais de traction uniaxiale à rupture ;
- les essais de déchirement (selon la norme ISO34-1) ;
- les mesures de masse volumique ;
- les mesures de chaleur massique par DSC ;
- les mesures de conductivité thermique.

Notons ici que les essais de déchirement sont réalisés sur des éprouvettes angulaires non entaillées. La valeur fournie par le LRCCP correspond à la force nécessaire pour rompre l'éprouvette divisée par l'épaisseur. Elle n'est donc pas relative à une énergie.

TBVC réalise systématiquement sur chaque matériau plusieurs essais de caractérisation :

- la courbe de Wöhler à 20°C et l'analyse à la loupe binoculaire des faciès de rupture associés. La courbe de Wöhler est réalisée sur 4 à 5 niveaux de déformation, et avec 5 éprouvettes par niveaux. De plus la fréquence de sollicitation est ajustée de façon à avoir un auto-échauffement constant en peau quel que soit le niveau de déformation.
- une analyse statistique de la dispersion en fatigue ;
- une caractérisation en quasi-statique permettant l'identification d'un modèle de Mooney-Rivlin ;
- la caractérisation des propriétés dynamiques (modules et angle de perte).

Les caractérisations en fatigue sont réalisées avec des éprouvettes diabolo appelées AE2 et dont la géométrie est donnée en Figure 2.13. Cette géométrie d'éprouvette est choisie pour plusieurs raisons :

- il est possible de réaliser des essais à hautes fréquences (supérieure à 10Hz) tout en limitant l'auto-échauffement de par son faible diamètre. Les niveaux de température atteints restent faibles (limités à 5°C en peau) ce qui permet de négliger le couplage à la température ;
- la zone d'amorçage est maîtrisée et localisée dans la zone de section la plus faible ;
- le procédé de fabrication est représentatif des pièces industrielles ;
- la géométrie permet de réaliser des sollicitations en traction, compression et torsion ainsi que des sollicitations multiaxiales combinées ;

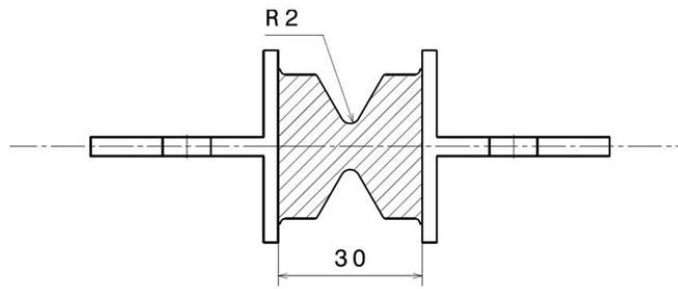


Figure 2.13 – Géométrie de l'éprouvette AE2

- les gradients de déformation induits par la géométrie de l'éprouvette permettent une analyse extrêmement riche du point de vue mécanique, thermique et de l'endommagement.

Composant	NR0	NR20-N550	NR43-N550	NR58-N550
	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)
NR (SMR 5 CV 60)	100	100	100	100
N550	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>43</b>	<b>58</b>
Nytex 820	0	3	3	3
oxyde de zinc	5	5	5	5
soufre (80%)	2.25	2.25	2.25	2.25
acide stéarique	2	2	2	2
CBS (80%)	3.125	3.125	3.125	3.125
IPPD	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1

Tableau 2.4 – Mélanges NR - variation du taux de noir de carbone

## 2.2 Formulation et procédés

L'objectif est d'étudier l'influence de la formulation sur la tenue en fatigue. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il existe une infinité d'élastomères formulés. Le but est donc de proposer des formulations simplifiées mais représentatives des mélanges industriels, ainsi que des procédures de mélangeage et de cuisson optimisées vis-à-vis de propriétés industrielles standard.

### 2.2.1 Formulation

L'ensemble des matériaux sont nommés avec la nomenclature suivante : *GommeCBphr-CBtype*, où *Gomme* fait référence au type de gomme (NR ou SBR dans notre cas), *CBphr* correspond à la quantité de noir de carbone et *CBtype* au type de noir de carbone utilisé. Ceux sont les composants que l'on fait varier dans les formulations étudiées (Tableaux 2.4, 2.5 et 2.6).

Notons que dans les formulations *soufre (80%)* et *CBS (80%)* signifient que les composants sont purs à 80% car ils sont encapsulés par un produit de conditionnement.

Les types de noir de carbone sont choisis de façon à avoir une large gamme de diamètre et de surfaces spécifiques, et présentant des structures élevées et basses. Pour le NR50-N772, le taux est ajusté à 50phr pour avoir une dureté semblable aux autres mélanges NR43.

### 2.2.2 Mélangeage

L'objectif est d'obtenir des mélanges aussi bien dispersés que possible. Le mélangeage est réalisé à l'IFOCA de Nantes. La procédure de mélangeage a été élaborée

Composant	NR43-N220	NR43-N326	NR43-N375	NR50-N772
	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)
NR (SMR 5 CV 60)	100	100	100	100
noir de carbone	<b>N220</b>	<b>N326</b>	<b>N375</b>	<b>N772</b> (50phr)
Nytex 820	3	3	3	3
oxyde de zinc	5	5	5	5
soufre (80%)	2.25	2.25	2.25	2.25
acide stéarique	2	2	2	2
CBS (80%)	3.125	3.125	3.125	3.125
IPPD	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1

Tableau 2.5 – Mélanges NR - variation du type de noir de carbone

Composant	SBR0	SBR20-N550	SBR43-N550	SBR58-N550
	(phr)	(phr)	(phr)	(phr)
<b>SBR 1723</b>	137.5	137.5	137.5	137.5
N550	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>43</b>	<b>58</b>
Nytex 820	0	3	3	3
oxyde de zinc	5	5	5	5
soufre (80%)	2.25	2.25	2.25	2.25
acide stéarique	2	2	2	2
CBS (80%)	3.125	3.125	3.125	3.125
IPPD	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1

Tableau 2.6 – Mélanges SBR - variation du taux de noir de carbone

sur la base des protocoles industriels utilisés par TBVC. Pour chaque mélange, on prépare entre six et huit batchs, en 3 étapes : une première passe sur mélangeur interne, puis une passe sur mélangeur à cylindres et enfin une étape de blendage sur un mélangeur à cylindres de plus grande capacité.

#### a Mélangeage en mélangeur interne

Lors de cette phase de mélangeage, l'ensemble des composants de la formulation sont introduits dans le mélangeur interne (Figure 2.14), à l'exception d'une partie du système de vulcanisation (soufre et CBS). En effet, l'augmentation de température sur les mélanges les plus chargés devient suffisante pour amorcer la réaction si la

N°	Phases	Durée [s]	Pression [bar]
1	Introduction élastomère	15/20	0
2	Plastification	30	2
3	Introduction des charges	15/20	0
4	Mélangeage	10	2.5
5	Mélangeage 1	160	4.5
6	Nettoyage	20	0
7	Mélangeage 2	30	4.5
8	Déchargement		0

Tableau 2.7 – Procédure en mélangeur interne

totalité du système de vulcanisation est présent. Pour uniformiser la fabrication des mélanges, ils sont tous accélérés lors de la deuxième passe sur mélangeur à cylindres. Le Tableau 2.7 donne les phases dans le mélangeur interne, et la Figure 2.15 est un exemple de suivi des différents paramètres durant le mélangeage. Notons que la vitesse et l'écartement des rotors sont fixes tout au long de la procédure (vitesse de 4rpm et écartement de 5mm).



Figure 2.14 – Mélangeur interne de l'IFOCA Nantes

Une étude a été menée sur l'influence des durées de mélangeage 1 et 2 ainsi que du nettoyage. Les conclusions sont :

- l'absence de phase de nettoyage et de mélangeage 2 dégrade la dispersion du mélange ;



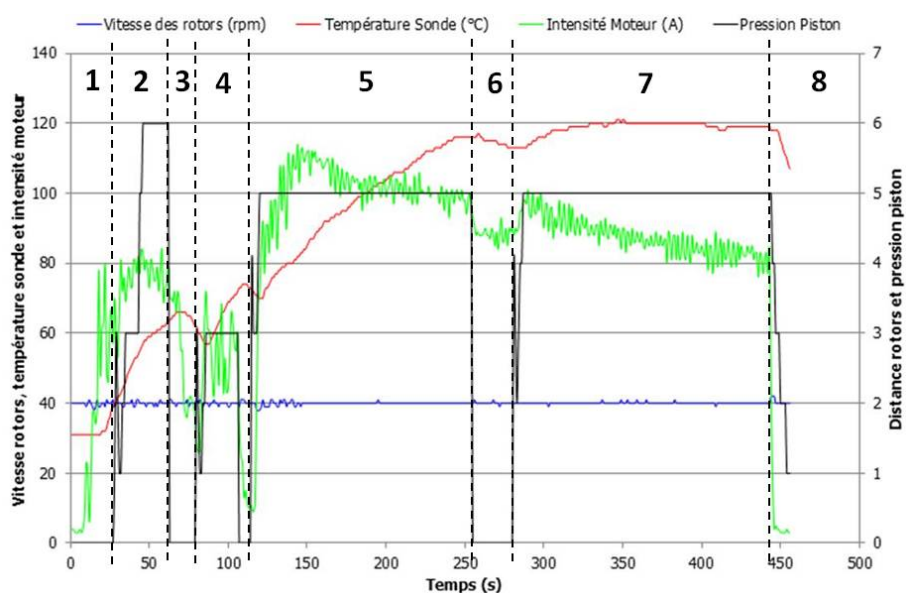


Figure 2.15 – Exemple de courbes obtenues au cours du mélangeage

- une durée de mélangeage 1 inférieure à 160s, soit avant la détection du BIT dégrade la dispersion du mélange. Le noir de carbone n'est pas totalement incorporé à l'élastomère ;
- une durée de mélangeage 1 supérieure à 190s n'améliore pas la dispersion ;
- une détection automatique du BIT n'a pas d'influence sur la qualité du mélange ;
- une durée de mélangeage 2 supérieure à 30 secondes n'améliore pas la dispersion.

Le protocole décrit au Tableau 2.7 est appliqué à l'ensemble des mélanges réalisés.

#### b Accélération sur mélangeur à cylindres

L'étape d'accélération sur mélangeur à cylindres (Figure 2.16) permet d'incorporer et de distribuer le système de vulcanisation, soufre et CBS, au mélange. Le mélange est d'abord manchonné (c'est-à-dire passé entre les cylindres) et la température mesurée avant d'introduire le système de vulcanisation. Huit coupes sont réalisées durant huit minutes de mélangeage. La vitesse des cylindres est fixée à 9m/min et la température à 40°C. Le Tableau 2.8 donne les paramètres de cette phase.

Ce protocole est appliqué à l'ensemble des mélanges.

#### c Blendage sur mélangeur à cylindres

Lors de la fabrication des mélanges à base de SBR, le LRCCP a constaté une dispersion non négligeable des propriétés rhéologiques d'un batch à l'autre, et au



Figure 2.16 – Mélangeur à cylindres de l'IFOCA Nantes

Action	Temps	Ecartement des rotors [mm]
Manchonnage		4.5
Contrôle de température	10s	4.5
Introduction du système de vulcanisation		4.5
	3min	6.5
	3min 15s	4.5
8 coupes	5min	2.5
Evacuation	8min	4.5

Tableau 2.8 – Procédure sur mélangeur à cylindre

sein d'un même batch. Afin d'homogénéiser les mélanges crus, on ajoute une étape de blendage qui consiste à reprendre l'ensemble des batchs d'un même mélange sur un mélangeur à cylindres de plus grande capacité. Cette étape est appliquée à l'ensemble des mélanges réalisés à l'exception du NR58-N550 qui avait déjà été réalisé et qui ne présentait pas de dispersion anormale.

### 2.2.3 Injection et cuisson

Dans le but d'optimiser les durées de vulcanisation des éprouvettes AE2 et AE42, elles sont déterminées par le LRCCP avec le logiciel VULCA, qui utilise le modèle d'Isayev (Isayev, 1987) permettant de prédire les cinétiques de vulcanisation, et tenant compte de la diffusion de la chaleur à cœur.

Pour cela, les paramètres du modèle d'Isayev sont d'abord identifiés sur la base des données rhéométriques à différentes températures. La Figure 2.17 est un exemple de courbes rhéométriques obtenues à 165°C sur le NR0, NR20-N550 et NR43-N550. Les conditions de simulation sont les suivantes :

- pendant la phase de moulage, la température du moule est imposée constante à 165°C et la température initiale du mélange est fixée à 110°C au moment de l'injection (vérifiée a posteriori lors du moulage). On ne tient pas compte des inserts métalliques sur lesquels les éprouvettes sont adhésées ;
- pendant la phase de refroidissement, la température "loin" du moule est fixée à 20°C, et le coefficient d'échange convectif  $h$  à  $15\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . L'évolution de la température en peau à la sortie du moule a été mesurée et comparée avec succès à celle prédite par VULCA avec ces hypothèses.

La détermination des durées de moulage est alors basée sur deux calculs :

- un premier calcul simule le moulage pendant un temps long, permettant d'atteindre un taux de vulcanisation supérieur à 98% dans tout l'échantillon ;
- un second calcul, en deux temps, simule l'extraction de l'échantillon à un instant donné afin que la phase de refroidissement qui suit conduise à un taux de vulcanisation supérieur à 98% à cœur. Ce calcul permet de tenir compte de l'inertie thermique de l'échantillon qui finit de vulcaniser à cœur après éjection, et de limiter l'éventuelle réversion en peau (bien que celle-ci ne soit pas modélisée). Pour cela, le taux de vulcanisation est contrôlé en peau, au contact des parois du moule, et à cœur au point le plus éloigné des parois.

Par exemple, pour une cuisson à 165°C du le NR43-N550, le calcul donne une durée de moulage avant éjection de 350s. La Figure 2.18 représente le taux de vulcanisation à  $t=350\text{s}$  au moment de l'éjection et à  $t=3000\text{s}$  en fin de vulcanisation.

La cuisson des éprouvettes AE2 est réalisée à 165°C pour tous les mélanges et l'ensemble des éprouvettes sont réalisées à TBVC.

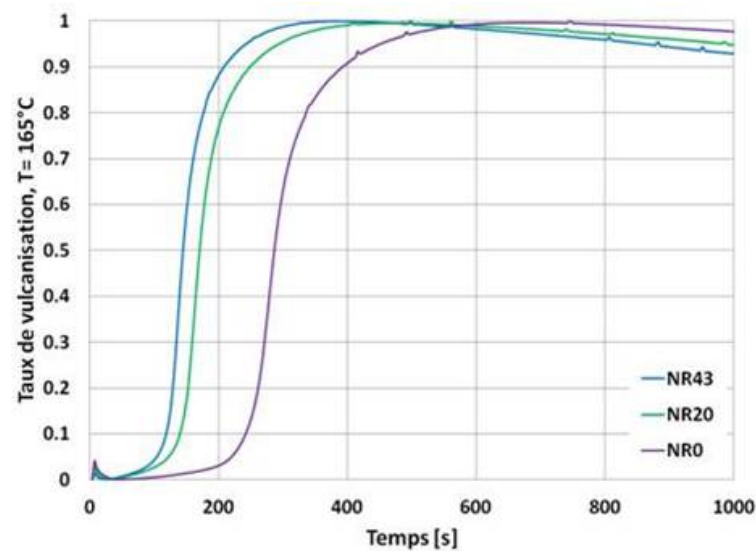


Figure 2.17 – Courbes rhéométriques à 165°C sur le NR0, NR20-N550 et NR43-N550

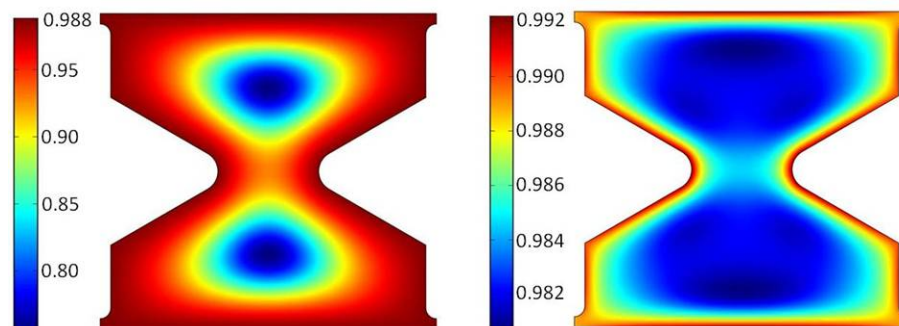


Figure 2.18 – Taux de vulcanisation à  $t=350s$  (à gauche) et  $t=3000s$  (à droite)

## 2.3 Propriétés des matériaux étudiés

Cette section résume les propriétés de base des matériaux une fois mis en œuvre. Les propriétés mécaniques, physiques et les analyses Dipegrader sont réalisées au LRCCP. Les courbes de Wöhler sont réalisées par TBVC.

### 2.3.1 Propriétés mécaniques

Les Tableaux 2.9, 2.10 et 2.11 donnent quelques propriétés mécaniques des différents mélanges analysés, et les Figures 2.19, 2.20 et 2.21 représentent les courbes de traction uniaxiale. Les déformations et contraintes à rupture sont les déformations et contraintes nominales et la notation E100 (respectivement E200 et E300) correspond à la contrainte nominale pour une déformation nominale de 100%, (respectivement 200% et 300%).

Propriétés	NR0	NR20-N550	NR43-N550	NR58-N550
shore A	42.5	51.1	62.5	-
déformation à rupture [%]	545	571	485	402
contrainte à rupture [MPa]	15.8	23.7	24.7	24.6
E100 [MPa]	1.1	1.5	3.3	5.6
E200 [MPa]	1.8	3.4	8.3	13.4
E300 [MPa]	2.8	6.5	14.2	19.8
déchirement [kN/m]	28.6	36.7	50.3	53.2

Tableau 2.9 – Propriétés mécaniques des mélanges NR à différents taux de noir de carbone

Comme attendu, on peut constater que :

- la dureté shore A augmente avec le taux de noir de carbone ;
- la dureté shore A augmente avec le pouvoir renforçant du noir de carbone (N220 > N375 > N326 > N550 > N772) ;
- pour une gomme et un type de noir de carbone donnés, en-dessous du seuil de percolation mécanique, les propriétés à rupture augmentent avec le taux de noir de carbone, au-dessus elles diminuent quand le taux de noir de carbone augmente ;
- les propriétés à rupture augmentent avec le pouvoir renforçant du noir de carbone. Seul le NR43-N326 ne se classe pas "bien" dans la mesure où c'est le mélange qui a les meilleures propriétés à rupture alors qu'il devrait se classer a priori entre le NR32-N375 et le NR43-N550 ;
- le déchirement augmente avec le taux de noir de carbone ;
- le déchirement augmente avec le pouvoir renforçant du noir de carbone ;
- les mélanges à matrice SBR sont plus souples que ceux à matrice NR (à taux de noir de carbone égal, pour une même déformation nominale la contrainte nominale est toujours inférieure, et le déchirement plus faible).

### 2.3.2 Propriétés physiques

Les Tableaux 2.12, 2.13 et 2.14 donnent quelques propriétés physiques utilisées par la suite.

### 2.3.3 Propriétés de dispersion

La dispersion est évaluée sur chaque mélange par des mesures Dispergrader réalisées au LRCCP. Les échantillons sont prélevés sur des plots DRC, et les résultats sont moyennés sur trois mesures (Tableaux 2.15, 2.16 et 2.17).

Propriétés	NR43-N220	NR43-N326	NR43-N375	NR50-N772
shore A	69	63.0	65.3	61.2
déformation à rupture [%]	531	583	448	477
contrainte à rupture [MPa]	27.7	30.2	25.4	23.5
E100 [MPa]	2.5	2.3	2.7	2.6
E200 [MPa]	6.3	5.3	7.4	6.6
E300 [MPa]	11.8	10.4	14.0	12.2
déchirement [kN/m]	121.8	63.4	74.1	45.1

Tableau 2.10 – Propriétés mécaniques des mélanges NR à différents types de noir de carbone

Propriétés	SBR0	SBR20-N550	SBR43-N550	SBR58-N550
déformation à rupture [%]	348	524	712	642
contrainte à rupture [MPa]	1.2	6.0	16.2	17.2
E100 [MPa]	0.5	0.8	1.1	1.5
E200 [MPa]	0.8	1.3	2.4	4.0
E300 [MPa]	1.0	2.3	7.2	4.6
déchirement [kN/m]	9.4	20.4	27.7	34.0

Tableau 2.11 – Propriétés mécaniques des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone

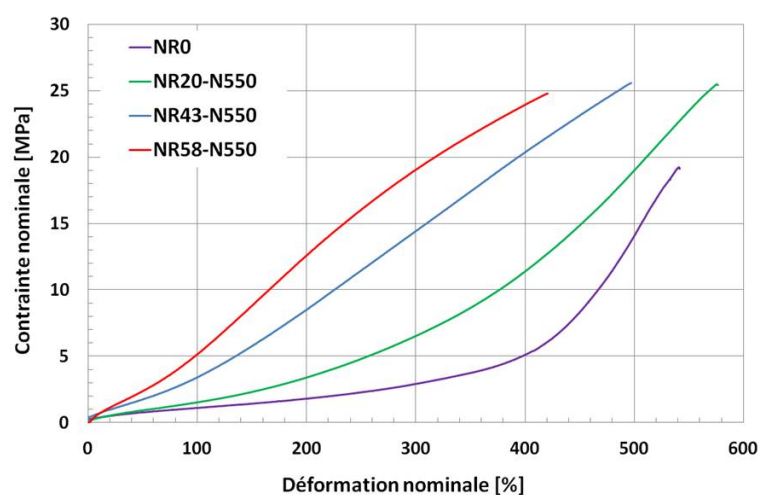


Figure 2.19 – Traction uniaxiale des mélanges NR à différents taux de noir de carbone

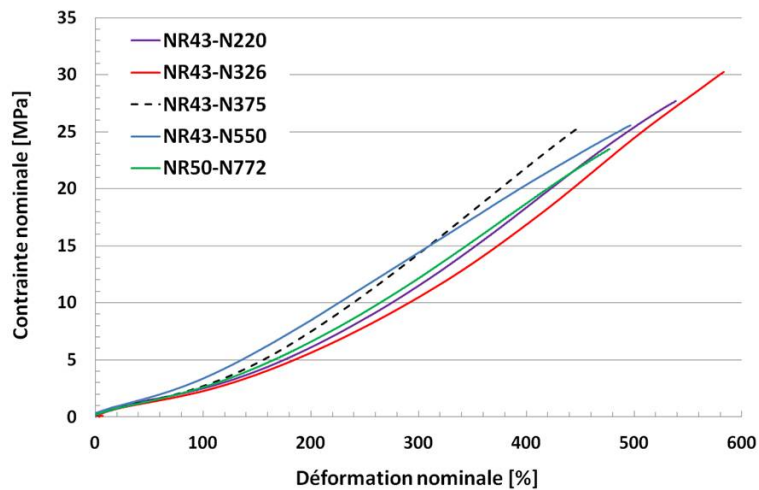


Figure 2.20 – Traction uniaxiale des mélanges NR à différents types de noir de carbone

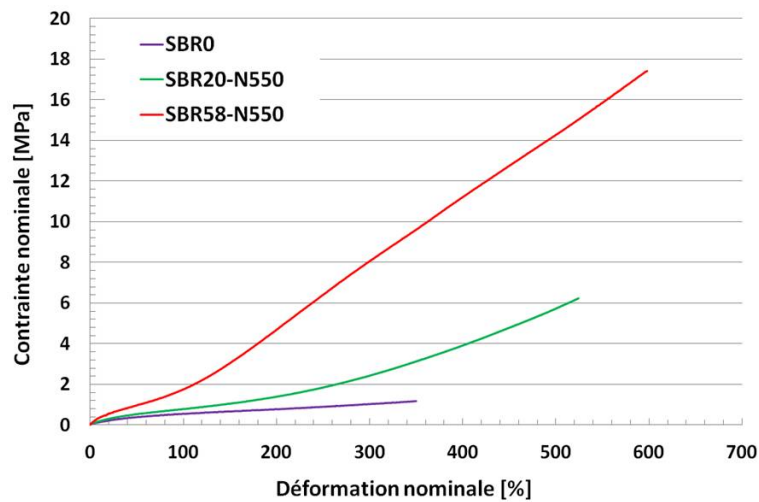


Figure 2.21 – Traction uniaxiale des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone

Propriétés	NR0	NR20-N550	NR43-N550	NR58-N550
masse volumique [kg.m <sup>-3</sup> ]	0.970	1.036	1.107	1.140
conductivité thermique à 23°C [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	0.150	0.193	0.280	0.227
chaleur massique à 25°C [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1.51	1.68	1.52	1.52
chaleur massique à 160°C [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1.92	2.13	1.93	2.99

Tableau 2.12 – Propriétés physiques des mélanges NR à différents taux de noir de carbone

Propriétés	NR43-N220	NR43-N326	NR43-N375	NR50-N772
masse volumique [kg.m <sup>-3</sup> ]	1.103	1.102	1.099	1.125
conductivité thermique à 23°C [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	0.255	0.242	0.253	0.264
chaleur massique à 25°C [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1.57	1.54	1.42	1.49
chaleur massique à 160°C [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1.95	1.88	1.82	1.67

Tableau 2.13 – Propriétés physiques des mélanges NR à différents types de noir de carbone

Propriétés	SBR0	SBR20-N550	SBR43-N550	SBR58-N550
masse volumique [kg.m <sup>-3</sup> ]	0.973	1.028	1.085	1.117
conductivité thermique à 23°C [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	0.166	0.203	0.249	0.277
chaleur massique à 25°C [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1.88	1.55	1.64	1.61
chaleur massique à 160°C [J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	2.19	1.96	1.98	1.91

Tableau 2.14 – Propriétés physiques des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone



Propriétés	NR0	NR20-N550	NR43-N550	NR58-N550
X	11.0	8.0	8.0	7.6
Y	10.0	9.9	9.9	9.9
surface blanche [%]	0.1	1.2	1.3	0.6
diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	7.0	7.5	7.8	10.1
diamètre maximum [ $\mu\text{m}$ ]	17	43	40	32
Z [%]	99.8	96.7	96.3	98.4

Tableau 2.15 – Dispersion des mélanges NR à différents taux de noir de carbone

Propriétés	NR43-N220	NR43-N326	NR43-N375	NR50-N772
X	6.8	8.0	8.1	8.6
Y	9.9	10.0	10.0	10.0
surface blanche [%]	1.3	1.1	0.9	1.0
diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	9.5	7.8	7.4	7.2
diamètre maximum [ $\mu\text{m}$ ]	34	32	34	29
Z [%]	96.2	97.0	97.4	97.3

Tableau 2.16 – Dispersion des mélanges NR à différents types de noir de carbone

Propriétés	SBR0	SBR20-N550	SBR43-N550	SBR58-N550
X	9.1	6.3	7.2	7.6
Y	10.0	9.7	9.9	10.0
surface blanche [%]	0.22	2.33	0.92	0.35
diamètre moyen [ $\mu\text{m}$ ]	12	9.3	9.5	9.9
diamètre maximum [ $\mu\text{m}$ ]	46	46	52	29
Z [%]	99.4	93.4	97.4	99.0

Tableau 2.17 – Dispersion des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone

Ces premières analyses montrent que tous les mélanges sont très bien dispersés. Quelques remarques peuvent être faites :

- pour les mélanges NR-N550 à différents taux de noir de carbone, il n’y a pas de différence notable sur la qualité de la dispersion. La Figure 2.22 représente l’évolution du nombre d’agglomérats en fonction de leur taille et montre une diminution du nombre d’agglomérats inférieurs à  $15\mu\text{m}$  dans le cas du NR58-N550. Ce résultat est cohérent avec le fait que plus le mélange est chargé mieux il est dispersé ;
- pour les mélanges SBR-N550, comme attendu, plus le mélange est chargé mieux il est dispersé ;
- à taux de noir de carbone égal, on constate que le SBR0 et le SBR20-N550 sont moins bien dispersés que le NR0 et le NR20-N550, alors que pour les mélanges à 43 et 58phr de noir de carbone, la différence de dispersion est négligeable ;
- les mélanges NR43 à différents types de noir de carbone ont des états de dispersion très comparables. Avec ces résultats et la Figure 2.23 il reste difficile de les classer. Toutefois, le NR43-N772 semble être le mieux dispersé et les NR43-N220 et NR43-N326 les moins bien dispersés. Ce classement était attendu dans la mesure où les noirs de carbone se dispersent mieux s’ils sont grossiers et de haute structure que s’ils sont fins ou de basse structure.

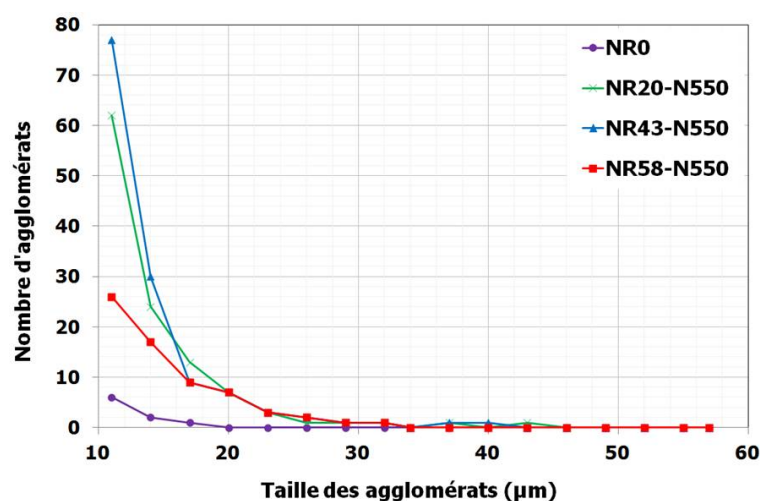


Figure 2.22 – Analyse Diprader des mélanges NR à différents taux de noir de carbone

### 2.3.4 Courbes de Wöhler

Les courbes de Wöhler ont toutes été réalisées par TBVC (Figures 2.24, 2.25 et 2.26). Une première observation des courbes de fatigue montre que :

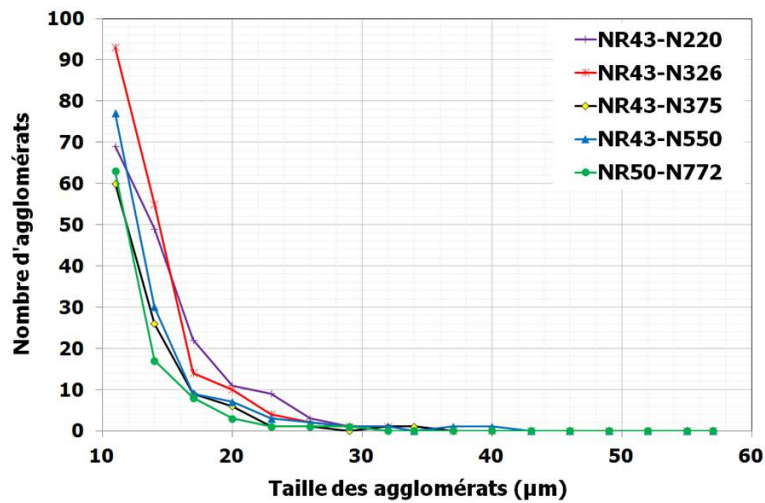


Figure 2.23 – Analyse Diprigrader des mélanges NR à différents types de noir de carbone

- pour les mélanges NR, une augmentation du taux de noir de carbone décale les courbes vers la gauche (dans le diagramme "nombre de cycles - déformation principale maximale") ce qui était attendu puisqu'à déformation donnée la contrainte maximale et l'énergie élastique augmentent avec le taux de noir de carbone ;
- pour les mélanges NR et SBR, la dispersion des résultats diminue quand le taux de noir de carbone augmente ;
- pour les mélanges NR et SBR, la dispersion des résultats diminue quand le niveau de déformation augmente ;
- les résultats sur les mélanges SBR sont beaucoup plus dispersés que ceux sur les mélanges NR ;
- le type de noir de carbone a un impact qui peut être marqué sur les courbes de Wöhler.

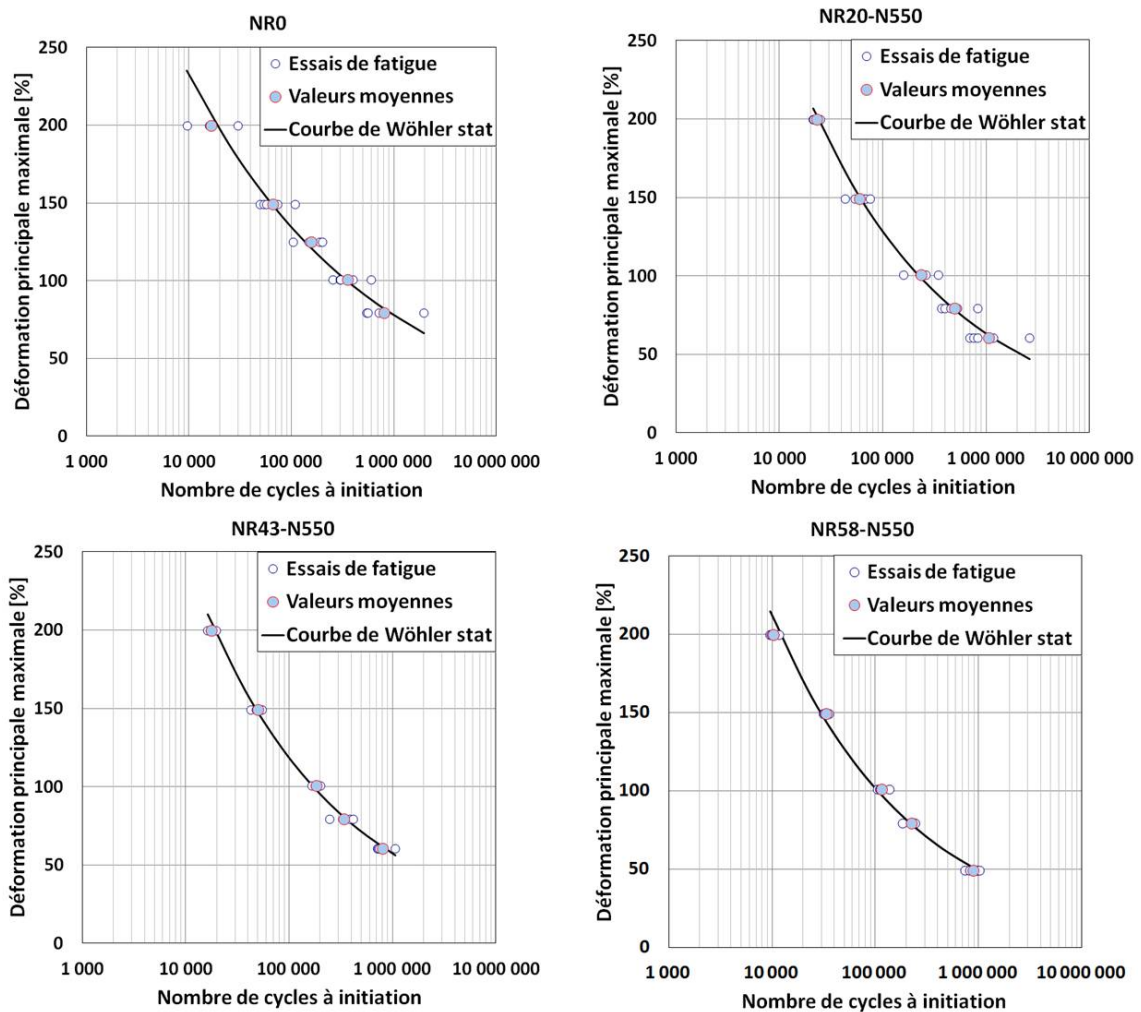


Figure 2.24 – Courbes de Wöhler des mélanges NR à différents taux de noir de carbone

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisées par la suite ainsi que les formulations des matériaux étudiés et les procédures de mélangeage et de cuisson. Nous avons également détaillé les résultats issus des caractérisations industrielles standard sur les propriétés mécaniques, physiques, de dispersion et les propriétés en fatigue des matériaux.

La Figure 2.27 schématise les données issues de ce chapitre et les objectifs des chapitres suivants. Ce chapitre a donc permis de décrire les données d'entrée :

- la géométrie de l'éprouvette utilisée (AE2) ;
- les procédures de mélangeage et de cuisson retenues ;

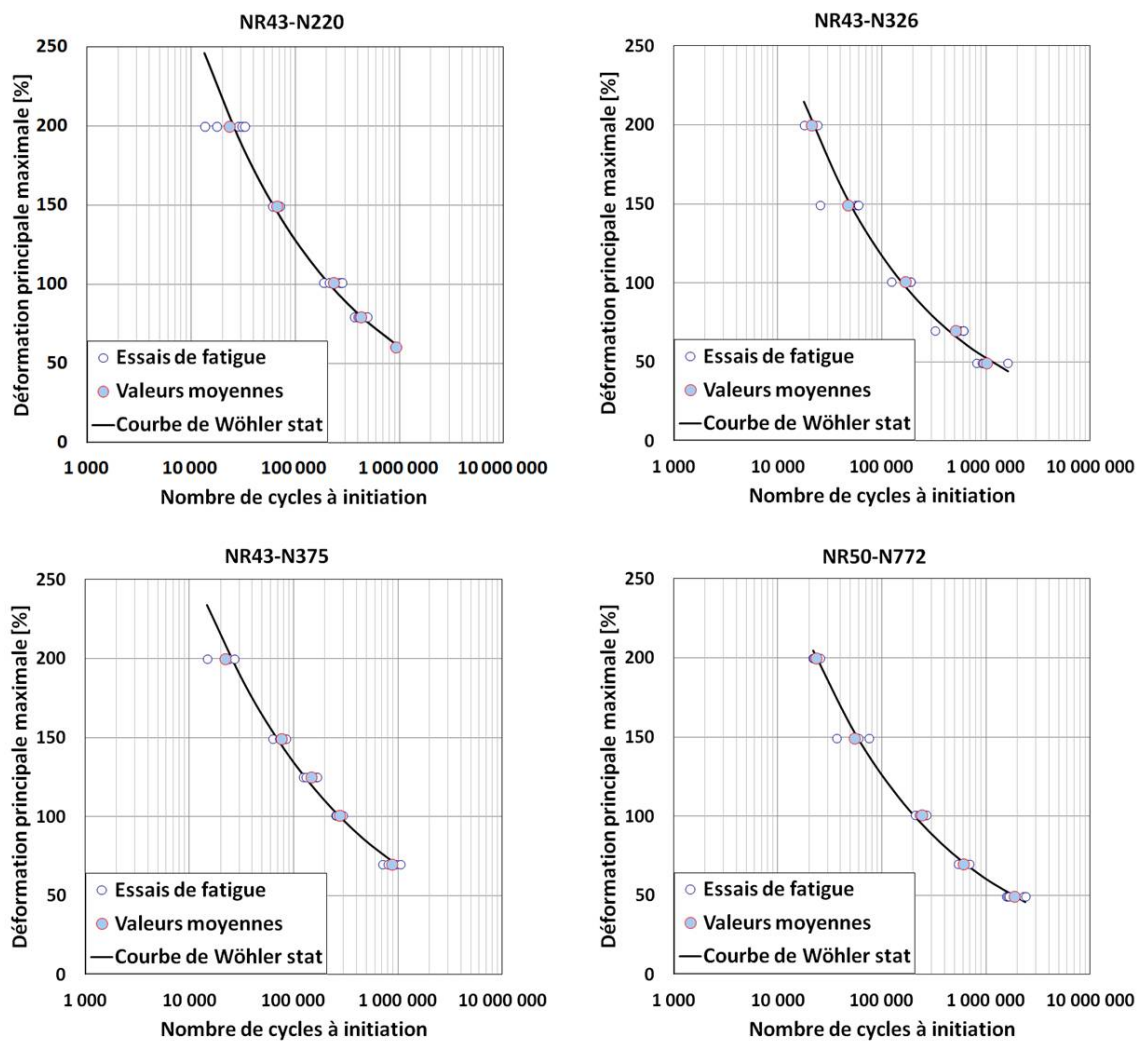


Figure 2.25 – Courbes de Wöhler des mélanges NR à différents types de noir de carbone

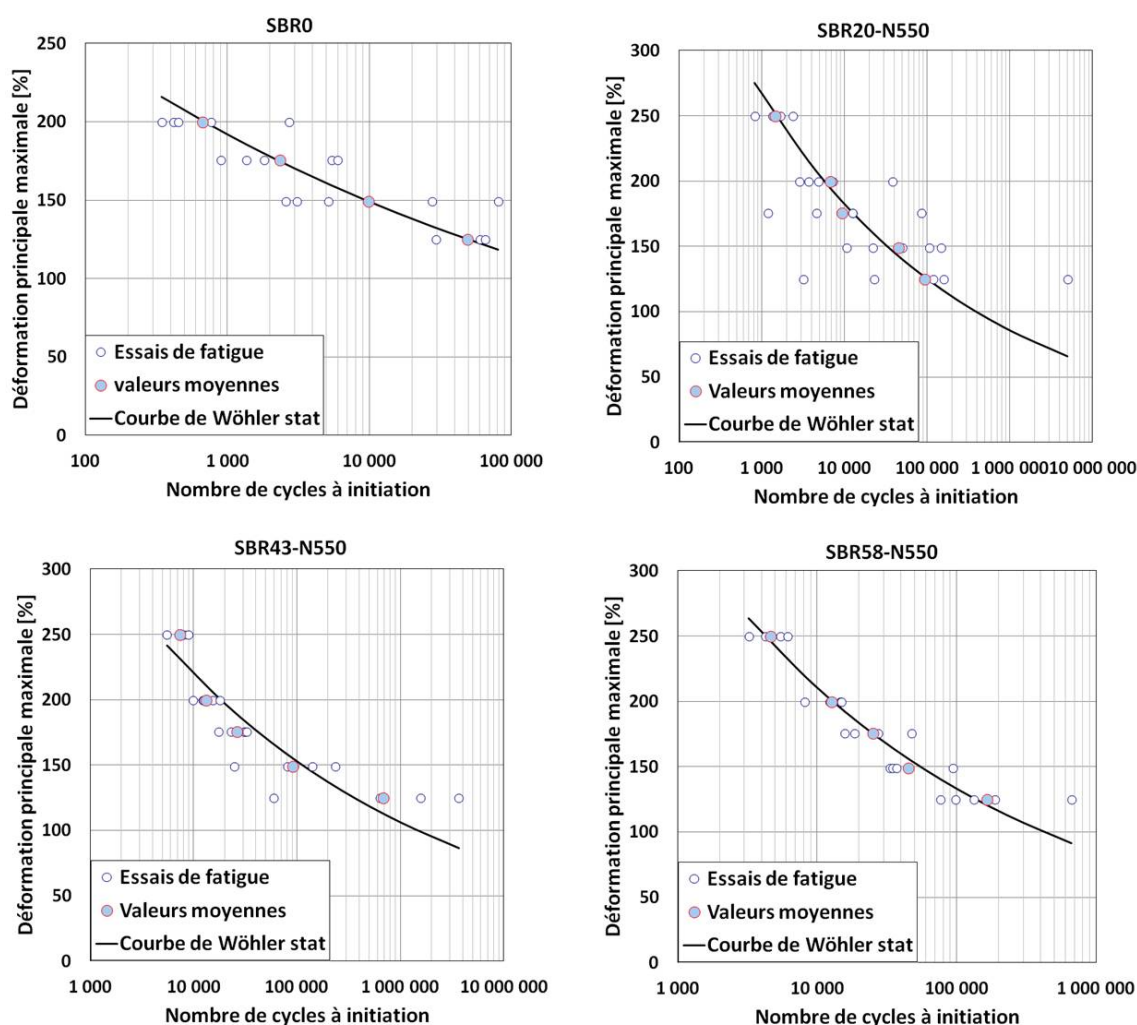


Figure 2.26 – Courbes de Wöhler des mélanges SBR à différents taux de noir de carbone

- les formulations des matériaux étudiés ;
- les conditions des chargement pour les essais de fatigue.

L'ensemble de ces données (cadre noir) confère des propriétés de dispersion des charges, (évaluées au Dispergrader), et donc des sites potentiels d'amorçage de fissures de fatigue, ainsi que des champs mécaniques (cadre vert).

La combinaison de ces éléments génère l'activation de sites d'amorçage. L'utilisation de la micro-tomographie aux rayons-X et de la microscopie électronique à balayage va nous permettre de localiser les sites d'amorçage activés et de décrire les mécanismes et scénarios d'endommagement. C'est l'objet du Chapitre 3 (cadre tirets rouges).

Afin de comprendre les mécanismes dissipatifs associés à l’amorçage, nous développerons, au Chapitre 4, un protocole de mesures thermographiques à l’échelle de la microstructure permettant d’accéder aux gradients d’énergie dissipée autour d’un agglomérat de noir de carbone (cadre ligne rouge).

Enfin, ce protocole sera utilisé au Chapitre 5 à l’échelle mésoscopique pour l’application d’un critère énergétique visant la prédiction rapide des propriétés en fatigue (cadre tirets-points rouges).

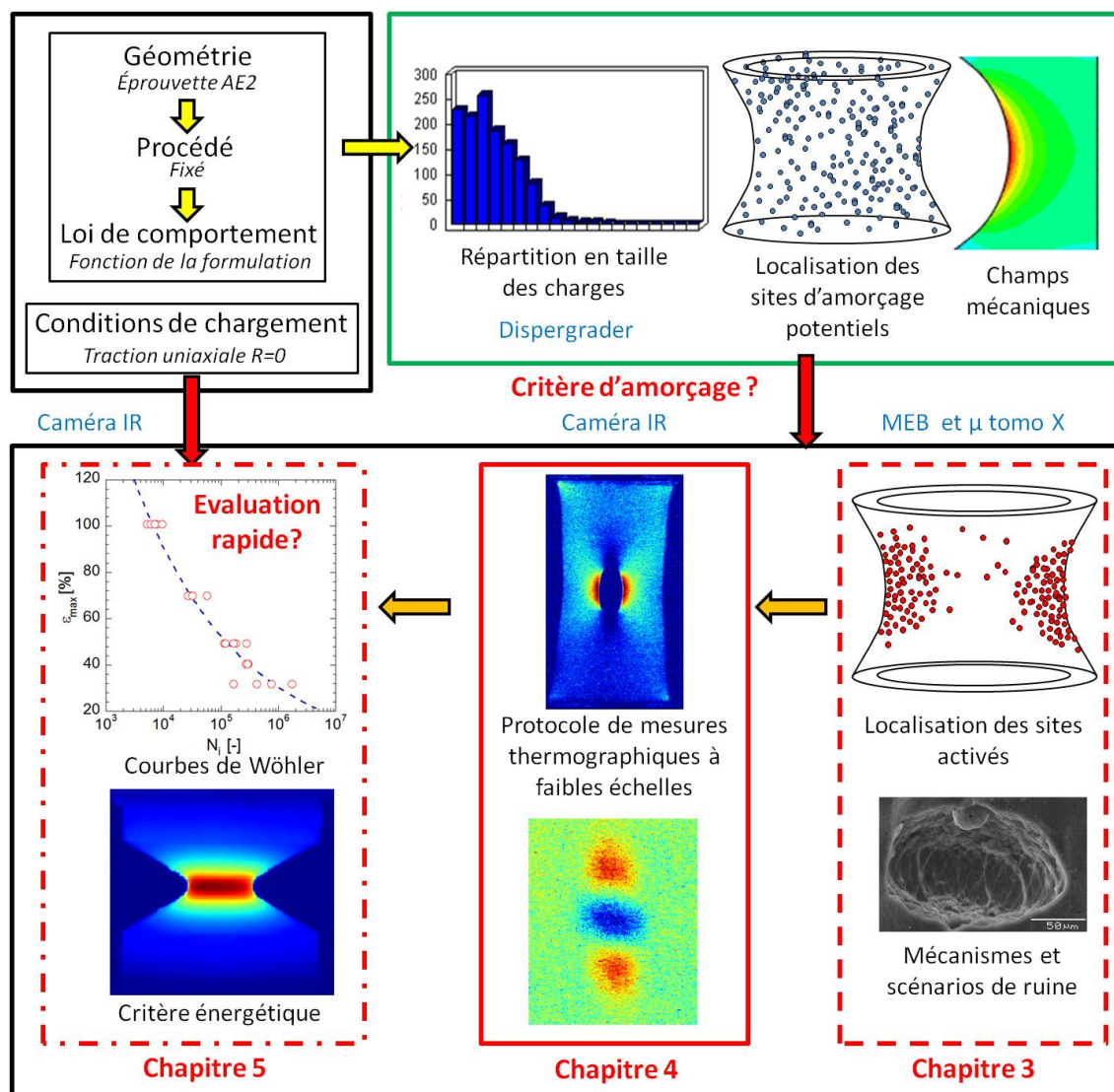


Figure 2.27 – Logigramme bilan des données d’entrée et des objectifs des chapitres suivants.



---

## Description des mécanismes et des scénarios de ruine

*Ce chapitre présente les résultats relatifs aux observations des mécanismes et des scénarios d'endommagement par fatigue. La première partie est un état de l'art synthétique des mécanismes d'endommagement en fatigue dans les matériaux élastomères. La deuxième partie décrit les protocoles d'étude des essais de fatigue interrompus et définit le vocabulaire utilisé par la suite. Les observations de l'endommagement nous permettent d'établir les scénarios de ruine et de décrire les sites d'amorçage de fissures. Ceci est l'objet de la troisième partie. Nous verrons que le scénario de ruine dépend principalement de la nature de la gomme (NR ou SBR) mais également du taux de noir de carbone et du niveau de déformation. Cela nous permettra d'interpréter la dispersion des résultats de fatigue. Nous verrons également que, dans notre cas, les sites d'amorçage sont localisés au voisinage de la peau et peuvent être de natures différentes, menant à des mécanismes distincts. Dans la quatrième partie, nous nous focalisons sur les matrices NR et nous proposons, sur la base des observations MEB, deux types de mécanismes d'amorçage de fissures sur des défauts inclusionnaires : un premier cas relatif aux agglomérats de noir de carbone, et un second cas relatif aux oxydes de zinc. Enfin, la cinquième partie est une synthèse de ces observations permettant de caractériser les mécanismes et scénarios d'endommagement par fatigue.*



## 3.1 Etat de l'art : l'endommagement en fatigue

Dans cette partie nous présentons les principaux résultats de la littérature sur l'endommagement en fatigue des élastomères. Pour cela, trois points nous paraissent essentiels :

- décrire des sites d'amorçage : où sont-ils localisés ? Quelle est leur nature ? Quels sont les mécanismes associés ?
- caractériser la population : mono ou multi amorçage ? Quelle est son évolution au cours de la durée de vie ?
- définir le scénario d'endommagement : par quoi la ruine est-elle pilotée ? Quel est le ratio amorçage/propagation ?

Sur ces trois points, nous cherchons également à savoir quelle est l'influence de la formulation. Nous distinguerons d'abord les formulations à base de caoutchouc naturel puis celles à base d'élastomères synthétiques.

### 3.1.1 Les sites d'amorçage

Dans le cas des NR, plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que les sites d'amorçage par fatigue sont localisés en surface et sub-surface (Le Cam, 2005), (Bennani, 2006), (Le Saux, 2010). Par ailleurs, Legorju Jago et Bathias (2002) montrent que dans le cas d'une forte pression hydrostatique, les fissures apparaissent dans tout le volume et pas uniquement en surface.

Dans la majorité des cas, ces sites sont des inclusions, qui peuvent être de différentes natures : des agglomérats de silice (Bennani, 2006) ou de noir de carbone (Saintier *et al.*, 2006), (Le Cam *et al.*, 2013) en fonction de la charge renforçante, ou des oxydes (Le Cam, 2005), (Saintier *et al.*, 2006). Les tailles recensées sont très variables, allant de 5 à 200 $\mu\text{m}$  pour les oxydes et les agglomérats de silice, et de 100 à 400 $\mu\text{m}$  pour les agglomérats de noir de carbone. Les oxydes de zinc semblent jouer un rôle prédominant d'après Legorju Jago (2007). Notons toutefois que dans leur cas, les formulations indiquent des quantités de 10phr de ZnO, donc très supérieures à celles habituellement rencontrées dans les mélanges industriels qui sont aujourd'hui inférieures à 5phr.

Dans le cas des élastomères synthétiques, Le Cam (2005) montre que l'amorçage sur un SBR se fait aussi bien en surface que dans le volume, sans influence du niveau de sollicitation. L'étude des sites d'amorçage ne permet pas de déceler la présence d'une hétérogénéité de microstructure, l'auteur postule que le défaut est une zone survulcanisée de 200 à 300 $\mu\text{m}$ . Hainsworth (2007) montre que, sur une éprouvette en silicone, la fissure s'amorce sur un défaut de surface dû au procédé de découpe jet d'eau générant localement une concentration de contrainte. Le Saux (2010) étudie un CR et montre que les sites d'amorçage apparaissent dans tout le volume et sont générés par des agglomérats de silice. Poisson (2012) étudie également un CR et montre que la rupture est due à une fissure amorçant sur le plan de joint de l'éprouvette. Enfin, Legorju Jago et Bathias (2002) montrent que comme pour

un NR, dans un SBR l'amorçage a lieu dans tout le volume dans le cas d'une forte pression hydrostatique.

#### 3.1.2 La population de défauts

Les données statistiques sur la population de défauts sont rares dans la littérature, seules les études de Le Saux (2010), Le Saux *et al.* (2010a) et Marco *et al.* (2013) en utilisent ce qui leur permet de caractériser la population de défauts. Ils montrent notamment que, dans le cas du CR, l'endommagement apparaît rapidement dans tout le volume, et que la densité volumique de défauts dépend du niveau de déformation et se stabilise dès 10% de la durée de vie. Dans le cas du NR, ils montrent que la densité volumique de défauts continue à croître au cours de l'essai de fatigue. Donc dans les deux cas, la population est de type multi-amorçage dépendant du niveau de déformation. En revanche, dans le cas du CR elle ne dépend pas du nombre de cycles alors que dans le cas du NR elle en dépend. L'explication proposée par Marco *et al.* (2013) est la suivante : dans le cas du CR, le matériau n'étant pas optimisé pour la fatigue, il présente de "grosses" inclusions de silice, l'amorçage est donc piloté par la microstructure. Les sites s'activent très tôt dans tout le volume. Dans le cas du NR, optimisé pour la fatigue, les inclusions sont plus petites, l'amorçage est donc principalement piloté par les champs mécaniques. Les sites s'activent uniquement en peau, là où les grandeurs mécaniques sont les plus sévères, et tout au long de la durée de vie. Le scénario d'endommagement est donc différent. La localisation des sites d'amorçage est toujours liée aux champs mécaniques, mais dans le cas présent, l'effet est accentué par la géométrie de l'éprouvette AE2.

#### 3.1.3 Le scénario de ruine

Comme nous venons de le voir, le scénario de ruine dépend de la nature de l'élastomère. Si le scénario de ruine du NR diffère de celui du CR dans la mesure où la population de défauts ne se stabilise pas, pour les deux matériaux, la ruine est essentiellement pilotée par la phase de propagation, puisque dans les deux cas l'amorçage a lieu très tôt. C'est aussi ce qui est mis en évidence par Bennani (2006), Le Cam (2005) et Saintier *et al.* (2006) qui montrent que sur un NR l'amorçage a lieu dès les premiers cycles et 75% à 80% de la durée de vie correspond à une phase de micro-propagation d'une fissure de quelques centaines de microns à une fissure de 1mm. Hainsworth (2007) et Legorju Jago (2007) s'accordent également sur le fait que sur un NR de nouvelles fissures (ou cavités) apparaissent tout au long de la durée de vie.

Dans le cas d'un silicone, Hainsworth (2007) montre que la fissure s'amorce après 75% de la durée de vie moyenne et qu'au-delà de 80% de la durée de vie, d'autres fissures s'amorcent en surface, sur des défauts dus au procédé, mais ne se propagent pas. Dans le cas d'un SBR, les faciès de rupture étudiés par Le Cam (2005) montrent une propagation en deux étapes : une phase de propagation lente où le

faciès est rugueux suivie d'une phase de propagation rapide et instable. Ainsi dès la première fissure amorcée, la propagation rapide ne laisse pas le temps à d'autres sites d'amorçage de s'activer. Dans ces cas, la ruine est essentiellement pilotée par le nombre de cycles à l'amorçage.

Ces différences de scénarios d'endommagement peuvent notamment s'expliquer par les propriétés en fissuration. En effet, le NR a la particularité de cristalliser sous sollicitation (Toki *et al.*, 2000), (Chenal *et al.*, 2007) ce qui lui confère une excellente tenue à la fissuration, avec une chute de la vitesse de propagation (Bathias *et al.*, 1998) et le phénomène de bifurcation de fissures (Busfield *et al.*, 1999), (Saintier, 2001). Cela laisse alors le temps à de nombreux sites d'amorçage de s'activer. En effet, les faciès de rupture associés sont très rugueux (Kim et Jeong, 2005), (Le Cam, 2005), (Bennani, 2006) ce qui plaide en faveur d'un multi-amorçage et d'une propagation lente. L'étude des fonds de fissures met également en évidence la présence de ligaments (Le Cam *et al.*, 2004), (Bennani, 2006), (Beurrot *et al.*, 2010) et d'une zone cristallisée (Rublon, 2014).

Dans le cas du CR le scénario de ruine peut également s'expliquer par le phénomène de renforcement. En effet, le CR cristallise sous sollicitation, donc une fois les sites d'amorçage activés sur les "grosses" inclusions, la propagation est relativement lente ce qui laisse le temps à l'ensemble des cavités de se propager progressivement.

### 3.1.4 Mécanismes d'amorçage

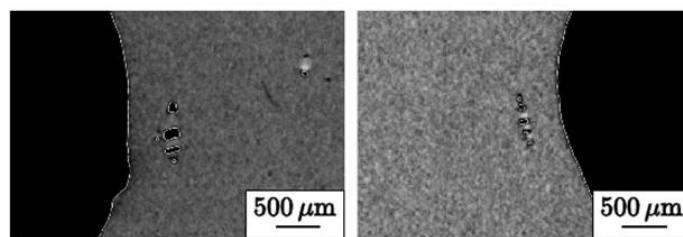
La littérature met en avant trois mécanismes distincts d'amorçage de fissure autour d'une inclusion, tous rencontrés dans le cas du CR chargé de silice étudié par Le Saux (2010) :

- la cavitation entre deux (ou plus) inclusions très proches (Figure 3.1a) ;
- la rupture de l'inclusion (Figure 3.1b) ;
- l'apparition de cavités aux pôles d'une inclusion (Figure 3.1c).

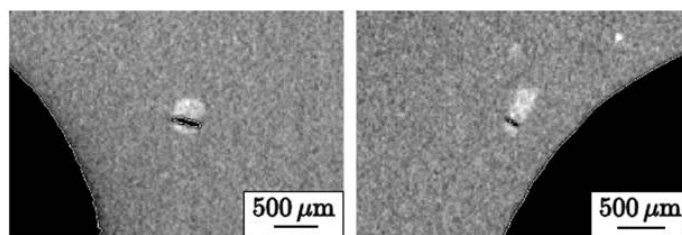
Le mécanisme de cavitation entre deux inclusions proches est également rencontré par Le Cam *et al.* (2004) et Legorju Jago (2007) dans du NR chargé au noir de carbone. Les cavités sont orientées suivant la direction de chargement associée à la déformation principale maximale, et peuvent apparaître quelle que soit la nature des inclusions.

La rupture d'une inclusion a lieu sur des agglomérats de noir de carbone de taille très importante (entre 200 et 400 $\mu\text{m}$ ) (Le Cam *et al.*, 2013) mais également sur des inclusions de silice qui peuvent être de petite taille (5 $\mu\text{m}$ ) (Bennani, 2006).

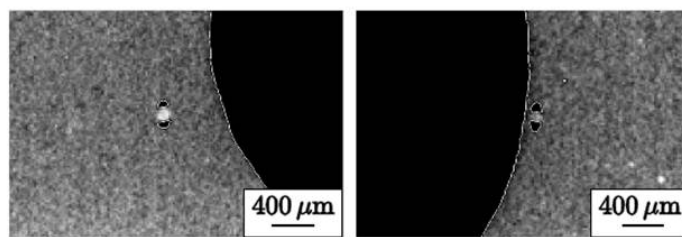
L'apparition de cavités polaires a lieu généralement sur des inclusions isolées, soit par décohérence entre la matrice et l'inclusion, soit par cavitation aux pôles. Le mécanisme dépend de la nature de l'inclusion, décohérence dans le cas d'inclusions de types  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  (Saintier *et al.*, 2006) et cavitation dans le cas d'un agglomérat de noir de carbone (Saintier *et al.*, 2006), (Le Cam *et al.*, 2013). Saintier *et al.* (2006) montrent également que la contrainte de cavitation dépend de la forme de l'inclusion et de son



(a) cavitation entre des particules proches



(b) rupture des inclusions



(c) cavités polaires

Figure 3.1 – Mécanismes d'amorçage rencontrés dans la littérature, (tirée de (Le Saux, 2010)).

module et Le Cam *et al.* (2013) ajoutent que dans ce cas, l'agglomérat est recouvert de gomme liée.

En 1983, Gent et Park (1983) mènent une étude expérimentale afin de caractériser les mécanismes d'amorçage autour d'une inclusion rigide sphérique. Ils étudient notamment l'influence de l'interface inclusion-matrice, la taille de l'inclusion et l'interaction entre deux inclusions. Pour cela ils utilisent cinq types de matrices toutes transparentes, ce qui permet une observation directe des phénomènes. Les inclusions rigides sphériques sont des billes de verre, dont le diamètre varie entre 60 et 500 $\mu\text{m}$ . Elles sont préalablement traitées afin d'obtenir différentes qualités d'interface avec les matrices, et placées au centre de l'éprouvette de façon à pouvoir négliger tout effet de bord. Notons ici que la cohésion des billes de verre est parfaite. Les résultats sont les suivants :

a) Inclusion isolée et interface forte

Le mécanisme d'amorçage se fait par la formation d'une cavité à l'un des pôles de l'inclusion dans la direction de traction, à partir d'un certain niveau de contrainte.

Au cours du chargement, la cavité croit et d'autres se forment toujours dans le sens de traction, jusqu'à rupture de l'éprouvette (Figure 3.2 a)).

b) Inclusion isolée et interface faible

La formation de cavité apparaît pour des niveaux de déformation plus faibles que dans le cas d'une interface forte. Elle est suivie d'une décohésion soudaine et la rupture est brutale (Figure 3.2 b)).

c) Inclusion isolée sans interface

La fissure s'amorce très tôt (pour des niveaux de déformation très faibles) par une décohésion soudaine à l'un des pôles. La rupture est brutale (Figure 3.2 c)).

d) Deux inclusions alignées dans le sens de traction

On observe d'abord la formation de petites cavités au niveau des pôles "internes", et ce pour une contrainte critique inférieure au cas d'une inclusion isolée. En augmentant la contrainte, une large cavité apparaît soudainement entre les deux inclusions. Elle croit doucement jusqu'à dépasser l'intervalle des inclusions puis mène à la rupture brutale de l'éprouvette (Figure 3.2 d)).

Gent et Park (1983) montrent également que les contraintes de décohésion et de cavitation augmentent quand le diamètre de l'inclusion diminue. Cette étude a permis une analyse fine des mécanismes d'amorçage, toutefois il ne s'agit pas de sollicitations en fatigue, ce qui peut avoir une influence sur les mécanismes observés.

### 3.1.5 Bilan

Le Tableau 3.1 permet de synthétiser les différentes réponses obtenues puis de dégager les questions ouvertes et les objectifs du chapitre.

Notons que la localisation dépend essentiellement de la géométrie de l'éprouvette et des conditions de chargement, il est donc difficile de classer ce point par type de matrice.

La littérature permet de mettre en évidence l'influence de la nature de l'élastomère sur le scénario d'endommagement et la nécessité d'avoir des données statistiques permettant notamment de répondre aux questions suivantes :

- quelle est l'influence du niveau de sollicitation sur les sites d'amorçage, la population de défauts et le scénario d'endommagement ?
- Quelle est l'influence du taux et du type de charge sur les sites d'amorçage, la population de défauts et le scénario d'endommagement ?
- Quelle est l'influence de la nature de l'inclusion sur le mécanisme d'amorçage ?

Ce sont les questions auxquelles nous tenterons de répondre dans ce chapitre. L'objectif est donc de générer une base de données statistiques permettant de caractériser une population de défauts et de définir le scénario d'endommagement en fonction de

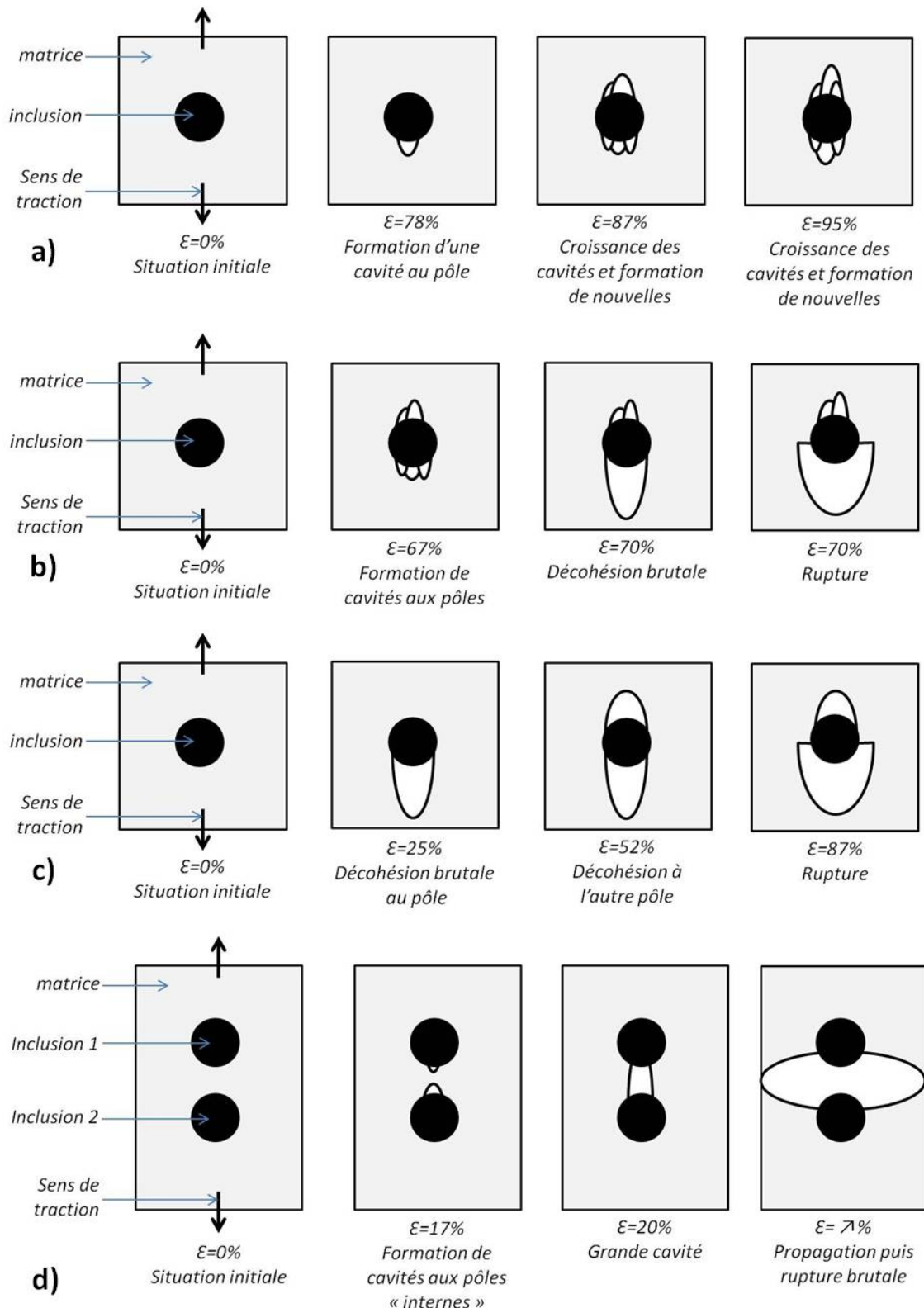


Figure 3.2 – Mécanismes d'amorçage proposés par (Gent et Park, 1983) : a) Inclusion isolée et interface forte, b) Inclusion isolée et interface faible, c) Inclusion isolée sans interface, d) Deux inclusions alignées dans le sens de traction.

Caractéristiques	CR	NR	autres synthétiques
Localisation des sites d'amorçage	dépend de la géométrie de l'éprouvette et des conditions de chargement		
Nature des sites d'amorçage	inclusions	inclusions	défauts dus au process
Population de défauts	multi-amorçage sans stabilisation	multi-amorçage avec stabilisation	mono-amorçage
Scénario de ruine	amorçage précoce, piloté par la propagation lente	amorçage précoce, piloté par la propagation relativement lente	amorçage tardif, propagation rapide

Tableau 3.1 – Synthèse des réponses apportées par l'étude bibliographique.

la formulation et du niveau de déformation. Pour cela, nous utilisons les éprouvettes AE2 qui sont représentatives du process avec une population d'inclusions (distribution spatiale et dispersion en taille) donnée (Chapitre 2) et pour lesquelles nous connaissons les propriétés en fatigue (courbes de Wöhler). De plus, les gradients de déformation induits par la géométrie de l'éprouvette permettent une analyse de l'endommagement extrêmement riche.

## 3.2 Protocoles d'étude

Dans cette partie nous présentons d'abord les deux protocoles d'étude utilisés puis nous définissons le vocabulaire employé par la suite afin d'éviter toute ambiguïté.

### 3.2.1 Protocole 1

Le premier protocole consiste à suivre l'endommagement d'une éprouvette donnée au cours d'un essai de fatigue. Pour cela, l'essai de fatigue est interrompu à intervalle régulier et, à chaque interruption, l'éprouvette est observée au micro-tomographe et au MEB (Figure 3.3). De façon à rendre les cavités visibles, les éprouvettes sont étirées de 3mm (ce qui correspond à une déformation principale maximale de 49.4% en peau au niveau de la section centrale) lors des observations MEB et tomographiques. L'avantage de ce protocole est qu'il permet de suivre l'évolution de l'endommagement et celle d'une fissure donnée au cours d'un chargement de fatigue. Cependant, les observations MEB et tomographiques peuvent générer un endommagement parasite difficile à quantifier.

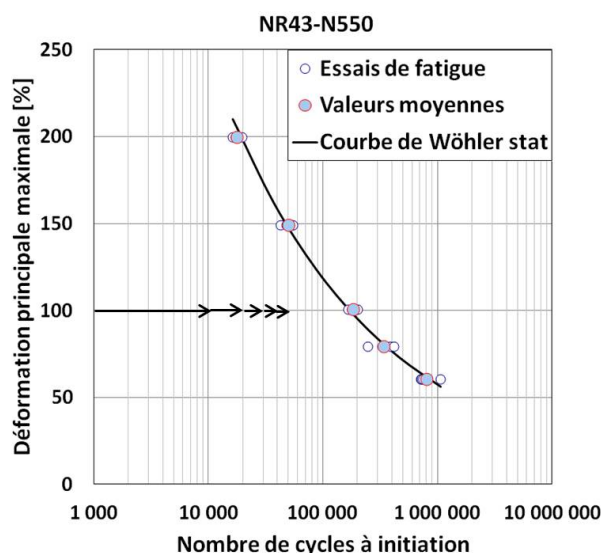


Figure 3.3 – Principe du protocole 1.

Ce protocole a été appliqué à 100% de déformation sur les NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550 et à 150% de déformation sur le SBR43-N550.

### 3.2.2 Protocole 2

Dans le but d'avoir des données statistiques, un second protocole est mis en place. Il consiste à observer un groupe d'éprouvettes, une par niveau de déformation et pourcentage de durée de vie donnés. Nous fixons trois niveaux de déformation (60%, 100% et 200%) et trois pourcentages de durée de vie (20%, 40% et 60%) évalués par



rapport à la durée de vie moyenne pour chaque niveau de déformation (Figure 3.4). L'avantage de ce protocole est d'une part de s'abstraire de l'endommagement généré par le MEB ou le tomographe puisque les éprouvettes ne sont pas recyclées après les observations, et d'autre part d'avoir des données statistiques.

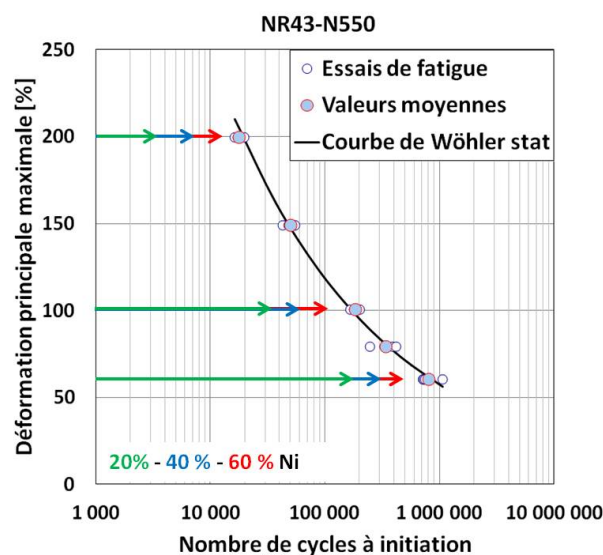


Figure 3.4 – Principe du protocole 2.

Nous verrons que les observations tomographiques issues du protocole 1 ainsi que les observations des faciès de rupture montrent que l'endommagement apparaît essentiellement au voisinage de la surface. Les observations menées lors du protocole 2 sont donc réalisées uniquement au MEB.

Les éprouvettes sont toujours étirées de 3mm grâce à des barrettes en PMMA transparentes aux rayons X. Une méthodologie d'observation a été mise en place et appliquée systématiquement.

#### a Définition de la zone observée

La zone observée est la zone centrale de l'éprouvette, limitée à une hauteur de 3.75mm, en position étirée (Figure 3.5 a)).

Afin de pouvoir mettre en évidence une éventuelle influence de l'injection sur la symétrie des phénomènes, l'éprouvette est divisée en quatre quarts, représentés en vue de dessus en Figure 3.5 b). La notation est la suivante :

- PL1 (Parting Line 1 plan de joint) : quart contenant, au centre, le plan de joint côté point d'injection ;
- PL2 : quart contenant, au centre, le plan de joint opposé au point d'injection ;
- PL1-PL2 : quart ayant PL1 à gauche et PL2 à droite, en regardant l'éprouvette de face ;

- PL2-PL1 : quart ayant PL2 à gauche et PL1 à droite.

De façon à éviter les doublons, chaque quart est observé sur une longueur latérale apparente de 6.9mm, correspondant à un angle de  $90^\circ$  (Figure 3.5 c) et d)).

Afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la déformation locale, la zone d'étude est divisée en cinq tranches de 0.75mm de hauteur, centrées sur la tranche 1 comme le montre la Figure 3.6 a). Ainsi, la tranche 1 correspond à une déformation locale équivalente à la déformation macroscopique appliquée, et les tranches 2-2' et 3-3' correspondent à des déformations locales inférieures, évaluées par un calcul éléments finis.

Enfin, pour avoir un protocole de mesure répétable, chaque tranche est divisée en 7 zones (de hauteur 0.75mm et de longueur 1mm environ, numérotées de gauche à droite comme le montre la Figure 3.6 b)) pour lesquelles une image de référence est prise. Cette image de référence correspond à un zoom de X130. Nous recensons ici l'ensemble des fissures ayant une longueur en surface supérieure à  $5\mu\text{m}$ .

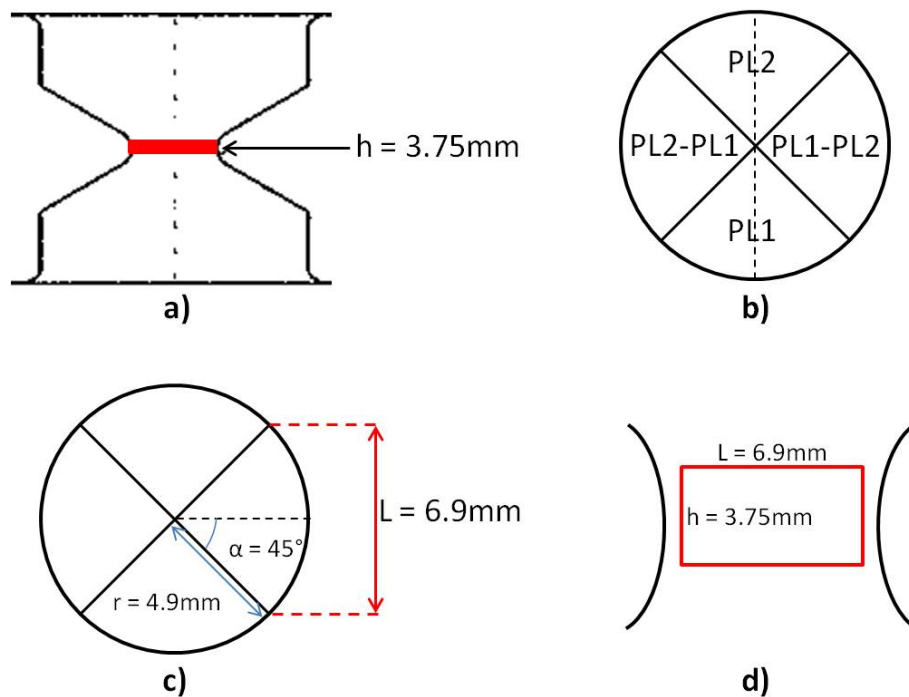


Figure 3.5 – Définition de la zone observée.

## b Analyse des fissures

Les fissures supérieures à  $5\mu\text{m}$  sont analysées et répertoriées de la façon suivante :

- identification de l'éprouvette : matériau, déformation macroscopique et pourcentage de durée de vie;

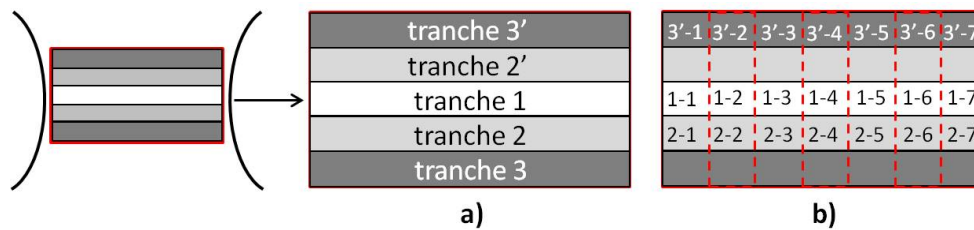


Figure 3.6 – Définition des tranches et des images de référence.

- identification de la zone : le quart (PL1, PL2, PL1-PL2 ou PL2-PL1), la tranche et donc la déformation locale correspondante ;
- identification de la localisation : sur le plan de joint ou hors plan de joint (Figure 3.7) ;
- identification de la nature du site d'amorçage : avec ou sans inclusion visible, dont la nature est identifiée par analyse EDS ;
- mesure de la taille de l'inclusion et de la longueur de la fissure ;
- identification du "stade", défini dans la partie 3.4.

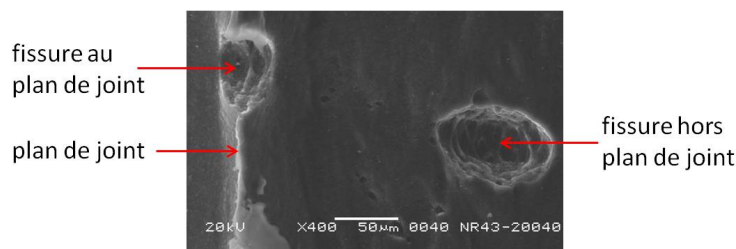


Figure 3.7 – Localisation, au plan de joint et hors plan de joint.

Ce protocole a été appliqué sur les matériaux NR43 pour les différents types de noir de carbone selon le Tableau 3.2. L'analyse d'une éprouvette (correspondant à une croix dans le tableau) nécessite environ deux jours. Ces observations ont permis de générer une base de données dynamique sous Excel, mise en place par Simon Noizet lors de son stage.

### 3.2.3 Vocabulaire

L'objectif de cette section est de définir le vocabulaire utilisé par la suite afin d'éviter toute ambiguïté sur les termes employés.

- matrice : matériau considéré homogène constitué de la gomme renforcée par les agrégats de noir de carbone inférieurs à  $0.5\mu\text{m}$ . Cette valeur est fixée en fonction de la résolution du MEB et de la taille des inclusions recensées. De plus, nous avons vu au Chapitre 1 que la taille des agrégats de noir de carbone était définie comme comprise entre 100 et 500nm ;

$\varepsilon$ [%]	$\%N_i$	N220	N326	N375	N550	N772
60	20				X	
	40				X	
	60				X	
100	20	X	X	X	X	X
	40	X	X	X	X	X
	60	X	X	X	X	X
200	20				X	
	40				X	
	60				X	

Tableau 3.2 – Application du protocole 2 sur les matériaux NR43 pour différents types de noir de carbone. Pour plus de lisibilité, les matériaux sont ici désignés par leur type de noir de carbone.

- inclusion : hétérogénéité de microstructure supérieure à  $0.5\mu\text{m}$ . Les inclusions peuvent être de natures différentes ;
- agglomérat de noir de carbone : inclusion de noir de carbone ;
- site d'amorçage : site à l'origine de l'ouverture d'une cavité. Un site d'amorçage peut être uniquement activé, c'est-à-dire qu'il génère l'ouverture d'une cavité sans générer de fissure de fatigue avec propagation ;
- défaut : cavité supérieure à  $5\mu\text{m}$  ;
- surface : par le terme "surface" de l'éprouvette on désigne la surface et la sub-surface correspondant à une épaisseur de  $0.5\text{mm}$  environ ;
- grandeur macroscopique : associée au déplacement imposé ;
- grandeur locale : associée à la tranche considérée ;
- grandeur microscopique : associée au site d'amorçage ;
- scénario d'endommagement : relatif à la population de défauts menant à la ruine ;
- mécanismes d'endommagement : relatif à un site d'amorçage ;
- Ni : nombre de cycles correspondant au critère de fin de vie de TBVC, c'est-à-dire à l'"initiation" d'une fissure de  $2\text{mm}$ . A ne pas confondre avec le nombre de cycles nécessaire à l'amorçage d'une cavité par exemple ;
- propagation : associée à la propagation de fissures "microscopiques", mesurant de quelques microns à  $2\text{mm}$ , taille critique correspondant au critère de fin de vie.

## 3.3 Scénarios de ruine et sites d'amorçage

Les essais de fatigue, l'analyse des faciès de rupture faite par TBVC ainsi que l'application des protocoles 1 et 2 nous permettent d'une part de dégager les scénarios de ruine des différents matériaux étudiés et d'autre part de décrire les sites d'amorçage des fissures de fatigue. La première section présente les scénarios de ruine des matériaux à matrice SBR et NR et propose une interprétation des résultats de fatigue présentés au Chapitre 2 (section 2.3.4). La seconde section décrit les sites d'amorçage, en se focalisant sur les sites de nature inclusionnaire.

### 3.3.1 Scénarios de ruine

L'objectif ici est de mettre en avant le scénario menant à la ruine de l'éprouvette grâce à l'analyse des faciès de rupture à la loupe binoculaire faite par TBVC et aux observations relatives aux protocoles 1 et 2.

#### 3.3.1.1 Cas des matrices SBR

##### a Analyse globale

Dans le cas des matériaux à matrice SBR, l'analyse des faciès de rupture met en avant une rupture due à une fissure partant au plan de joint (c'est-à-dire sur un défaut géométrique dû au plan de joint), quels que soient le niveau de déformation et le taux de noir de carbone. Cette tendance est confirmée par l'essai de fatigue interrompu tous les 10 000 cycles mené sur le SBR43-N550 (protocole 1). En effet, aucune cavité n'est détectée (pour la résolution du tomographe, soit  $8\mu\text{m}$ ) jusqu'à l'amorçage et la propagation rapide d'une fissure unique au plan de joint, menant à la rupture finale de l'éprouvette. Le scénario de ruine est donc de type *mono-amorçage* sur un accident géométrique avec propagation rapide.

Une première observation des courbes de Wöhler des matériaux SBR (Chapitre 2, section 2.3.4) montre une très forte dispersion des résultats de fatigue. Ce résultat peut être **interprété** de la manière suivante.

La durée de vie peut être divisée en deux phases : l'amorçage et la propagation. La propagation est pilotée par la matrice (matériau considéré comme homogène) donc cette phase dépend peu de la localisation de l'amorçage et est peu dispersée. Nous pouvons alors considérer que pour un niveau de déformation donné, le nombre de cycles de la phase de propagation est constant. Dans le cas des matériaux SBR, la phase de propagation semble négligeable devant celle d'amorçage. En effet, le suivi de l'effort au cours d'un essai de fatigue montre une chute très brutale (Figure 3.8) et l'essai de fatigue interrompu à 150% de déformation montre que la fissure s'amorce entre 50 000 et 60 000 cycles pour une durée de vie d'environ 60 000 cycles (aucun défaut n'est détecté à 50 000 cycles, et à 60 000 cycles il

existe une fissure d'environ 2mm correspondant donc au critère de fin de vie de TBVC (Figure 3.9)). De plus, des essais de fatigue à 250% de déformation suivis par caméra infrarouge permettent de détecter l'amorçage d'une fissure et montrent que la phase de propagation correspond à moins de 20% de la durée de vie totale. La durée de vie des matériaux SBR semble donc essentiellement pilotée par le nombre de cycles de la phase d'amorçage.

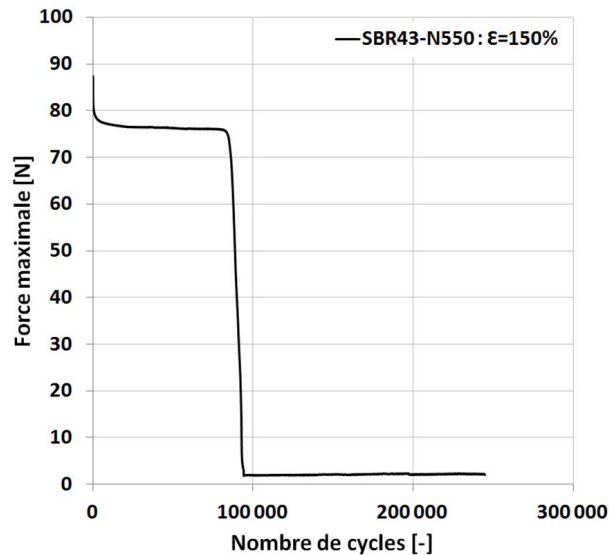


Figure 3.8 – Evolution de la force maximale au cours d'un essai de fatigue sur du SBR43-N550 à 150% de déformation.

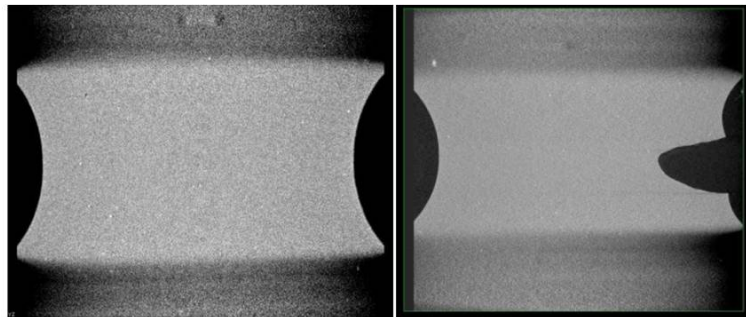


Figure 3.9 – Image tomographique à 50 000 cycles à gauche et 60 000 cycles à droite.

L'amorçage est piloté par l'activation des sites d'amorçage. Dans le cas des SBR, il s'agit d'un accident géométrique lié au plan de joint. L'amorçage dépend alors fortement de la criticité des accidents géométriques, ce qui induit la dispersion observée. Ainsi, dans le cas d'une éprouvette présentant un accident géométrique au plan de joint avec une criticité élevée, l'amorçage est précoce, donc la rupture aussi. Dans le cas d'une éprouvette présentant un accident géométrique au plan

de joint avec une faible criticité, l'amorçage est tardif, donc la rupture aussi.

Les courbes de Wöhler montrent également que la dispersion des résultats tend à diminuer quand le niveau de déformation augmente. Ce résultat est explicable par l'**hypothèse** suivante.

La ruine, notée  $\Delta_{ruine}$ , dépend donc de la criticité de l'accident géométrique, notée  $C_r$ , de la déformation, notée  $\varepsilon$ , et éventuellement d'autres variables, notées  $x$ . Nous pouvons alors écrire :

$$\Delta_{ruine} = f(C_r, \varepsilon, x) \quad (3.1)$$

Deux explications sont alors possibles :

- à haut niveau de déformation, l'effet d'entaille est "gommé" comme le montre la Figure 3.10. Ainsi, à déformation élevée, la ruine dépend peu de la criticité de l'accident géométrique, alors qu'à faible déformation elle en dépend fortement. Le niveau de déformation a donc "plus de poids" que la criticité de l'accident géométrique, il "efface" alors la spécificité du site et par conséquent la dispersion des résultats en fatigue ;
- à haut niveau de déformation, la phase d'amorçage devient très courte et la phase de propagation, qui est plus homogène d'un site à l'autre, a plus de poids dans la durée de vie qu'à bas niveau de déformation, ce qui réduit la dispersion des résultats en fatigue.

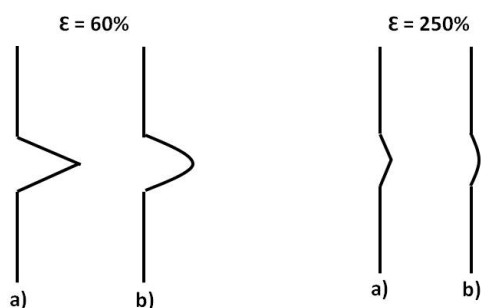


Figure 3.10 – Effet d'entaille en fonction du niveau de déformation.

La Figure 3.11 schématise cette interprétation en considérant que le nombre de cycles de la phase de propagation est constant pour un niveau de déformation donné, et négligeable devant le nombre de cycles nécessaires à l'activation d'un site d'amorçage. Pour chaque éprouvette, nous définissons un couple  $[X, O]$  où  $X$  correspond au nombre de cycles nécessaires à l'amorçage et  $O$  correspond à la durée de vie associée au critère de TBVC. Nous constatons bien que la dispersion sur le nombre de cycles nécessaires à l'activation d'un site d'amorçage est très importante aux bas niveaux de déformation et qu'elle se réduit nettement en

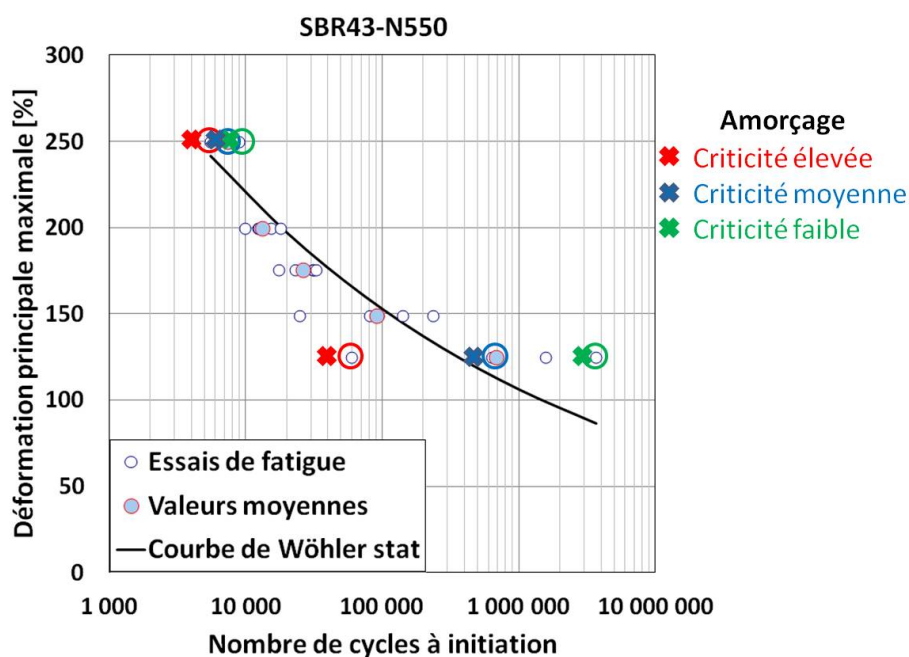


Figure 3.11 – Interprétation de la dispersion des résultats de fatigue du SBR43-N550.

augmentant le niveau de déformation.

#### b Influence du taux de noir de carbone

Le scénario de ruine est le même quel que soit le taux de noir de carbone pour les matériaux SBR étudiés, à savoir mono-amorçage sur un accident géométrique lié au plan de joint avec une propagation rapide.

Par ailleurs, nous constatons que la dispersion des résultats diminue quand le taux de noir de carbone augmente (Chapitre 2, section 2.3.4). Cela peut s'expliquer par le fait que la résistance au déchirement des SBR augmente avec le taux de noir de carbone (Chapitre 2, paragraphe 2.3.1), et que les propriétés en fissuration des SBR chargés sont meilleures. En effet, des essais de fissuration menés au LRCCP montrent que les vitesses de propagation des SBR43-N550 et SBR58-N550 sont nettement inférieures à celle du SBR20-N550 (Figure 3.12). Ainsi, la part respective de l'amorçage par rapport à celle de la propagation diminue ce qui réduit la dispersion. De plus, nous avons vu au Chapitre 2 (section 2.3.3) que plus les SBR sont chargés, meilleure est la dispersion du noir de carbone.

### 3.3.1.2 Cas des matrices NR

#### a Analyse globale



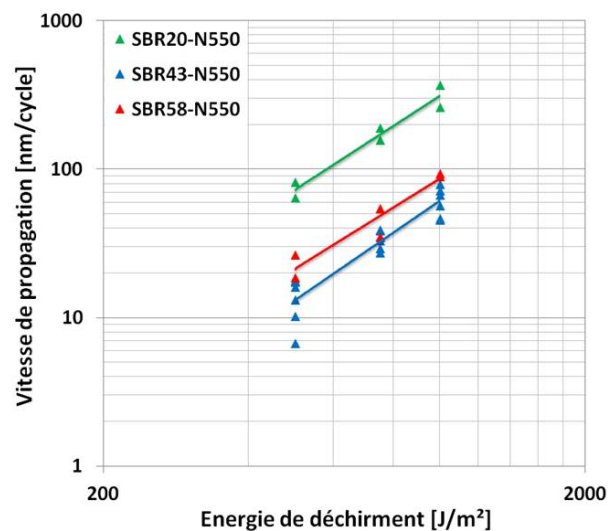


Figure 3.12 – Vitesse de propagation des SBR chargés, essais réalisés par le LRCCP.

Dans le cas des matériaux à matrice NR, l'analyse des faciès de rupture met en avant une rupture due à un multi-amorçage, à la fois sur des accidents géométriques liés au plan de joint et sur des sites d'amorçage hors plan de joint. Cette tendance est confirmée par les essais de fatigue interrompus (protocoles 1 et 2) qui montrent de nombreuses fissures localisées en surface (Figure 3.13). Le scénario de ruine est donc de type *multi-amorçage* sur des sites de différentes natures.

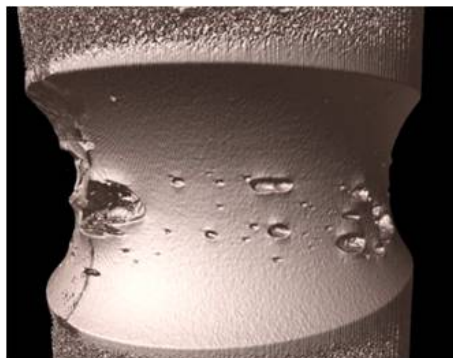


Figure 3.13 – Visualisation de l'endommagement observé par tomographie sur du NR43-N550 sollicité à 100% de déformation pendant 100 000 cycles.

Une première observation des courbes de Wöhler des matériaux NR montre une faible dispersion des résultats de fatigue (comparée à celle observée sur les matériaux SBR). Nous gardons les mêmes hypothèses que précédemment, c'est-à-dire que le nombre de cycles de la phase de propagation est constant pour un niveau de déformation donné. Dans le cas des matériaux à matrice NR, de nombreux

sites d’amorçage s’activent très tôt donc la durée de vie est essentiellement pilotée par la phase de propagation. En effet, les observations relatives aux protocoles 2 montrent que des sites d’amorçage s’activent dès les premiers cycles. Par exemple, dans le cas du NR43-N550, à 20% de la durée de vie, nous comptons 32 défauts à 60% de déformation, 113 défauts à 100% et 205 défauts à 200%. Nous constatons aussi que l’évolution de la force au cours d’un essai de fatigue est moins brutale que dans le cas d’un SBR (Figure 3.14). Ces observations sont en accord avec la littérature présentée plus haut.

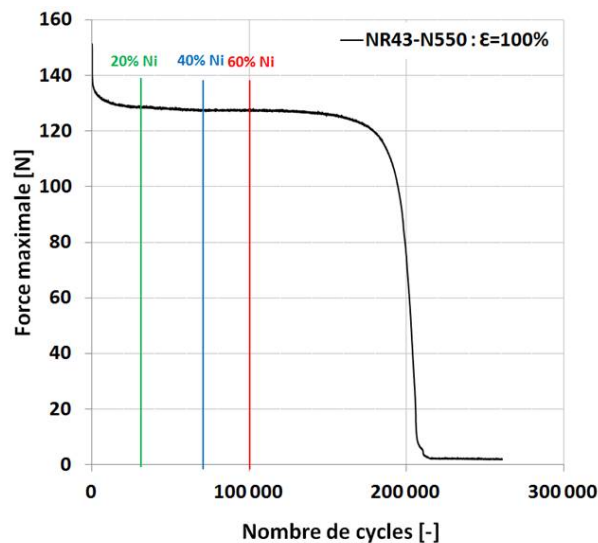


Figure 3.14 – Evolution de la force maximale au cours d’un essai de fatigue sur du NR43-N550 à 100% de déformation.

Les observations MEB et tomographiques sur nos matériaux montrent également que, d’une part, l’amorçage est localisé en surface (aucune cavité n’est détectée dans le volume) et que, d’autre part, le nombre de défauts augmente tout au long de la durée de vie, avec coalescence de certaines fissures (Figure 3.15). L’amorçage semble donc piloté par les champs mécaniques car les matériaux sont très bien dispersés et présentent très peu de gros agglomérats (Chapitre 2, paragraphe 2.3.3). En effet, comme le montre la Figure 3.16 les champs mécaniques de l’éprouvette AE2 sont très hétérogènes ce qui explique la localisation des sites en peau. Ceci est également en accord avec les résultats de Le Saux (2010).

Comme pour les matériaux SBR, nous observons également une diminution de la dispersion quand le niveau de déformation augmente. Les deux interprétations proposées dans le cas des SBR restent valables, à savoir que l’effet d’entaille est gommé à haut niveau de déformation et que la part de cycles associée à la phase de propagation est plus importante à haut niveau qu’à bas niveau de déformation. Par ailleurs, l’analyse des faciès de rupture montre qu’aux bas niveaux de déformation,

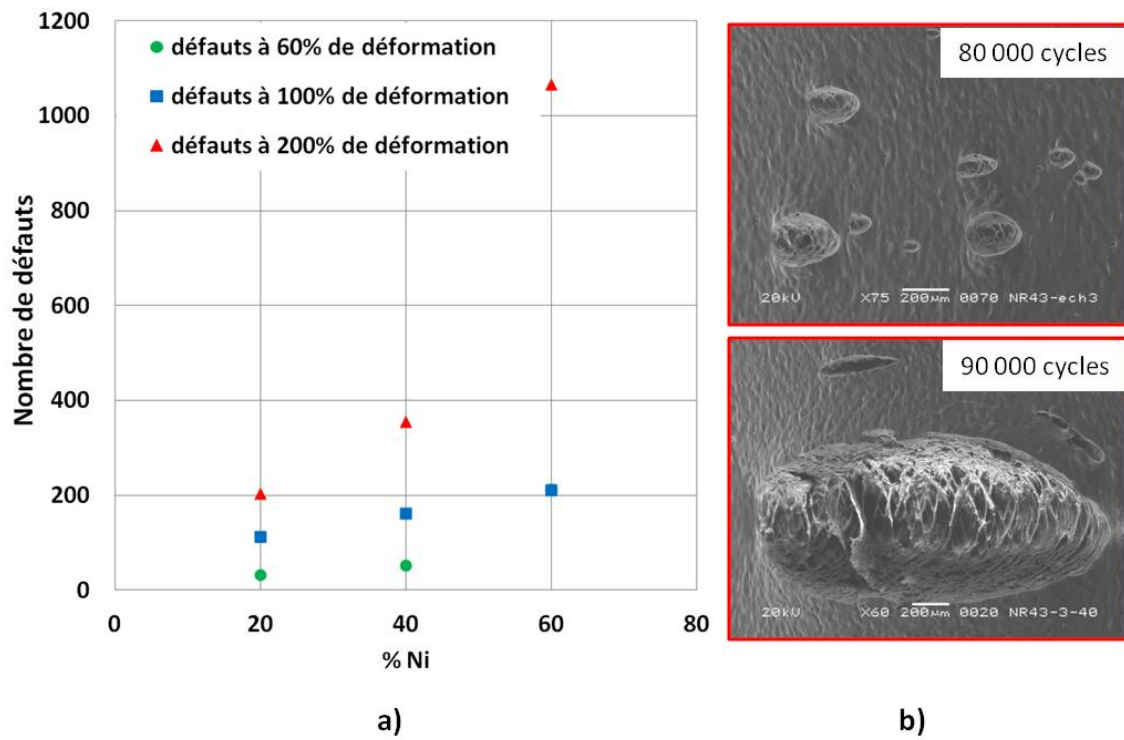


Figure 3.15 – a) Evolution du nombre de défauts total en fonction du pourcentage de durée de vie et de la déformation, b) illustration de la coalescence sur une même zone à 10 000 cycles d'écart (NR43-N550).

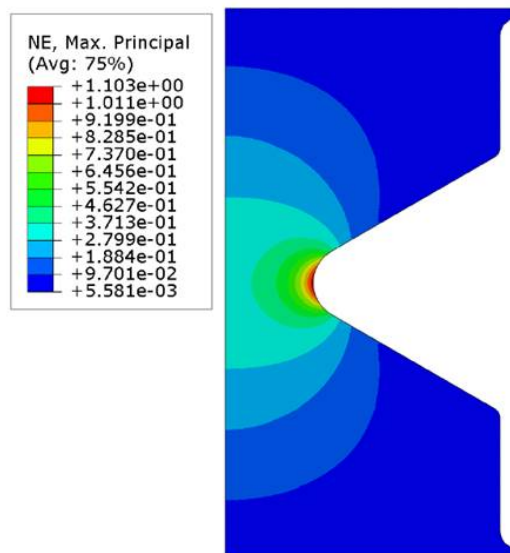


Figure 3.16 – Champ de déformation principale maximale d'une éprouvette AE2.

la ruine est principalement pilotée par des fissures amorçant au plan de joint. C'est également ce qui est mis en évidence par le protocole 2. Sur le NR43-N550, à 60% de déformation, de nombreux sites d'amorçage sont activés, cependant seuls ceux correspondant à des accidents géométriques liés au plan de joint donnent lieu à la propagation d'une fissure (Figure 3.17). En effet, à 60% de déformation, les longueurs des fissures qui s'amorcent hors plan de joint sont négligeables devant celles qui s'amorcent au plan de joint pour les trois pourcentages de durée de vie. A 100% de déformation, le plan de joint joue toujours un rôle important au regard de la longueur des fissures (Figure 3.17). Cependant le nombre élevé de fissures qui s'amorcent hors plan de joint, qui se propagent voire coalescent permet d'"atténuer" son rôle. A 200% de déformation, les fissures au plan de joint ne sont plus les plus critiques, surtout au-delà de 40% de la durée de vie.

Une **interprétation** de ce résultat peut être proposée en écrivant la probabilité d'amorçage de la manière suivante :

$$P_a = P_{plan-de-joint} * V_{peau} \times P_{hors-plan-de-joint} * V_{méca} \quad (3.2)$$

où  $P_{plan-de-joint}$  est la probabilité volumique d'accidents géométriques (liés au plan de joint),  $V_{peau}$  est le volume de la peau,  $P_{hors-plan-de-joint}$  est la probabilité volumique d'inclusions générant des sites d'amorçage hors plan de joint et  $V_{méca}$  est le volume mécanique testé, pouvant mener à l'amorçage d'une cavité. Ce dernier correspond, par exemple, au volume pour lequel la déformation est supérieure à une valeur seuil.

A bas niveau de déformation, le volume mécanique testé est faible et la probabilité volumique d'inclusions générant des sites d'amorçage aussi, la part prépondérante est donc liée aux accidents géométriques dus au plan de joint.

Les résultats obtenus au Dispergrader (Chapitre 2, section 2.3.3) montrent d'une part qu'il y a peu de dispersion sur la taille maximale des inclusions, et d'autre part que le nombre d'inclusions augmente quand leur taille diminue. Donc en augmentant le niveau de déformation, la probabilité volumique d'inclusions générant des sites d'amorçage augmente, ainsi que le volume mécanique testé. La part prépondérante devient alors celle liée aux sites inclusionnaires.

Il est important de préciser que dans le cas d'un matériau mal dispersé, l'augmentation du volume testé entraînerait une augmentation de la probabilité de tomber sur un "gros" agglomérat et donc une augmentation de la dispersion des résultats en fatigue.

Ainsi, à haut niveau de déformation, le nombre de sites inclusionnaires activés augmente, le rôle joué par le plan de joint est alors "atténué" ce qui réduit la dispersion des résultats de fatigue.

Pour étudier de manière plus précise l'influence du niveau de déformation, nous pouvons analyser la population de défauts en fonction de la déformation locale par tranche. Pour cela, nous traçons un premier graphe représentant la densité

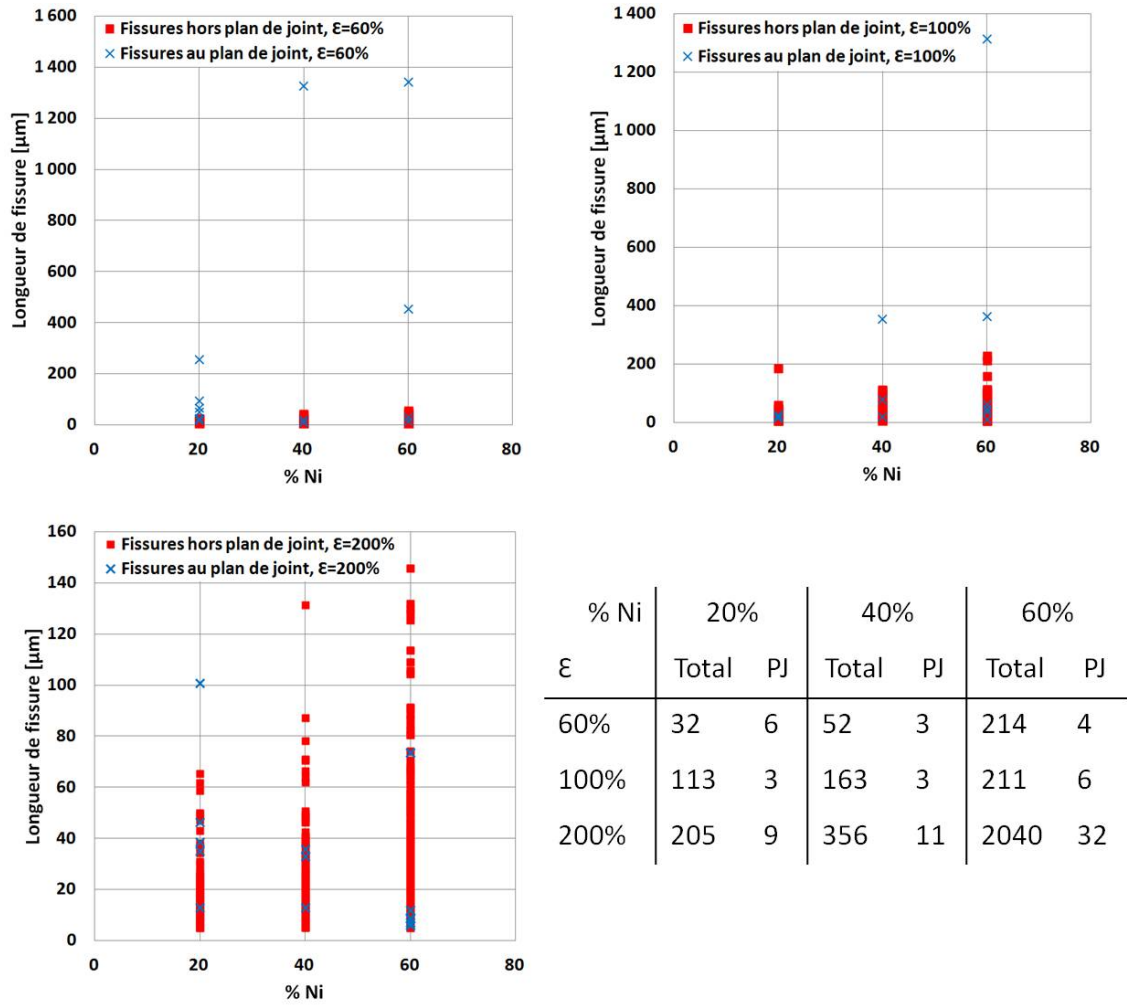


Figure 3.17 – Nombre et longueur des fissures qui s’amorcent au plan de joint et hors plan de joint pour le NR43-N550 (avec "Total" le nombre total de défauts et "PJ" le nombre de défauts au plan de joint).

surfactive de défauts en fonction de la déformation locale pour les trois pourcentages de durée de vie (Figure 3.18a)) et un second graphe représentant la densité surfactive de défauts en fonction du nombre de cycles pour chaque déformation locale (Figure 3.18b)). Cela permet d'accéder aux cinétiques de création de défauts et d'illustrer nettement que :

- le classement des courbes est globalement cohérent sur l'ensemble des 9 éprouvettes ;
- le niveau de déformation a "plus de poids" que le nombre de cycles, ce qui conforte les hypothèses précédentes sur l'influence du niveau de déformation. Ce point sera également utilisé au Chapitre 5.

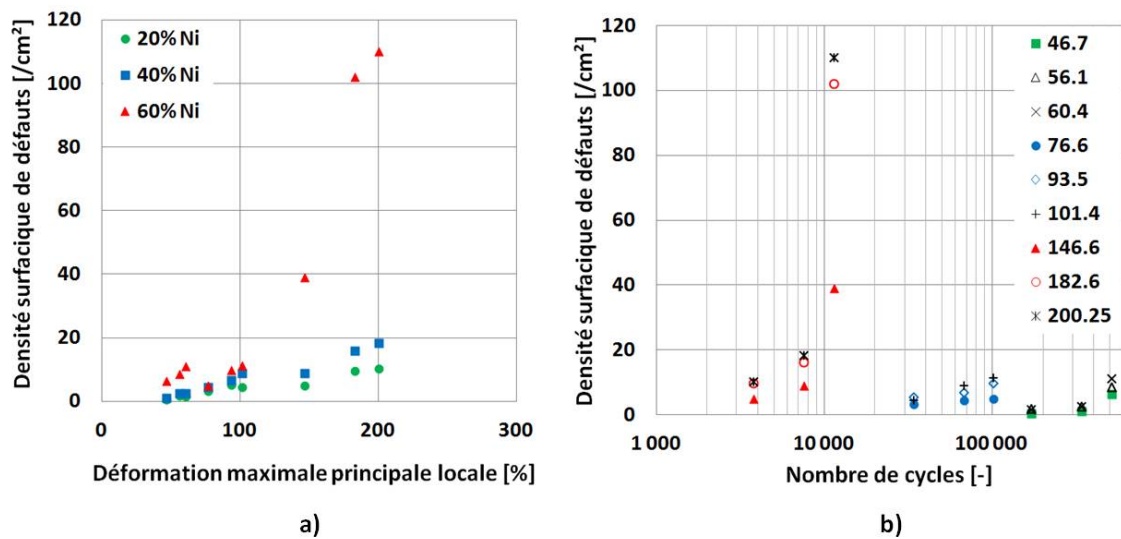


Figure 3.18 – a) Evolution de la densité surfactive de défauts en fonction de la déformation locale pour les trois pourcentages de durée de vie ; b) Evolution de la densité surfactive de défauts en fonction du nombre de cycles pour chaque déformation locale.

#### b Influence du taux de noir de carbone

Il faut noter ici que les matériaux NR0, NR20-N550 et NR58-N550 n'ont pas été étudiés en détail. Toutefois, l'analyse des faciès de rupture montre que pour les matériaux à matrice NR chargés au noir de carbone N550, le scénario de ruine est de type multi-amorçage. Comme pour les matériaux SBR, nous observons une diminution de la dispersion quand le taux de noir de carbone augmente (Chapitre 2, section 2.3.4). Cela peut s'expliquer par :

- les meilleures propriétés en fissuration des matériaux NR chargés ;
- plus le taux de noir de carbone augmente, meilleure est sa dispersion ;

- quand le taux de noir de carbone augmente, la densité volumique de sites potentiels hors plan de joint est plus élevée (et le nombre de sites activés hors plan de joint augmente) ce qui permet d’atténuer le rôle joué par le plan de joint.

Par ailleurs, notons que le scénario de ruine du NR0 s’apparente plutôt à celui des matériaux SBR, de type mono-amorçage sur un accident géométrique lié au plan de joint.

### c Influence du type de noir de carbone

Pour les matériaux NR43 avec différents types de noir carbone, le scénario de ruine est également de type multi-amorçage en surface. Quel que soit le type de noir de carbone, de nombreux sites d’amorçage s’activent, au plan de joint et hors plan de joint, dès 20% de la durée de vie, et le nombre de défauts augmente tout au long de la durée vie (Figure 3.19). La Figure 3.20 permet de comparer la longueur des fissures qui s’amorcent hors plan de joint à celle des fissures qui s’amorcent au plan de joint. Comme pour le NR43-N550, les fissures au plan de joint restent critiques mais celles qui s’amorcent hors plan de joint participent tout autant à la ruine. Le scénario de ruine est donc semblable pour les matériaux NR43 à différents types de noir de carbone dans la mesure où :

- l’amorçage est localisé en surface au plan de joint ;
- l’amorçage est localisé en surface hors plan de joint ;
- le nombre de défauts augmente au cours de la durée de vie.

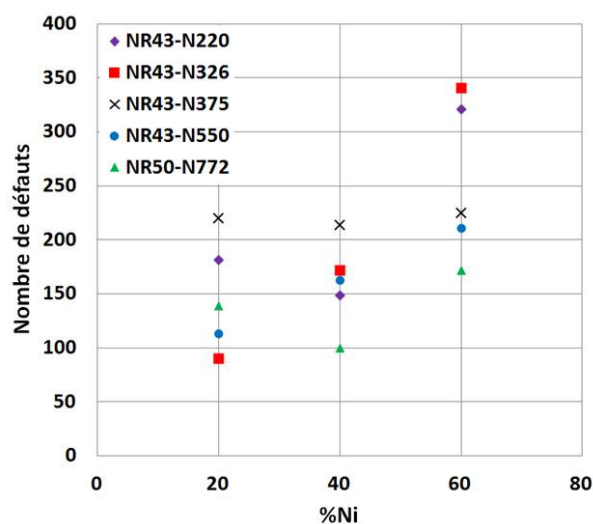


Figure 3.19 – Evolution du nombre de défauts total en fonction du pourcentage de durée de vie pour les NR43 à différents types de noir de carbone.

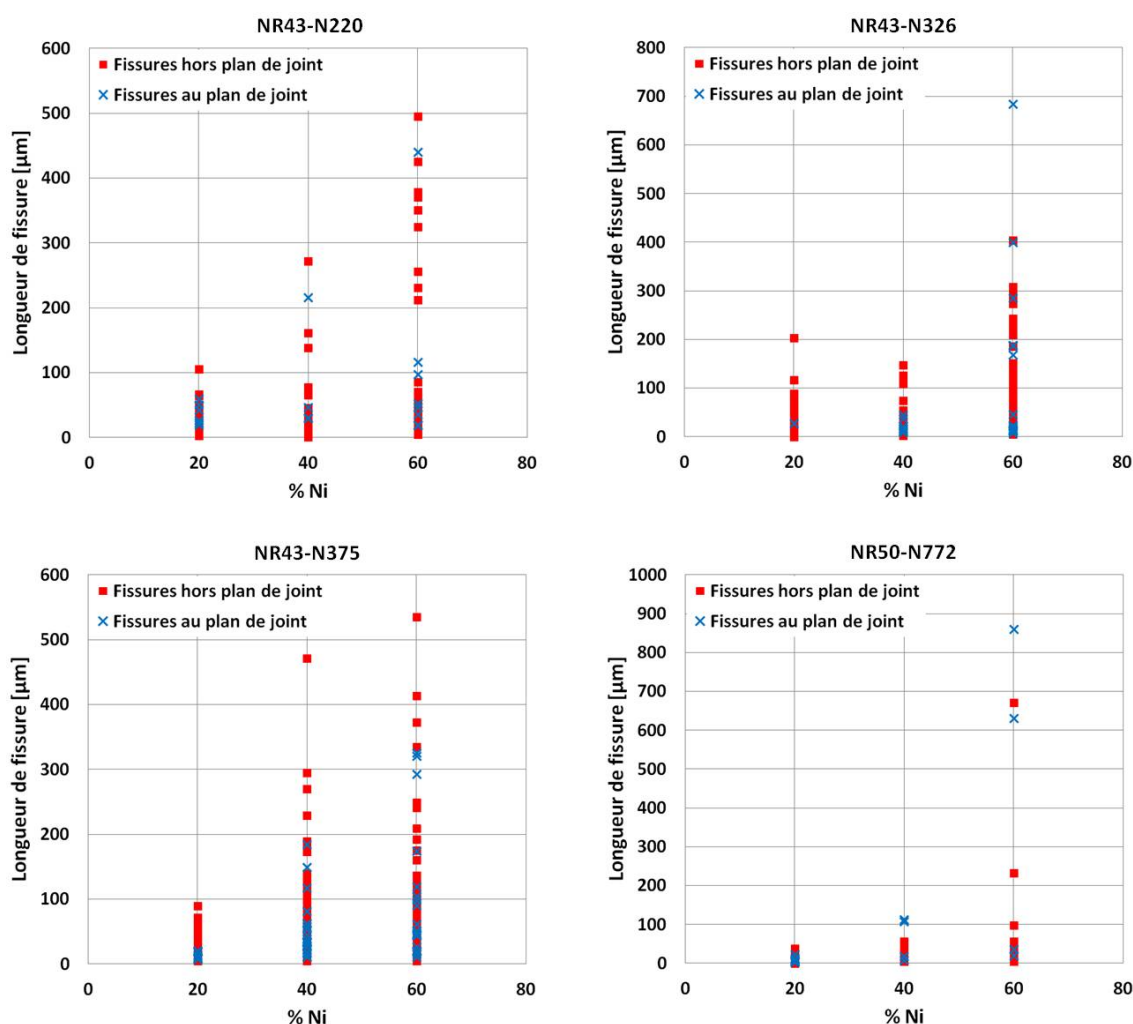


Figure 3.20 – Nombre et longueur des fissures qui s'amorcent au plan de joint et hors plan de joint pour les NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772.

### 3.3.1.3 Bilan

Dans le cas des matériaux à matrice SBR, le scénario de ruine est de type *mono-amorçage* sur un accident géométrique lié au plan de joint, avec propagation rapide. La durée de vie est pilotée par le nombre de cycles nécessaires à l'activation du site d'amorçage, qui dépend de la criticité de l'accident géométrique et du niveau de déformation.

La dispersion des résultats de fatigue diminue quand le niveau de déformation augmente. Ce résultat est explicable par les **interprétations** suivantes :

- à bas niveau de déformation, la ruine dépend fortement de la criticité de l'accident géométrique, les résultats de fatigue sont donc très dispersés. A haut niveau de déformation, l'effet d'entaille de l'accident géométrique est gommé, ce qui explique



que la dispersion des résultats diminue ;

- à haut niveau de déformation, la part de cycle associée à la phase de propagation est plus importante.

La dispersion des résultats de fatigue diminue quand le taux de noir de carbone augmente, ce qui peut être justifié par :

- une diminution des vitesses de propagation ;
- une amélioration de la dispersion des additifs dans les mélanges.

Dans le cas des matériaux à matrice NR chargés, le scénario de ruine est de type *multi-amorçage* en surface, sur des sites localisés au plan de joint et hors plan de joint et la propagation est lente.

La durée de vie semble essentiellement pilotée par la phase de propagation, les sites d'amorçage étant activés très tôt, ce qui explique la faible dispersion des résultats de fatigue.

Quand le niveau de déformation augmente, la dispersion des résultats en fatigue diminue et des fissures s'amorçant hors plan de joint sur des inclusions mènent également à la ruine. Plusieurs explications sont possibles :

- pour les défauts s'amorçant sur un accident géométrique, comme pour les matériaux SBR, l'effet d'entaille est gommé à haut niveau de déformation ce qui réduit la dispersion des résultats en fatigue ;
- à bas niveau de déformation, la ruine est pilotée par le plan de joint alors qu'à haut niveau de déformation, les fissures s'amorçant hors plan de joint mènent également à la ruine et deviennent prépondérantes ;
- à haut niveau de déformation, le volume mécanique testé (pouvant générer l'activation d'un site d'amorçage) et la probabilité volumique d'inclusions générant des sites d'amorçage augmentent. Le nombre de sites activés augmente ce qui induit une réduction de la dispersion des résultats en fatigue. La Figure 3.21 schématise cette interprétation.

La dispersion diminue quand le taux de noir de carbone augmente car :

- les vitesses de propagation diminuent ;
- les mélanges sont mieux dispersés ;
- la probabilité volumique d'inclusions générant des sites d'amorçage augmente.

Le type de noir de carbone ne semble pas avoir d'influence sur le scénario de ruine observé.

Dans cette section nous avons dégagé deux grands types de scénarios de ruine, fonction principalement de la gomme (NR ou SBR), et mis également en évidence l'influence du niveau de déformation et du taux de noir de carbone. Le plan de joint apparaît comme un site d'amorçage préférentiel quelle que soit la formulation, mais dans le cas des matériaux à base de matrice NR, des fissures s'amorcent également hors plan de joint. Nous cherchons alors à décrire ces sites d'amorçage : où sont-ils localisés ? de quelle nature sont-ils ? dépendent-ils de la formulation ?

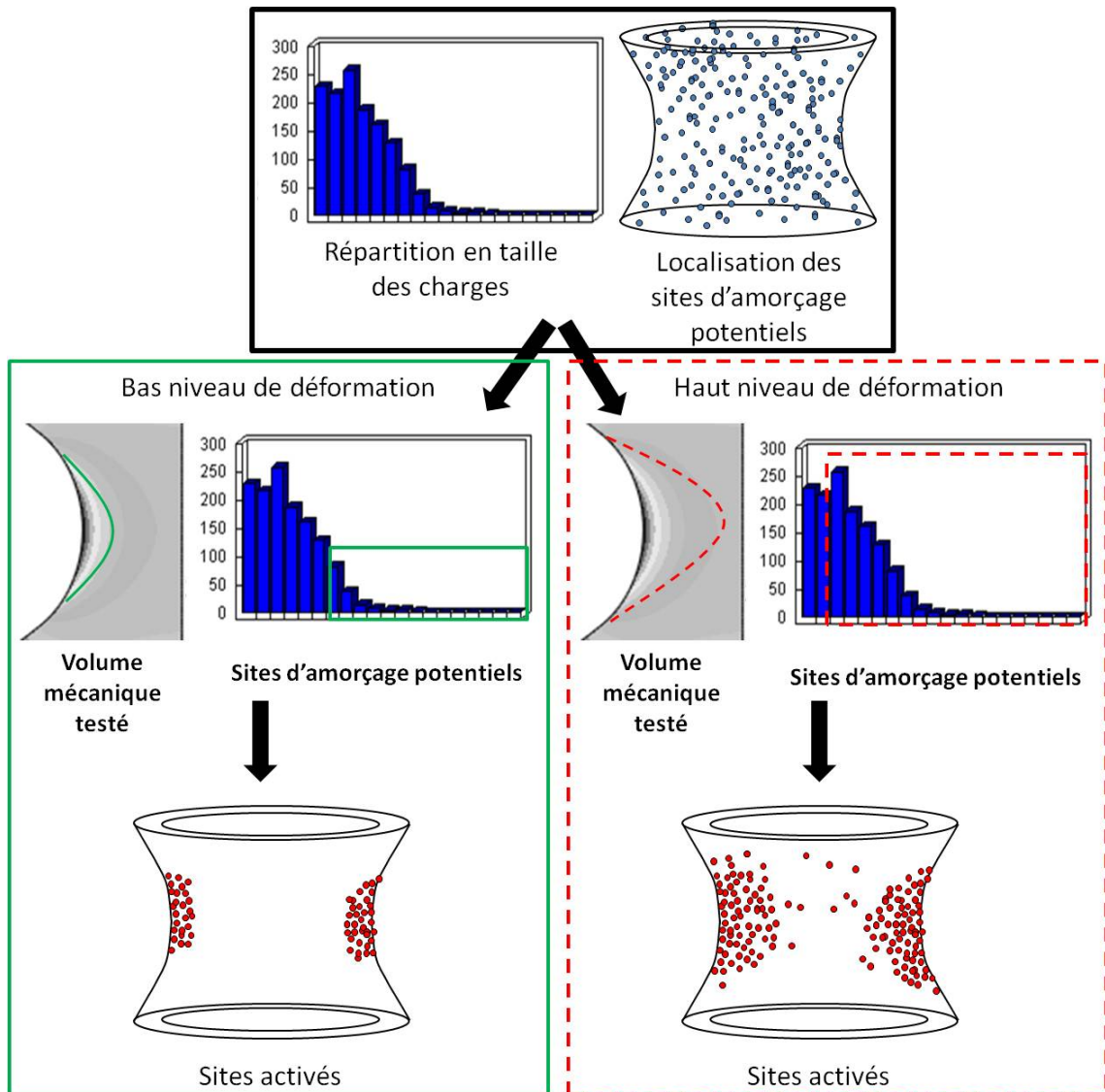


Figure 3.21 – Population des sites d'amorçage activés en fonction du niveau de déformation, dans le cas d'un NR.

### 3.3.2 Description des sites d'amorçage

Cette section vise à décrire les sites d'amorçage grâce aux observations MEB. Nous nous limiterons ici aux matériaux NR43 à différents types de noir de carbone (NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375, NR43-N550 et NR50-N772).

#### 3.3.2.1 Limitation aux cas des inclusions et aux mélanges NR

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, l'amorçage des fissures de fatigue est localisé soit au plan de joint sur un accident géométrique, soit hors plan de joint. L'analyse MEB des fissures hors plan de joint montre que dans la grande majorité des cas, elles s'amorcent sur une inclusion (Figure 3.22).

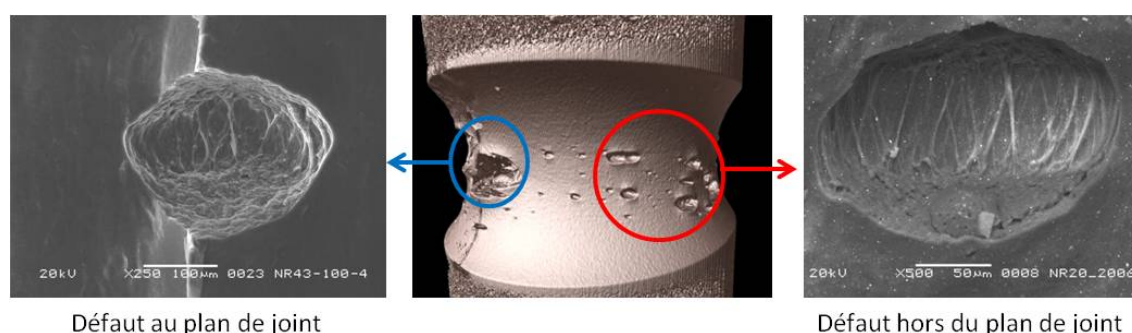


Figure 3.22 – Vue d'ensemble des fissures de fatigue et images MEB de défaut au plan de joint et hors plan de joint.

Les sites d'amorçage générés par des accidents géométriques liés au plan de joint sont présents quelle que soit la formulation. Nous choisissons alors de centrer l'étude sur les sites inclusionnaires et donc sur les mélanges NR.

Les résultats présentés sont issus du protocole 2. Nous avons étudié l'influence du niveau de déformation pour le NR43-N550 et l'influence de la formulation à 100% de déformation. Le Tableau 3.2 rappelle les conditions d'application du protocole 2. Nous présentons en premier lieu les résultats sur les NR43-N550, puis l'influence du niveau de déformation et l'influence du type de noir de carbone.

#### 3.3.2.2 Distribution spatiale

Nous avons vu dans la section précédente que l'amorçage des fissures est localisé en surface de l'éprouvette. Nous cherchons maintenant à savoir si l'injection a une influence sur la distribution spatiale des sites d'amorçage. Pour cela, nous recensons le nombre de défauts hors plan de joint dans chacun des quarts de l'éprouvette, d'abord pour le NR43-N550 aux trois niveaux de déformation étudiés (Figure 3.23), puis pour les quatre autres types de noir de carbone à 100% de déformation (Figure 3.24).

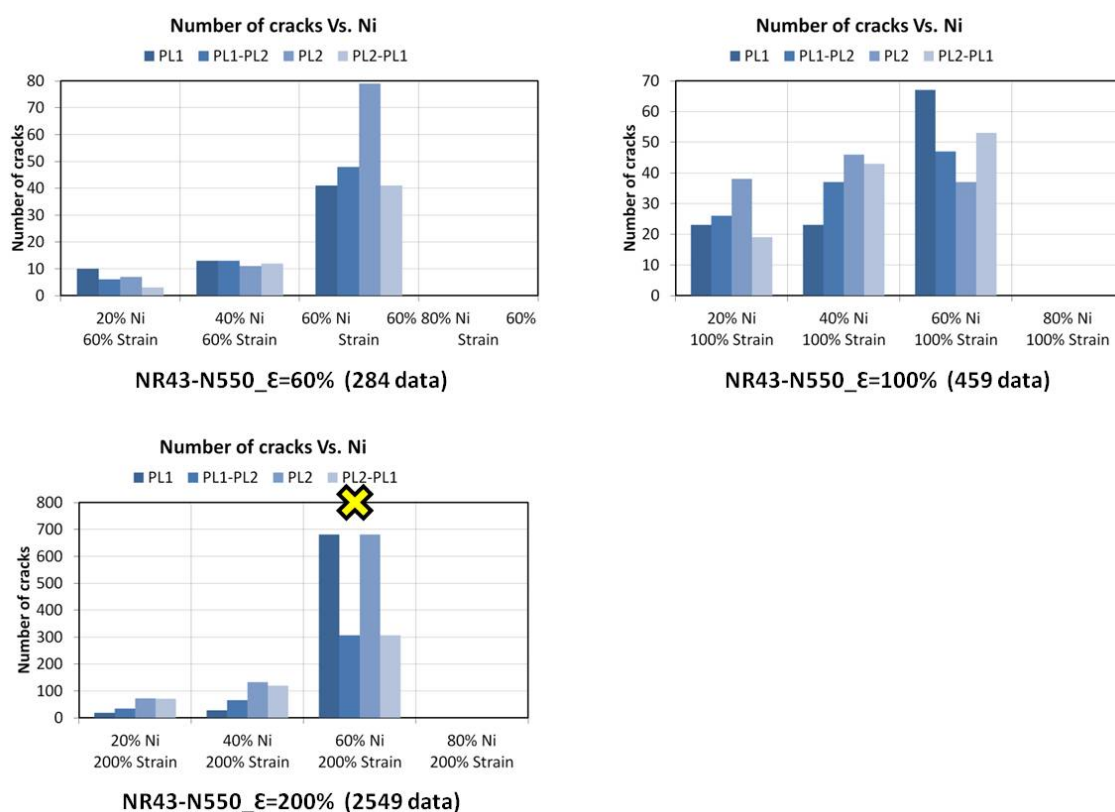


Figure 3.23 – Nombre de défauts hors plan de joint pour chaque quart de l'éprouvette pour le NR43-N550 aux trois niveaux de déformation.

Aucune zone préférentielle d'amorçage de fissures ne semble se dégager malgré certaines disparités marquées d'une croix sur les Figures 3.23 et 3.24. Cela concerne seulement 3 éprouvettes sur 21. Nous considérons donc que l'injection n'a pas d'influence sur la distribution spatiale des sites d'amorçage de fissure.

### 3.3.2.3 Nature des inclusions

Nous avons vu que l'amorçage des fissures hors plan de joint mettait en jeu des inclusions. Nous cherchons alors à identifier leur nature et à savoir si le niveau de déformation, la durée de vie ou le type de noir de carbone ont une influence sur la nature des inclusions générant des sites d'amorçage. Pour cela, nous réalisons une analyse EDS systématique des inclusions nous permettant d'identifier leur nature. La Figure 3.25 donne le code couleur des différentes natures d'inclusions identifiées, avec :

- "unidentified" : les inclusions dont la nature n'a pas pu être clairement identifiée ;
- NVI ("Non Visible Inclusion") : pour les sites d'amorçage ne présentant pas d'inclusion visible ;

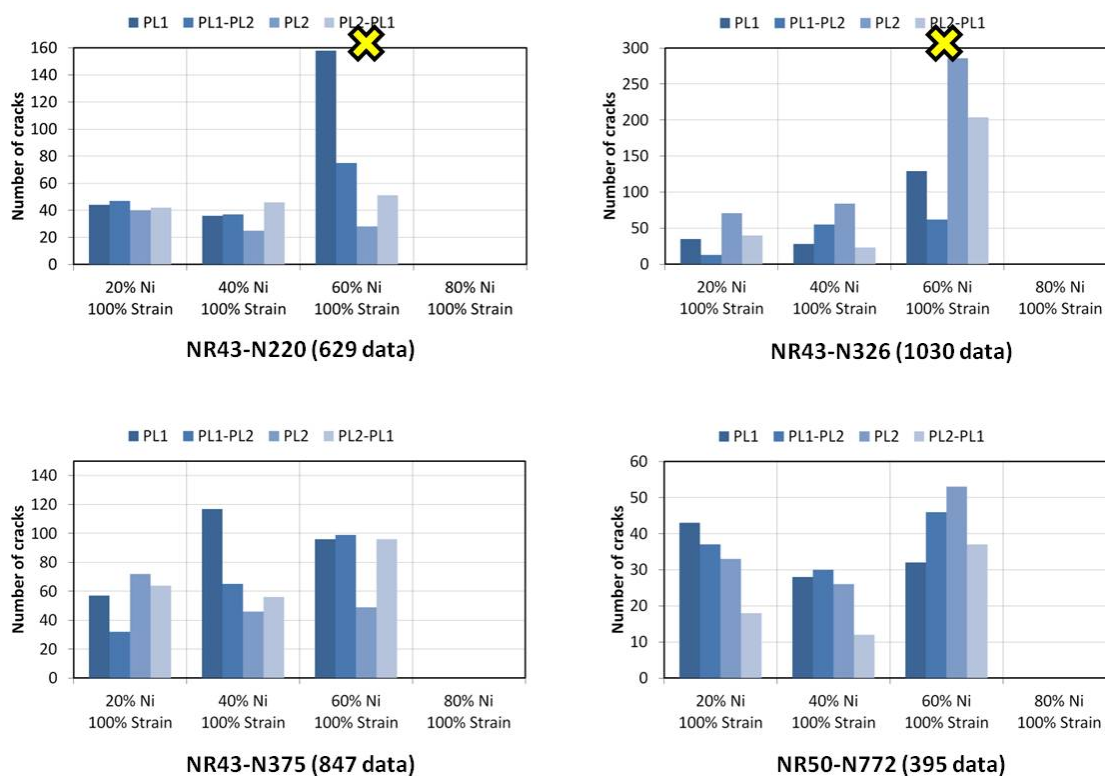


Figure 3.24 – Nombre de défauts hors plan de joint pour chaque quart de l'éprouvette pour le NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772.

- Carbon black : les agglomérats de noir de carbone ;
- Carbon black or matrix ? : les inclusions présentant une forte ressemblance à celles identifiées comme des agglomérats de noir de carbone mais dont l'analyse EDS équivaut à celle de la matrice ;
- ZnO : inclusion d'oxyde de zinc ;
- ZnO ? : inclusions présentant une forte ressemblance à celles identifiées comme des oxydes de zinc mais dont l'analyse EDS n'est pas discriminante (souvent par manque de signal) ;
- SiO<sub>2</sub> : inclusion de silice. La silice n'est pas un composant de la formulation de nos matériaux, cependant des traces de silice pourraient venir du caoutchouc naturel (qui présente de nombreuses impuretés qui ne peuvent pas toutes être éliminées), du sol (c'est un élément naturellement présent) ou du process (s'il reste des traces de silice venant d'autres mélanges dans le mélangeur ou la vis d'injection). ;
- CaO : oxyde de calcium, qui peut venir du caoutchouc naturel ou du sol ;
- Al-Si-O : cette dénomination désigne un oxyde dont la formule chimique n'est pas identifiée et qui ne fait pas partie des formulations. Sa présence peut être due au caoutchouc naturel et éventuellement aux supports contenant le soufre et le CBS ;

- Talc : les inclusions de talc peuvent venir du caoutchouc naturel, du sol ou du process ;
- "Other oxides" et "non identified oxides" : inclusion d'oxydes métalliques pas toujours clairement identifiés, qui peuvent être notamment des oxydes de fer. Leur présence peut être due au caoutchouc naturel ;
- Metal : inclusion métallique (fer, aluminium, cuivre). Leur présence peut s'expliquer par les phases de transport du caoutchouc naturel ou le procédé de fabrication.

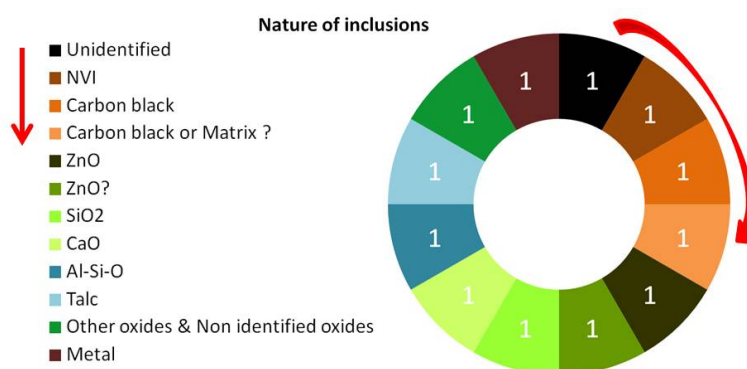


Figure 3.25 – Nature des inclusions générant des sites d'amorçage.

a Influence du niveau de déformation pour le NR43-N550

La Figure 3.26 présente les diagrammes associés à la nature des inclusions recensées sur le NR43-N550 à 60, 100 et 200% de déformation pour les trois pourcentages de durée de vie cumulés. Nous retrouvons les mêmes inclusions dans des proportions similaires à 60 et 100% de déformation. A 200% de déformation, le nombre de défauts sans inclusion visible augmente considérablement. Ceci est dû à un endommagement présent uniquement sur l'éprouvette à 60% de durée de vie, probablement de type vieillissement à l'ozone. Des mesures réalisées par TBVC montrent qu'il s'agit d'un problème sur une enceinte lié à son moteur électrique. La Figure 3.27 est une image MEB du type de fissure dû à cet endommagement. Ainsi, en dehors de cet endommagement dû à l'ozone, le niveau de déformation n'a pas d'influence sur la nature des inclusions mises en jeu.

Nous souhaitons maintenant savoir ici si la nature de l'inclusion a une influence sur la criticité de la fissure. Pour cela nous comparons la taille des fissures en fonction de la taille de l'inclusion mise en jeu pour différentes natures d'inclusions (Figure 3.28). La droite en rouge correspond aux sites activés ne donnant pas lieu à la propagation d'une fissure puisque la longueur de la fissure est égale à la taille de l'inclusion. Les fissures critiques sont donc celles dont les longueurs sont importantes et très supérieures à la taille de l'inclusion mise en jeu.



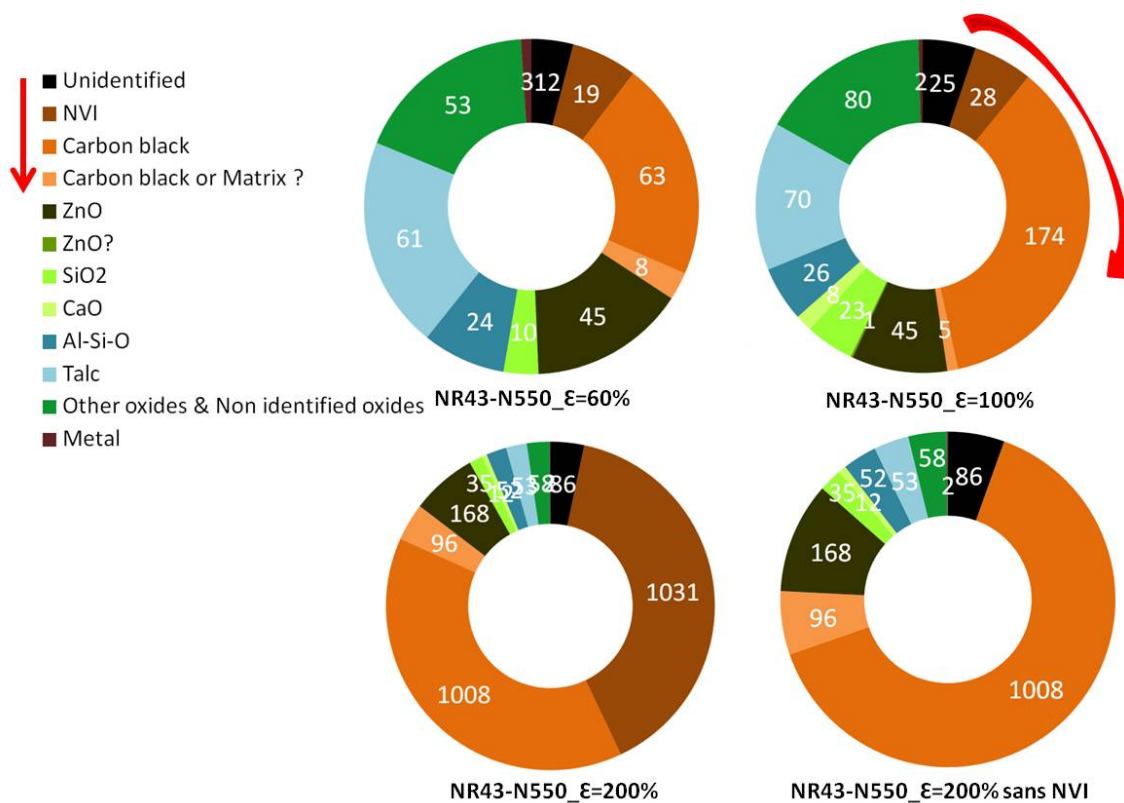


Figure 3.26 – Nature des inclusions générant des sites d’amorçage sur le NR43-N550 à trois niveaux de déformation, cumulées pour les trois pourcentages de durée de vie.

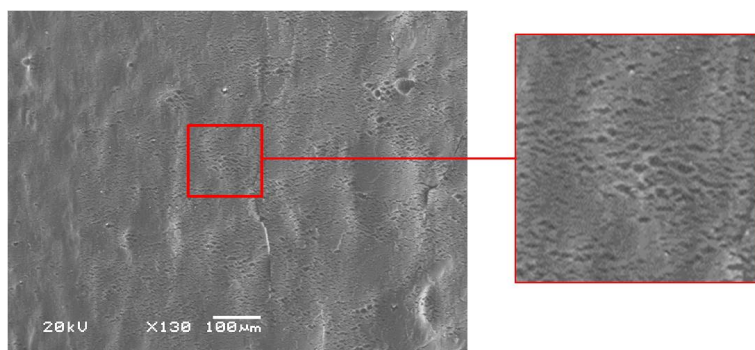


Figure 3.27 – Image MEB des défauts sans inclusions visibles observés à 200% de déformation et 60% de durée de vie.

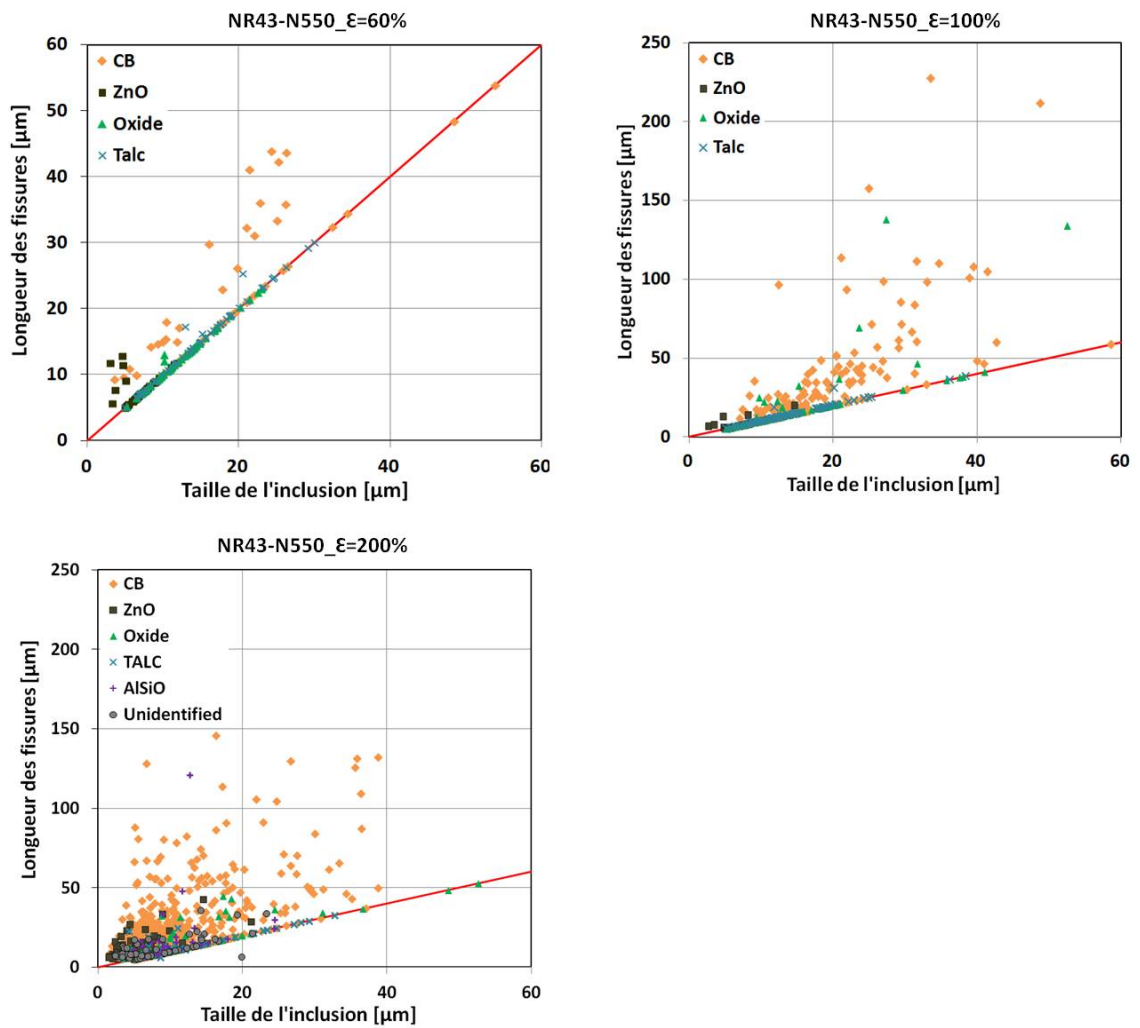


Figure 3.28 – Longueur des fissures en fonction de la taille et la nature de l'inclusion mise en jeu pour les trois niveaux de déformation.



Nous pouvons constater que pour les trois niveaux de déformation, les agglomérats de noir de carbone sont les inclusions qui mènent aux fissures les plus importantes alors que celles amorçant sur d'autres types d'inclusions ne semblent pas se propager. Ce sont aussi les inclusions les plus grosses. Les agglomérats de noir de carbone apparaissent donc comme étant des sites d'amorçage pilotant la ruine du NR43-N550.

### b Influence du type de noir de carbone

La Figure 3.29 présente les diagrammes associés à la nature des inclusions recensées sur les NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772 à 100% de déformation. Nous retrouvons les mêmes inclusions mais dans des proportions très différentes selon le type de noir de carbone. Notons que dans les cas du NR43-N326 et NR43-N375, le nombre élevé de défauts ne présentant pas d'inclusion visible semble dû aussi au vieillissement à l'ozone comme observé sur le NR43-N550 à 200% de déformation et 60% de durée de vie.

Le premier constat est que, pour ces quatre formulations (NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772) les inclusions d'oxyde de zinc représentent la majorité des sites d'amorçage (entre 40 et 65%) alors qu'elles en représentent moins de 10% dans le cas du NR43-N550. Le deuxième constat est que le nombre d'agglomérats de noir de carbone dépend fortement de la formulation. Nous cherchons alors à savoir quelles sont les inclusions qui pilotent la ruine de ces différents matériaux. Comme précédemment, nous comparons sur la Figure 3.30 la taille des fissures en fonction de la taille de l'inclusion mise en jeu pour différentes natures d'inclusions.

Nous pouvons constater que, comme pour le NR43-N550, les agglomérats de noir de carbone sont des sites d'amorçage de fissures qui se propagent quel que soit le type de noir de carbone. Toutefois, d'autres types d'inclusions mènent également à des fissures qui se propagent. Ainsi, la ruine du NR43-N220 semble également pilotée par les inclusions de  $\text{AlSiO}$ . Nous examinons alors plus précisément la composition chimique de ces deux types d'inclusions. Pour cela nous réalisons avec la sonde EDS, un spectre et deux cartographies pour chaque type d'inclusion, une de l'inclusion dans son intégrité puis une de l'inclusion que nous avons écrasée pour vérifier leur homogénéité. L'analyse des spectres (Figures 3.31 et 3.32) montre que les deux inclusions sont constituées des mêmes éléments mais dans des proportions différentes. Ces compositions sont confirmées par les cartographies obtenues (Figures 3.33 et 3.34). Sur les cartographies réalisées sur les inclusions que nous avons écrasées (Figures 3.35 et 3.36 où les couleurs correspondent à celles des Figures 3.33 et 3.34 respectivement), nous retrouvons les mêmes éléments et dans les mêmes proportions. Cela tend à montrer que ces inclusions ne sont pas recouvertes de gomme liée. En effet, si les inclusions étaient recouvertes de gomme liée, les cartographies EDS réalisées en surface de l'inclusion seraient différentes de celles réalisées sur l'inclusion écrasée.

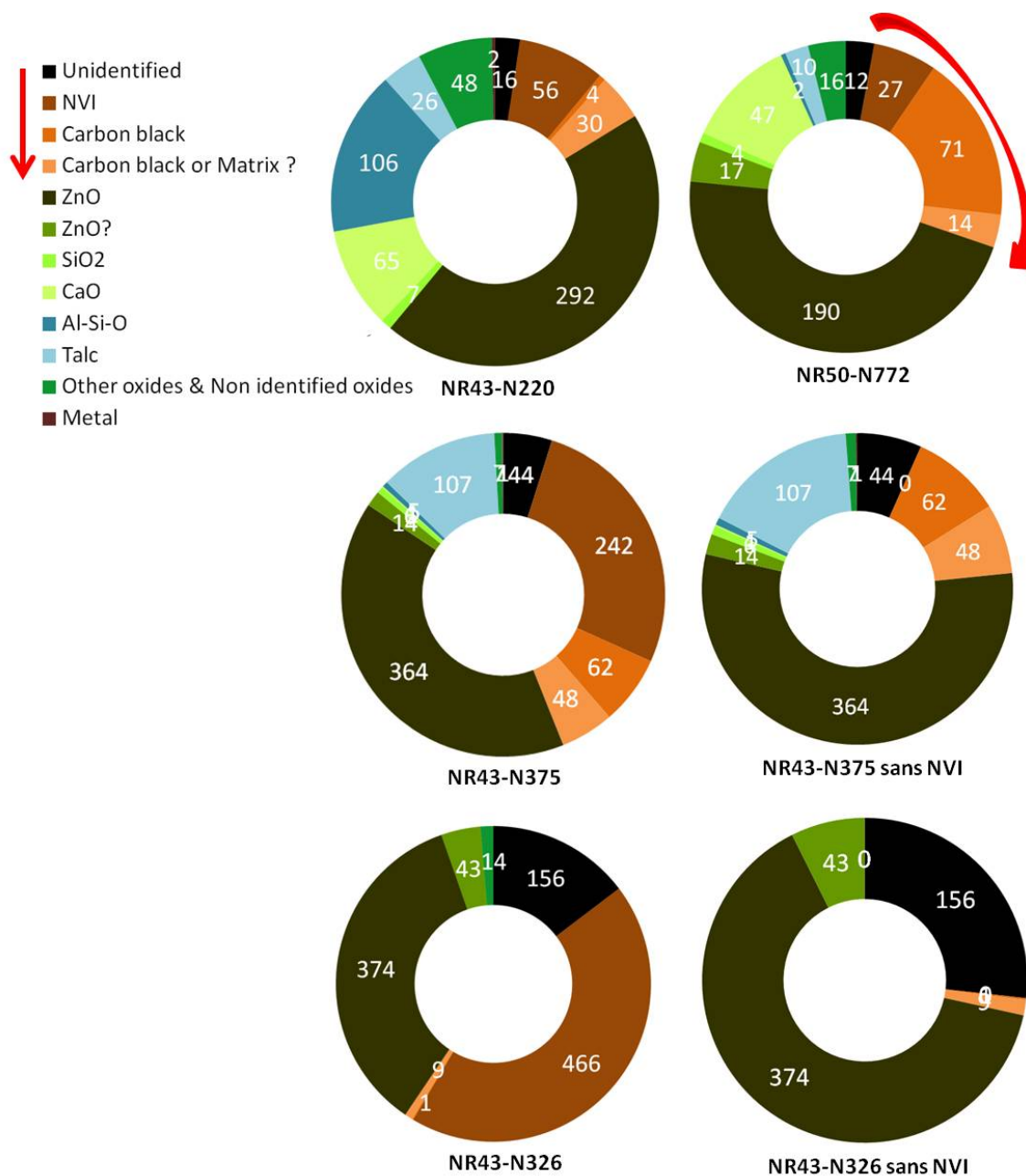


Figure 3.29 – Nature des inclusions générant des sites d'amorçage des NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772.

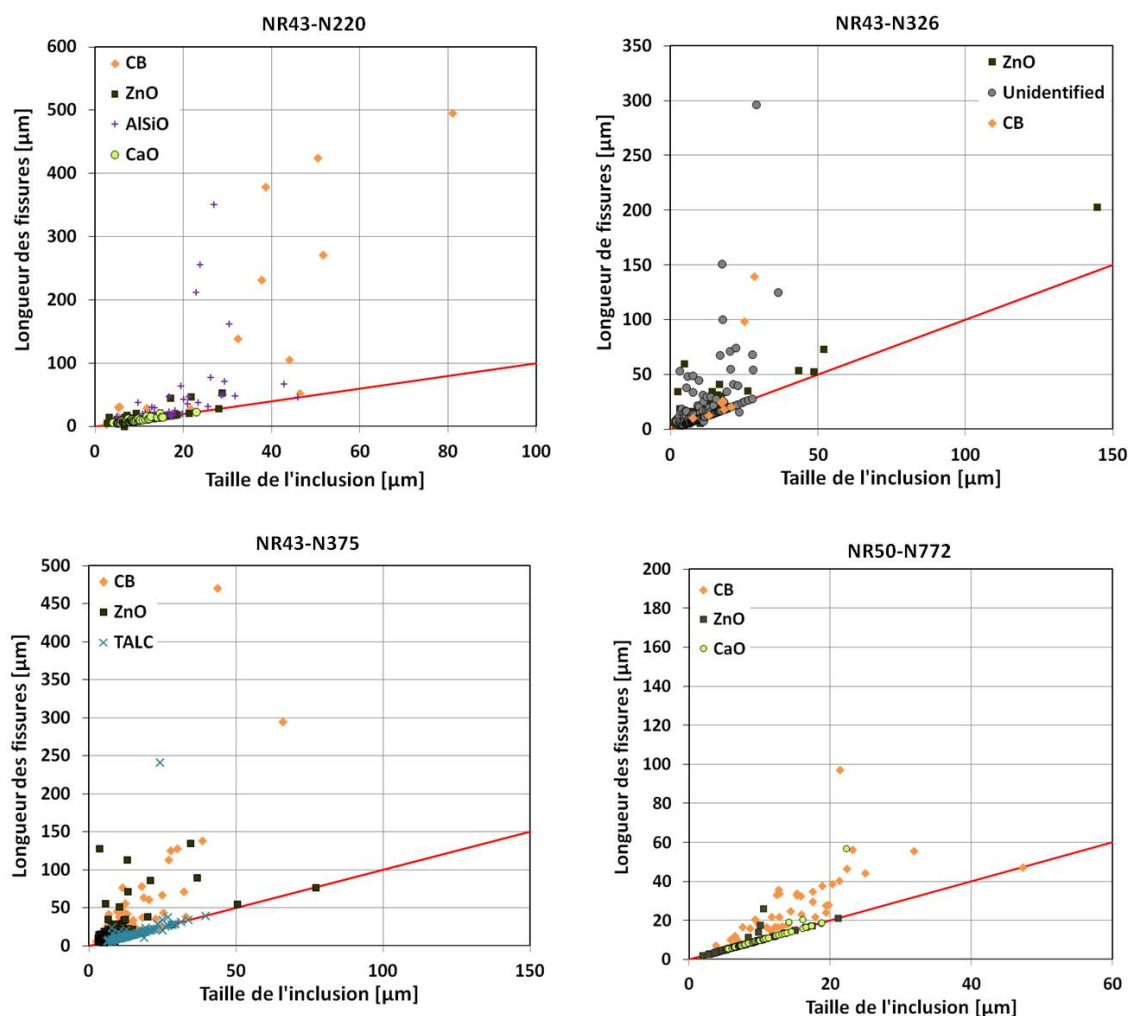


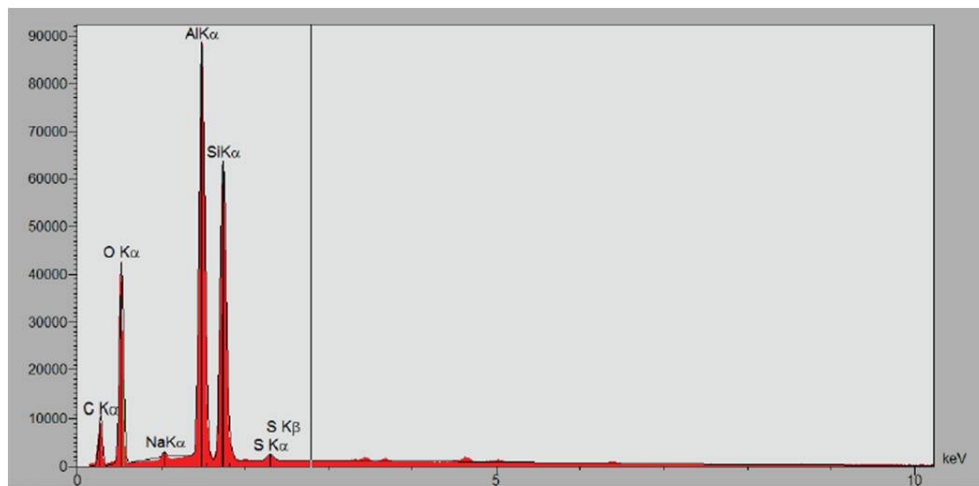
Figure 3.30 – Longueur des fissures en fonction de la taille et la nature de l’inclusion mise en jeu pour les NR43-N220, NR43-N326, NR43-N375 et NR50-N772.

Les agglomérats de noir de carbone et les inclusions de AlSiO sont tous deux de forme sphérique et composés des mêmes éléments chimiques. Cela laisse penser que les mécanismes d’amorçage associés peuvent être similaires ce qui explique que les deux types d’inclusions mènent à des fissures qui se propagent. Il est néanmoins étonnant que le nombre d’inclusions de AlSiO ne soit significatif que dans le NR43-N220. Sa présence peut être due aux impuretés du caoutchouc naturel ou aux supports contenant le soufre et le CBS. Ces composants étant introduits lors de la deuxième phase de mélangeage, sur le mélangeur à cylindre, la présence de AlSiO pourrait s’expliquer par un mélangeage insuffisant lors de cette étape. Toutefois, aucune donnée ne nous permet de comparer la dispersion des mélanges crus pour justifier cette hypothèse. Une autre hypothèse est que la dispersion de



Élément chimique	C	S	Al	Si	Zn	O
% atomique	88	4	<3	<3	<3	<3

Figure 3.31 – Spectre EDS obtenu sur un agglomérat de noir de carbone.



Élément chimique	C	S	Al	Si	Zn	O
% atomique	32	<3	11	10	<3	46

Figure 3.32 – Spectre EDS obtenu sur une inclusion de AlSiO.

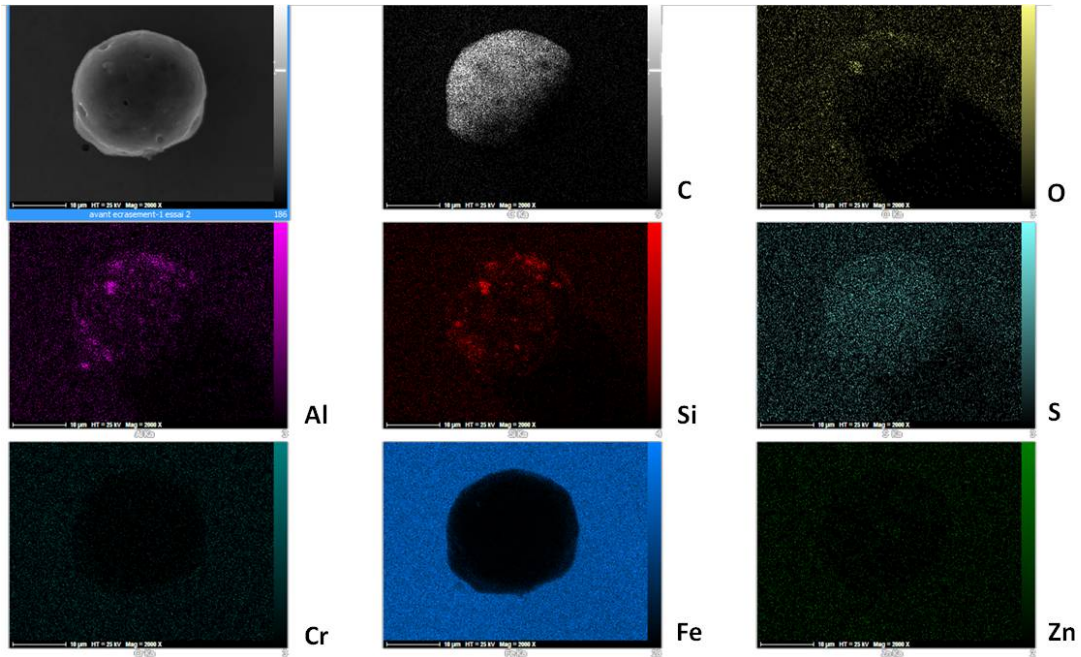


Figure 3.33 – Cartographie EDS obtenue sur un agglomérat de noir de carbone.

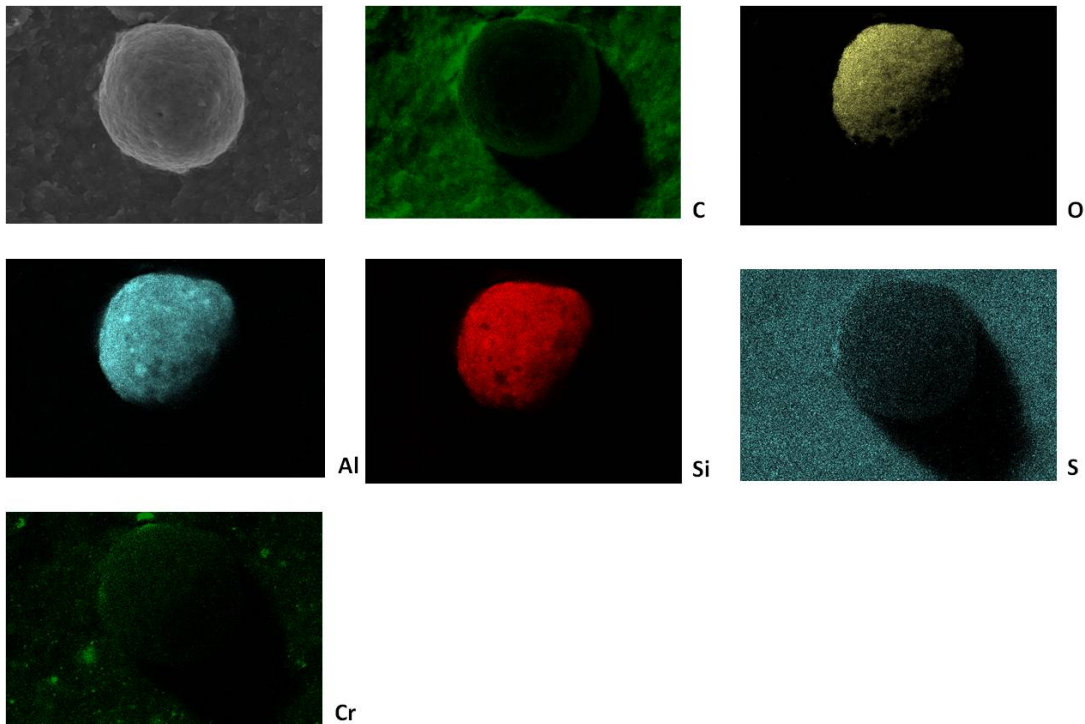


Figure 3.34 – Cartographie EDS obtenue sur une inclusion de AlSiO (superposition des éléments).



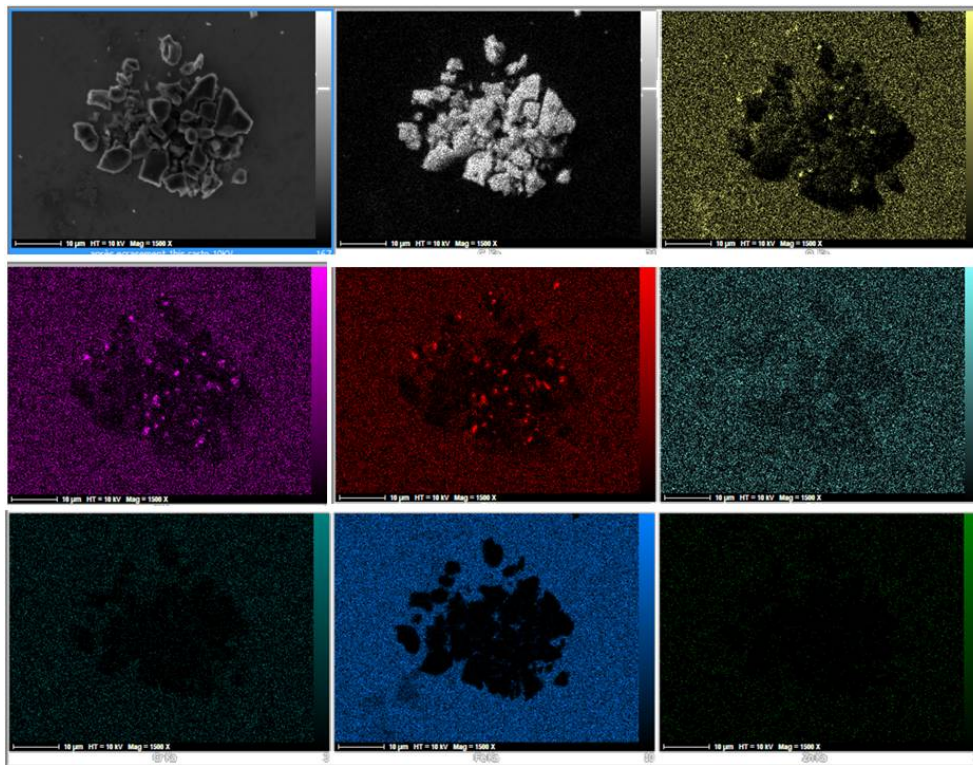


Figure 3.35 – Cartographie EDS obtenue sur un agglomérat de noir de carbone écrasé.

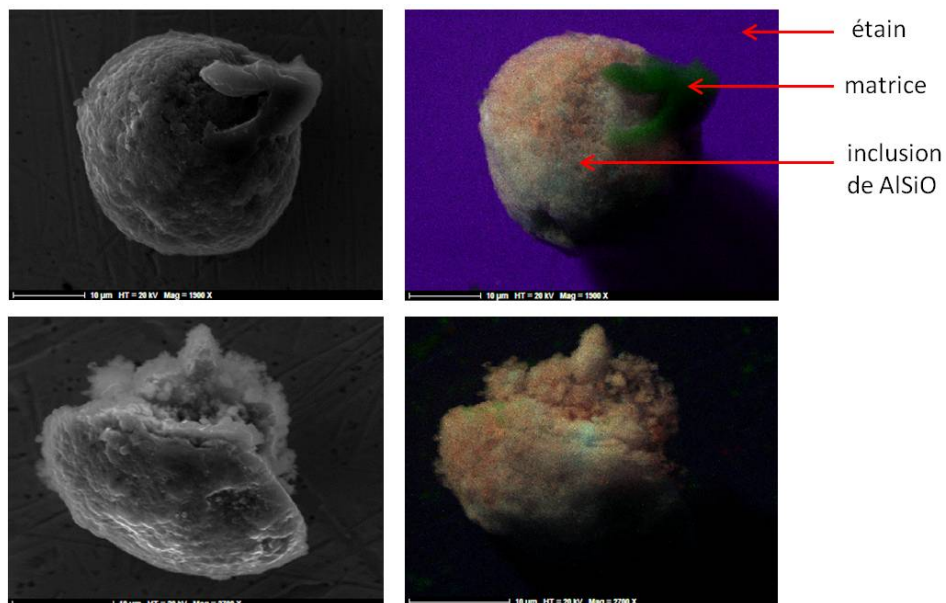


Figure 3.36 – Cartographie EDS obtenue sur une inclusion de AlSiO écrasée.

cette "pollution" dépend du type de noir de carbone.

Sur les NR43-N326 et NR43-N375 certaines inclusions de ZnO (ou des inclusions non identifiées dans le cas du NR43-N326) mènent à des fissures critiques. Ces deux matériaux étant victimes d'un vieillissement à l'ozone, il est possible que les fissures critiques amorcées sur du ZnO soient en fait dues à une coalescence de fissures parasites. Nos données ne nous permettent pas de conclure sur ce point. La présence de ZnO comme sites d'amorçage de fissures est en accord avec la littérature (Legorju Jago, 2007), cependant dans nos cas, les fissures ne semblent pas critiques. Cela pourrait s'expliquer par la quantité de ZnO présente dans les formulations, nos formulations contenant 5phr de ZnO contre 10phr pour celle de Legorju Jago (2007), ainsi que par la taille moyenne des inclusions,  $10\mu\text{m}$  dans notre cas, contre  $40\mu\text{m}$  d'après Legorju Jago (2007).

#### 3.3.2.4 Bilan

Dans cette section nous avons montré que les sites d'amorçage de fissures hors plan de joint sont répartis uniformément en surface de l'éprouvette sans influence de l'injection sur la répartition spatiale. Nous avons également mis en évidence que ces sites d'amorçage mettent en jeu des inclusions de différentes natures. Deux types d'inclusions semblent jouer un rôle prédominant dans les scénarios d'endommagement des matériaux à base de matrice NR étudiés :

- les agglomérats de noir de carbone qui sont les inclusions de plus grosse taille et qui génèrent des fissures critiques ;
- les inclusions d'oxyde de zinc qui représentent entre 40 et 65% des sites d'amorçage inclusionnaires dans quatre mélanges sur cinq. Dans la grande majorité des cas, elles sont de très petite taille et activent des sites sans qu'il y ait propagation.

## 3.4 Mécanismes élémentaires d'amorçage

Dans la partie précédente, nous avons montré que les agglomérats de noir de carbone et les inclusions d'oxyde de zinc sont les sites privilégiés d'amorçage de fissures de fatigue sur les matériaux NR43 quel que soit le type de noir de carbone. Nous avons également mis en évidence que les agglomérats de noir de carbone génèrent des fissures critiques alors que les inclusions d'oxyde de zinc activent de nombreux sites d'amorçage sans qu'il y ait propagation. Nous cherchons alors à déterminer le mécanisme d'amorçage associé à ces deux types d'inclusion et à savoir ce qui pilote l'amorçage : une grandeur mécanique critique et/ou un cumul d'énergie.

### 3.4.1 Cas des agglomérats de noir de carbone

Les résultats suivants sont relatifs au NR43-N550 pour lequel nous avons le plus de données statistiques.

D'après l'analyse des images MEB, le mécanisme élémentaire d'amorçage autour d'un agglomérat de noir de carbone semble se décomposer en trois stades représentés en Figure 3.37 :

- stade 1 : décohésion au pôle, début de l'amorçage ;
- stade 2 : ouverture sur les côtés, fin de l'amorçage ;
- stade 3 : propagation en surface et dans le volume.

Les stades 1 et 2 sont liés à l'amorçage et sont pilotés par l'inclusion et son interface avec la matrice, alors que le stade 3 est piloté par la matrice sans influence de l'inclusion. Les défauts en stade 3 font apparaître des ligaments en fond de fissure, ce qui est en accord avec la littérature (Beurrot *et al.*, 2010). La Figure 3.38 schématise ce mécanisme d'amorçage de la situation initiale, ou stade 0, à la propagation.

Les agglomérats de noir de carbone (et les inclusions de AlSiO dans le cas du NR43-N220) sont des inclusions ayant une forte cohésion et de bonnes propriétés d'interface avec la matrice car les interactions charges/élastomère sont fortes. Le mécanisme d'amorçage se fait par décohésion ce qui montre que dans ce cas, la cohésion de l'agglomérat est supérieure à l'interface charge/matrice. Nous remarquons également que tous les agglomérats de noir de carbone recensés sont de forme parfaitement (ou presque) sphérique.

Comme le montre la Figure 3.39, à 100 et 200% de déformation, le pourcentage de défauts en stade 1 diminue au cours de la durée de vie alors que celui des défauts en stades 2 et 3 augmentent. (La même tendance est observée sur les NR43-N220, NR43-N375 et NR50-N772. Pour le NR43-N326 et pour le NR43-N550 à 60% de déformation, nous ne disposons pas de suffisamment de données statistiques pour être représentatif.) Cette observation permet de valider en partie le mécanisme proposé, dans la mesure où ce dernier est progressif, et prouve que les agglomérats de noir de



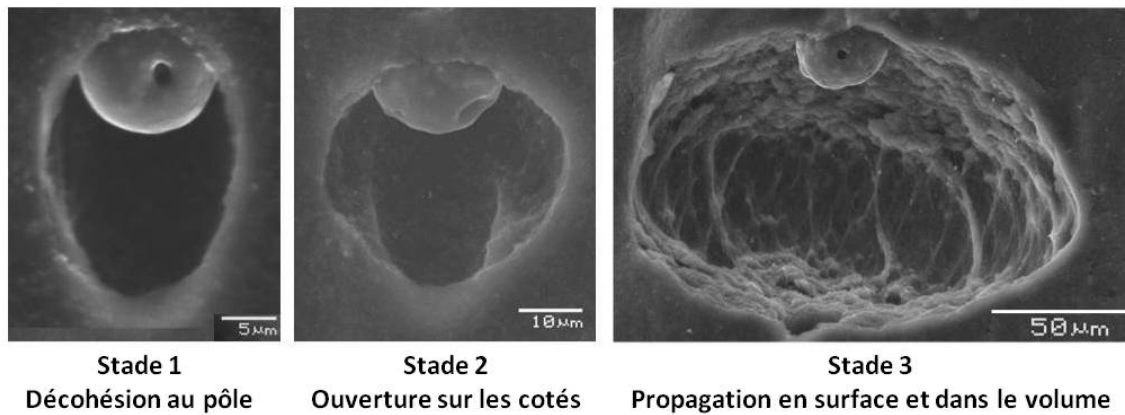


Figure 3.37 – Mécanisme d’amorçage autour d’un agglomérat de noir de carbone. (Les trois images ne correspondent pas au même agglomérat de noir de carbone.)

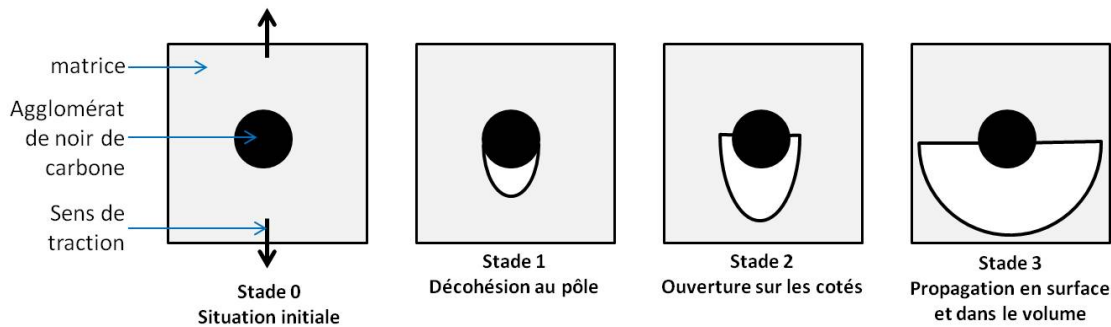


Figure 3.38 – Schéma du mécanisme d’amorçage autour d’un agglomérat de noir de carbone.

carbone sont à l’origine de défauts critiques.

Afin de savoir si l’amorçage est piloté par un cumul d’énergie et/ou s’il nécessite une grandeur mécanique critique, la taille des agglomérats de noir de carbone générant des sites d’amorçage nous semble être un bon indicateur. La Figure 3.40 représente l’évolution de la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone pour chaque stade en fonction de la durée de vie, à 100% et 200% de déformation. Nous pouvons constater que :

- la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone activés augmente avec le stade : les plus gros agglomérats sont activés plus tôt et sont donc, pour un nombre de cycles donné, à un stade plus avancé ;
- à pourcentage de durée de vie donné et pour un stade donné, la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone activés diminue quand la déformation augmente ;

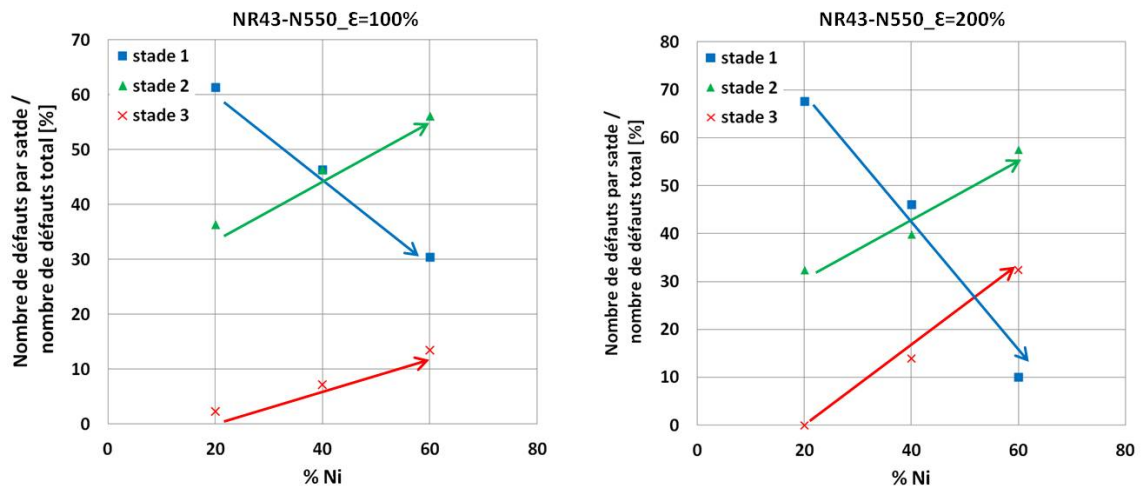


Figure 3.39 – Pourcentage de défauts aux trois stades en fonction de la durée de vie.

- pour un niveau de déformation donné et pour un stade donné, la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone n'évolue pas de manière significative avec le pourcentage de durée de vie. Dans le cas où l'amorçage nécessiterait un cumul d'énergie, on aurait pu s'attendre à une diminution de la taille moyenne des agglomérats dans la mesure où, en augmentant le nombre de cycles, l'énergie cumulée augmente ce qui permettrait d'activer des sites plus petits.

Nous regardons alors l'évolution de la taille minimale (Tableau 3.3). Nous constatons qu'aux stades 2 et 3, pour une déformation donnée, la taille minimale diminue quand le pourcentage de durée de vie augmente. Cela tend à prouver que le passage du stade 1 à 2 puis 2 à 3 nécessite un cumul d'énergie. Par ailleurs, aux stades 2 et 3, à pourcentage de durée de vie égal, la taille minimale diminue quand la déformation augmente, ce qui semble plaider en faveur de la nécessité d'une grandeur critique. Nous remarquons également qu'au stade 1, la taille minimale dépend peu de la déformation et du pourcentage de durée de vie.

Finalement, les différentes observations tendent à montrer que les différentes étapes du mécanisme d'amorçage autour d'un agglomérat de noir de carbone nécessitent un cumul d'énergie ainsi qu'une grandeur mécanique critique.

Les agglomérats de noir de carbone étant des sites d'amorçage de fissures critiques, nous nous demandons s'il existe un lien entre leur taille moyenne et la durée de vie en fatigue. Nous représentons donc sur la Figure 3.41 la taille moyenne des agglomérats en fonction de la durée de vie à 100% de déformation (avec les valeurs extrêmes), pour les NR43 à différents types de noir de carbone. Nous pouvons constater que la durée de vie semble liée à la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone générant des sites d'amorçage, puisque, lorsque la taille moyenne diminue, le nombre de cycles

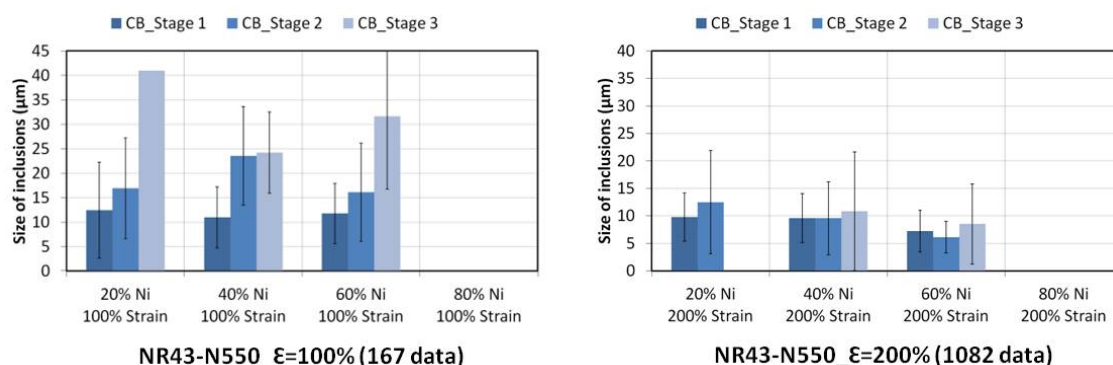


Figure 3.40 – Taille moyenne des agglomérats de noir de carbone par stade en fonction de la durée de vie.

déformation [%]	%Ni	$T_{min}$ S1 [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{min}$ S2 [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{min}$ S3 [ $\mu\text{m}$ ]
60	20	5.2	16.5	non présent
	40	6.2	10.2	non présent
	60	3.0	3.6	non présent
100	20	5.1	7.4	41
	40	4.8	3.5	12.4
	60	5.2	2.7	14.4
200	20	5.0	3.3	17.3
	40	5.1	3.2	3.4
	60	2.8	1.5	2.0

Tableau 3.3 – Taille minimale ( $T_{min}$ ) pour chacun des stades (S1, S2 et S3) des agglomérats de carbone activés en fonction de la déformation et du pourcentage de durée de vie.

à initiation augmente, et les tendances sont significatives. Ce résultat s'apparente à celui de Kim et Jeong (2005) qui étudient les propriétés en fatigue de caoutchoucs naturels chargés de différents types de noir de carbone. Ils analysent la dispersion des noirs de carbone sur trois zones de 1mm X 1mm divisées en 10 000 cellules. Ils montrent d'abord que les trois matériaux sont très bien dispersés puis, ils comptent le nombre de cellules dans lesquelles ils trouvent des agglomérats compris entre 7 et 20 $\mu\text{m}$  (Figure 3.42). En utilisant leurs données, nous pouvons alors évaluer un diamètre moyen et le relier aux durées de vie (Figure 3.43). Nous observons que, là aussi, la durée de vie en fatigue semble liée au diamètre moyen des agglomérats de noir de carbone. En effet, plus les agglomérats de noir de carbone sont petits plus la durée de vie est longue. Notons que les mélanges utilisés par les auteurs ne contiennent pas la même quantité de noir de carbone (NR46-N330, NR54-N650 et NR90-N990) mais ont les mêmes duretés.

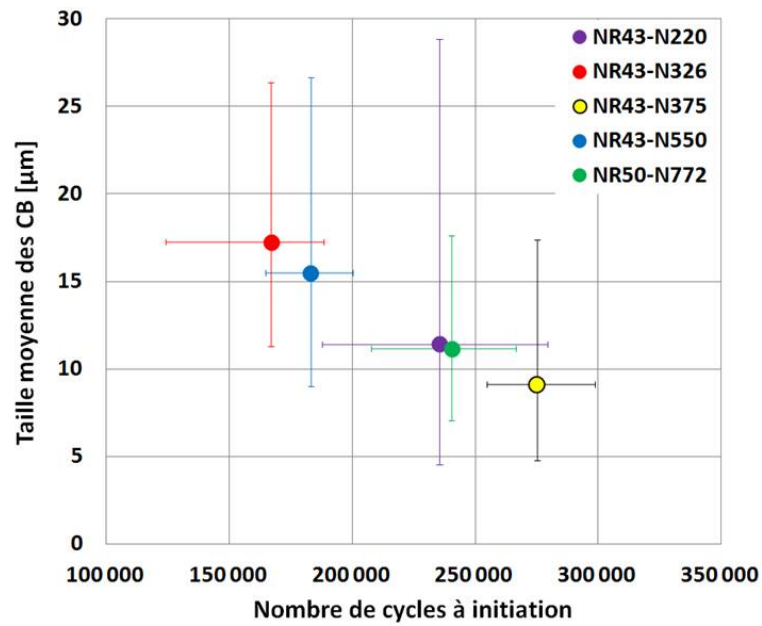


Figure 3.41 – Taille moyenne des agglomérats de noir de carbone en fonction de la durée de vie pour les 5 types de noirs de carbone étudiés.

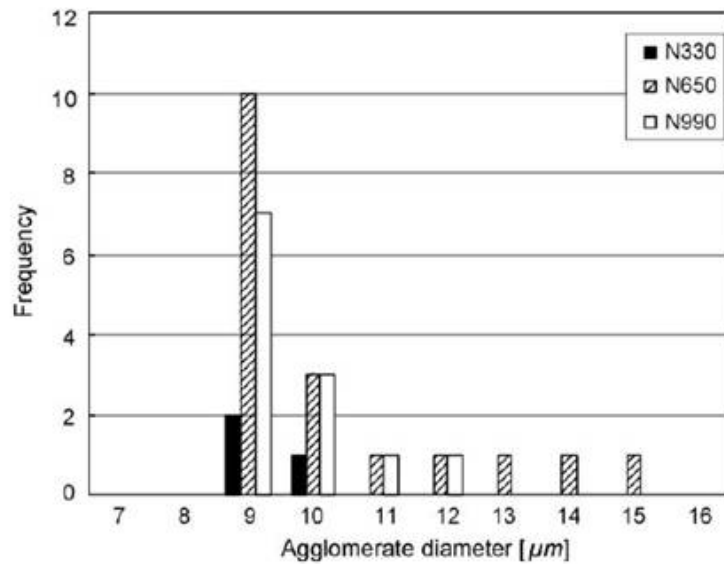


Figure 3.42 – Fréquence des agglomérats de noir de carbone en fonction de leur diamètre (Kim et Jeong, 2005).

Bilan :

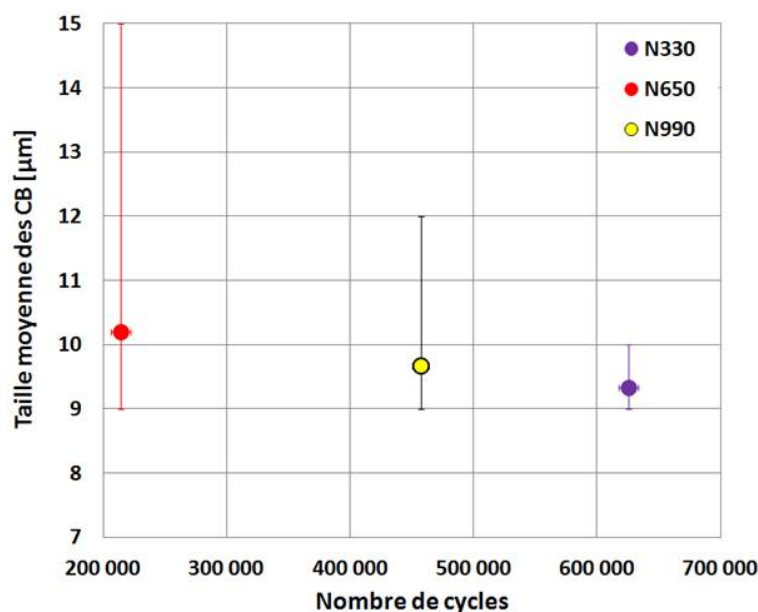


Figure 3.43 – Taille moyenne des agglomérats de noir de carbone en fonction du nombre de cycles, d'après les données de Kim et Jeong (2005).

L'analyse des images MEB des défauts générés par des agglomérats de noir de carbone nous a permis de proposer un mécanisme d'amorçage en trois étapes : décohésion à l'un des pôles, ouverture sur les côtés puis propagation en surface et dans le volume. Chaque étape du mécanisme semble nécessiter un cumul d'énergie. Enfin, la durée de vie en fatigue paraît liée à la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone activés, dans la mesure où, la durée de vie augmente quand la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone diminue.

Notons que le mécanisme d'amorçage autour d'une inclusion de AlSiO est de même nature. Cela s'explique par sa forme sphérique et sa composition chimique proche de celle des agglomérats de noir de carbone qui lui confère une forte cohésion et de bonnes propriétés d'interface avec la matrice.

### 3.4.2 Cas des inclusions d'oxyde de zinc

Les inclusions d'oxyde de zinc sont à l'origine de nombreux défauts qui, dans la grande majorité des cas, ne se propagent pas. En effet, en gardant la définition des trois stades établie précédemment, nous constatons qu'il n'y a pas, ou très peu, de défauts en stade 3 et une majorité en stade 1, quel que soit le niveau de déformation (Figure 3.44) et la formulation (Figure 3.45). Les éprouvettes présentant un vieillissement à l'ozone sont marquées par une croix rouge.

L'analyse des images MEB montrent qu'il existe deux mécanismes d'amorçage :  
– la rupture de l'inclusion, dans le cas où l'énergie de cohésion est inférieure à celle

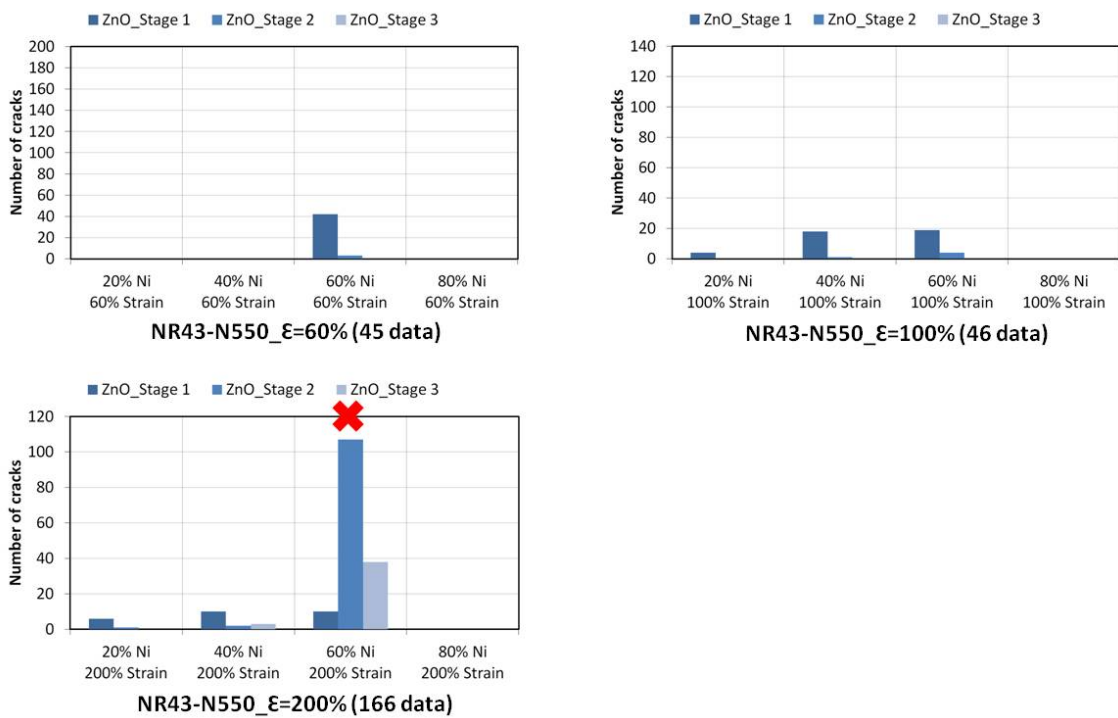


Figure 3.44 – Nombre de défauts par stade générés par un ZnO, en fonction du pourcentage de durée de vie et de la déformation sur le NR43-N550.

de l'interface (Figure 3.46 a) ;

- la décohésion au pôle dans le cas où l'énergie de cohésion est supérieure à celle de l'interface (Figure 3.46 b) et c)).

Les oxydes de zinc sont des inclusions ayant une faible cohésion et des propriétés d'interface avec la matrice faibles également. Cela explique que le site d'amorçage soit activé sans générer de propagation. La Figure 3.47 schématise le mécanisme d'amorçage autour d'une inclusion d'oxyde de zinc.

Pour le NR43-N550, nous constatons que la taille moyenne des inclusions de ZnO activées ne dépend pas du nombre de cycles ni du niveau de déformation (Figure 3.48). Cela tend à montrer que l'amorçage ne nécessite pas de cumul d'énergie. S'il existe une grandeur mécanique critique pour l'amorçage, celle-ci est atteinte dès 60% de déformation puisque la taille moyenne n'évolue pas avec le niveau de déformation, (à 200% de déformation et 60% de durée de vie, la chute de taille moyenne peut être due au vieillissement à l'ozone). Nous constatons également que la taille moyenne des ZnO ne dépend pas du type de noir de carbone (Figure 3.49). De plus, elle est de l'ordre de  $7\mu\text{m}$  donc inférieure à celle des agglomérats de noir de carbone, variant entre 9 et  $17\mu\text{m}$ .

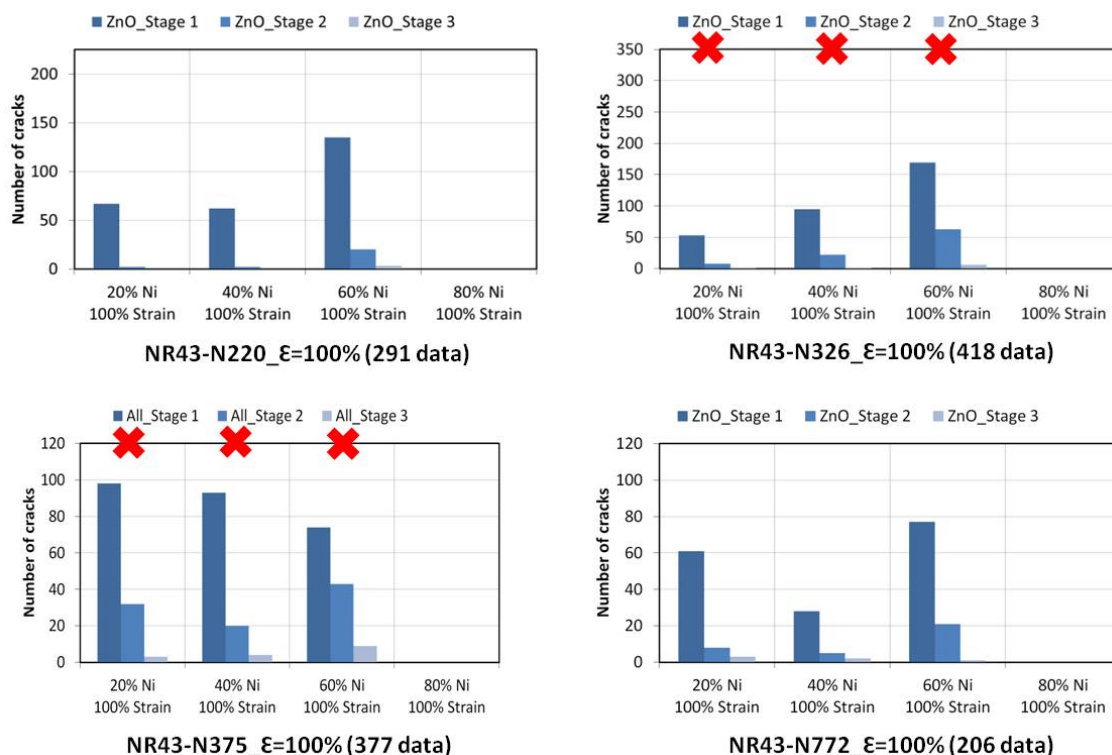


Figure 3.45 – Nombre de défauts par stade générés par un ZnO, en fonction du pourcentage de durée de vie et de la déformation sur le NR43-N550.

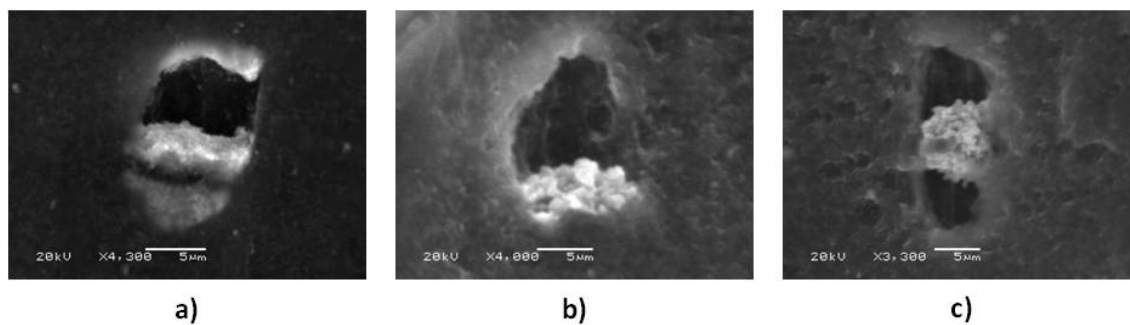


Figure 3.46 – Amorçage sur un oxyde de zinc, a) par rupture de l'inclusion, b) et c) par décohésion au(x) pôle(s).

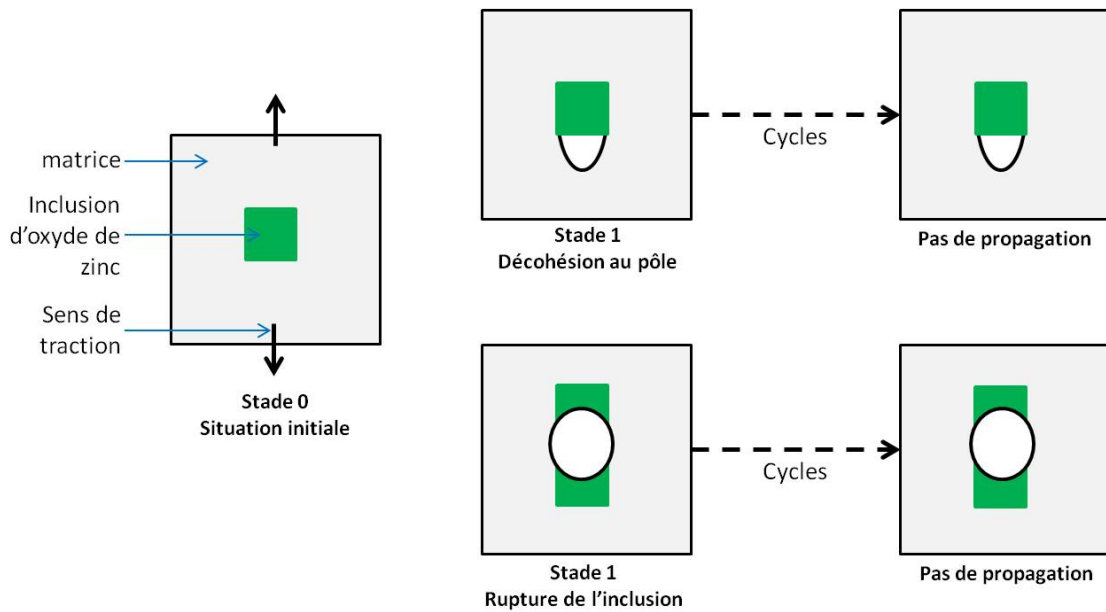


Figure 3.47 – Schéma du mécanisme d'amorçage autour d'une inclusion d'oxyde de zinc.

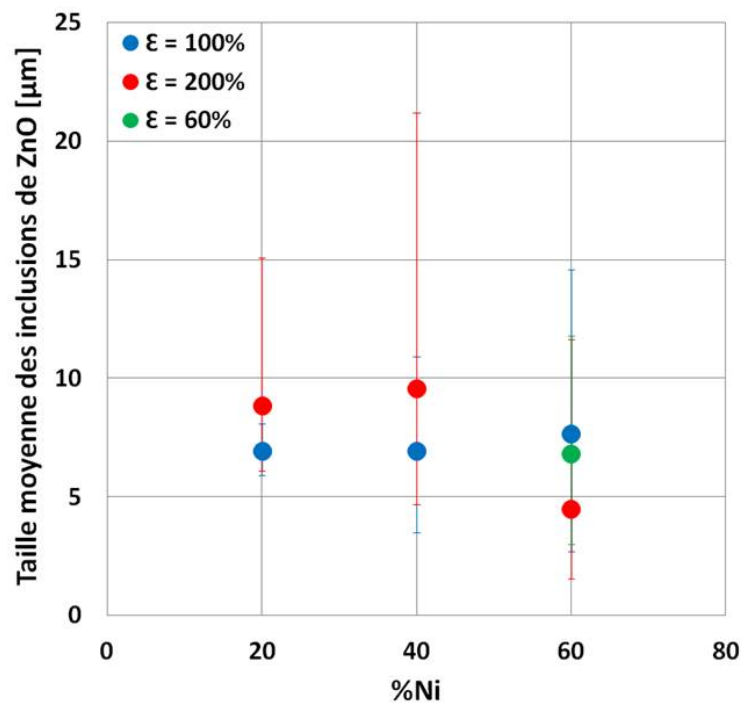


Figure 3.48 – Evolution de la taille moyenne des ZnO en fonction de la durée de vie pour les trois niveaux de déformation sur le NR43-N550.



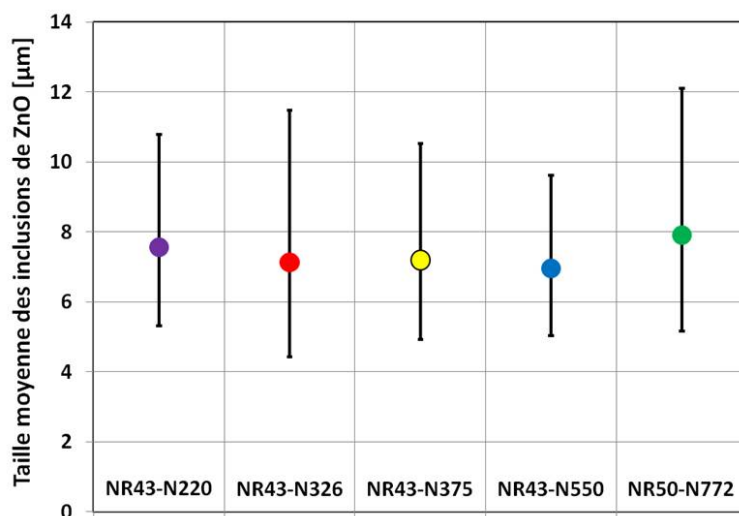


Figure 3.49 – Taille moyenne des ZnO en fonction du type de noir de carbone.

La taille des ZnO pourrait expliquer pourquoi, dans quelques cas particuliers, il y a propagation. Nous examinons donc la taille des ZnO associés aux fissures de stade 3, uniquement sur les éprouvettes ne présentant pas de vieillissement à l'ozone. Cela correspond à 3 cas sur l'éprouvette NR43-N220-100% de déformation-60% de  $N_i$ , 2 cas sur l'éprouvette NR43-N550-200% de déformation-40% de  $N_i$ , 1 cas sur l'éprouvette NR50-N772-100% de déformation-40% de  $N_i$  et 1 cas sur l'éprouvette NR50-N772-100% de déformation-60% de  $N_i$ . Les tailles sont comprises entre  $14.6\mu\text{m}$  et  $28.7\mu\text{m}$ , donc supérieures à la moyenne et proches, voire supérieures à celles évaluées pour les agglomérats de noir de carbone. Cela laisse penser que la taille de l'inclusion est déterminante pour qu'il y ait propagation. Il est cependant étonnant que certaines "grosses" inclusions de ZnO (supérieures à  $20\mu\text{m}$ ) ne génèrent pas de fissures qui se propagent. La forme de l'inclusion, dans la mesure où elle contribue aux propriétés de l'interface joue probablement aussi un rôle important. Enfin, il peut y avoir compétition avec un autre mécanisme mettant en jeu une inclusion non visible. L'analyse des images MEB ne nous permet pas de trancher sur ces points.

#### Bilan :

Les inclusions d'oxyde de zinc ayant une faible énergie de cohésion et des faibles propriétés d'interface avec la matrice, l'amorçage se fait soit par décohésion au pôle soit par rupture de l'inclusion. Dans la grande majorité des cas, il n'y a pas (ou très peu) de propagation de fissure. Nous avons vu que l'amorçage ne dépend pas du nombre de cycles, ni du niveau de déformation, ni de la taille de l'inclusion. Ces observations tendent à montrer que l'activation d'un site de ZnO ne nécessite pas de cumul d'énergie, et qu'à 60% de déformation (valeur de déformation minimale étudiée) la grandeur mécanique critique est déjà atteinte. Le passage en stade 3 et

donc la propagation de la fissure dans les sept cas recensés pourrait être directement lié à la taille de l'inclusion. Cependant cette explication ne semble pas suffisante car certaines "grosses" inclusions de ZnO ne conduisent pas une fissure qui se propage.

## 3.5 Synthèse

Nous proposons dans cette partie de synthétiser les mécanismes et scénarios de ruine observés sur les différents matériaux étudiés.

Dans le cas des matériaux SBR, le scénario de ruine est de type mono-amorçage sur un accident géométrique lié au plan de joint. La propagation est rapide, notamment car il ne cristallise pas sous sollicitation. La durée de vie est donc essentiellement pilotée par le nombre de cycles nécessaire à l'amorçage. La ruine dépend de la criticité de l'accident géométrique et la forte dispersion des résultats de fatigue peut s'expliquer par la forte dispersion de la criticité des accidents géométriques liés au plan de joint.

Quand le niveau de déformation augmente, la dispersion des résultats de fatigue diminue. Ce résultat peut s'expliquer par les hypothèses suivantes :

- l'effet d'entaille est gommé à haut niveau de déformation ;
- la part de la phase propagation par rapport à celle de l'amorçage augmente.

Le niveau de déformation influence donc le scénario d'endommagement.

Quand le taux de noir de carbone augmente, la dispersion des résultats de fatigue diminue, ce qui peut être justifié par :

- une diminution des vitesses de propagation quand le taux de noir de carbone augmente ;
- une amélioration de la dispersion des additifs dans les mélanges.

Le taux de noir de carbone influence donc également le scénario d'endommagement. Sur ces matériaux, une première perspective serait d'étudier précisément les géométries des plans de joint de façon à remonter à un rayon d'entaille, par exemple, permettant de juger de la criticité de l'accident géométrique. Cela permettrait de calculer une déformation locale permettant peut être de réduire la dispersion des résultats de fatigue. Il serait également intéressant de comprendre pourquoi on n'observe pas d'amorçage sur inclusions sur le SBR. Est-ce dû à des meilleures propriétés d'interface inclusion/matrice ? à une meilleure dispersion des inclusions ?

Dans le cas des matériaux NR, le scénario de ruine est de type multi-amorçage en surface sur des accidents géométriques liés au plan de joint et sur des inclusions, et la propagation est lente. La faible dispersion des résultats de fatigue s'explique à la fois par les bonnes propriétés en propagation et la bonne dispersion des mélanges qui évite les gros agglomérats.

Le niveau de déformation n'a pas d'influence sur la nature des sites d'amorçage (plan de joint et inclusions) ni sur leur localisation (surface). Toutefois, à bas niveau de déformation, la ruine est pilotée par les défauts s'amorçant au plan de joint alors qu'à haut niveau de déformation, les fissures s'amorçant sur des inclusions participent également à la ruine. De plus, le nombre de défauts augmente avec le niveau de déformation. Ce dernier a donc une influence sur la population de défauts et sur le

scénario d'endommagement qui explique que la dispersion des résultats de fatigue diminue quand le niveau de déformation augmente.

Pour les NR chargés, le taux de noir de carbone n'a pas d'influence sur la nature des sites d'amorçage ni sur leur localisation. Cependant, cela influence la population de défauts : plus le matériau est chargé, plus le nombre de défauts est important. Dans le cas du NR0 (non chargé) le scénario d'endommagement est de type mono-amorçage donc différent des NR chargés.

Le type de noir de carbone n'a pas d'influence notable sur le scénario d'endommagement ni sur la localisation des défauts. Toutefois, bien que les natures des inclusions mises en jeu soient les mêmes, les proportions varient fortement en fonction du type de noir de carbone.

L'analyse des sites d'amorçage inclusionnaires montre qu'ils sont de différentes natures, dont deux types d'inclusions jouent un rôle prédominant, les agglomérats de noir de carbone et les oxydes de zinc.

Les inclusions d'oxyde de zinc représentent près de 40% des sites d'amorçage pour quatre formulations sur cinq. Ce sont des inclusions à faible cohésion et dont les propriétés d'interface avec la matrice sont faibles également. L'amorçage se fait par décohesion ou rupture de l'inclusion et ne semble pas progressif. La taille moyenne des ZnO n'évolue pas avec le nombre de cycles ni avec le niveau de déformation. Dans la majorité des cas la cavité créée ne se propage pas. Plusieurs hypothèses peuvent l'expliquer :

- la taille des inclusions de ZnO qui est en moyenne inférieure à celle des agglomérats de noir de carbone ;
- la forme de l'inclusion et les faibles propriétés d'interface ZnO-matrice.

Les agglomérats de noir de carbone de par leur composition chimique et leur forme sphérique possèdent une forte énergie de cohésion et de fortes propriétés d'interface avec la matrice. Le mécanisme d'amorçage se fait en trois étapes : décohesion à l'interface, ouverture sur les côtés puis propagation en surface et dans le volume. Chaque étape se fait par un mécanisme progressif et ces sites d'amorçage mènent à des fissures critiques. Enfin, à 100% de déformation, pour les matériaux NR43 à différents types de noir de carbone étudiés, la durée de vie semble liée à la taille moyenne des agglomérats de noir de carbone générant des sites d'amorçage dans la mesure où le nombre de cycles augmente quand la taille moyenne des agglomérats diminue.

Nous avons donc pu mettre en évidence :

- l'influence du niveau de sollicitation et du taux de charge sur le scénario d'endommagement pour les SBR ;
- l'influence du niveau de sollicitation et du taux de charge sur la population de défauts et le scénario d'endommagement pour les NR ;

- l'influence du type de charges sur la nature des sites d'amorçage et la population de défauts pour les NR ;
- l'influence de la nature de l'inclusion sur le mécanisme d'amorçage pour les agglomérats de noir de carbone et les oxydes de zinc.

Sur ce dernier point, l'accès à des données quantitatives à l'échelle de la microstructure permettrait de comprendre ces deux mécanismes et quelles sont les grandeurs qui pilotent la ruine. C'est l'objet du chapitre suivant.

---

## Compréhension des mécanismes : caractérisation thermomécanique

*Dans le chapitre précédent nous avons décrit les mécanismes d'amorçage de fissures de fatigue observés. Ces fissures s'amorcent sur deux types de sites : les accidents géométriques générés par le procédé de fabrication et les inclusions. Ces dernières peuvent être de différentes natures et les propriétés de l'inclusion ainsi que celles de l'interface inclusion-matrice semblent piloter le mécanisme d'amorçage puis de propagation. Les agglomérats de noir de carbone ont été identifiés comme étant les inclusions critiques vis-à-vis de la fatigue. En effet ils sont à l'origine de fissures qui se propagent et mènent à la rupture finale. Le Chapitre 3 donne une bonne description géométrique et statistique des sites d'amorçage, cependant des données mécaniques quantitatives sont nécessaires pour comprendre quelles sont les grandeurs qui pilotent la ruine.*

*Il reste très difficile d'avoir accès expérimentalement aux déformations locales à l'échelle microscopique, nous cherchons alors à quantifier les champs d'énergie. L'objectif de ce chapitre est de mettre en place un protocole expérimental permettant d'obtenir les champs d'énergie dissipée à partir des champs de température mesurés. Ce protocole sera ensuite appliqué à l'échelle des inclusions afin de décrire les phénomènes dissipatifs mis en jeu lors de l'amorçage de fissure de fatigue autour d'agglomérats de noir de carbone. Ce chapitre comprend trois parties. Dans une première partie nous rappelons le cadre théorique permettant l'écriture de l'équation de la chaleur et les méthodes de résolution existantes. La deuxième partie présente la méthode mise en place pour déterminer les champs d'énergie dissipée à partir des champs de température. La troisième partie propose une application de cette méthode à l'échelle des inclusions sur deux cas modèles et plusieurs cas réels, ainsi que des simulations éléments finis.*

## 4.1 Prédiction des termes sources

Dans un premier temps, nous présentons le cadre théorique qui permet l'établissement de l'équation de la chaleur, puis nous rappelons les différentes méthodes de résolution. Enfin, nous détaillons les difficultés liées à notre étude et la démarche adoptée.

### 4.1.1 Cadre théorique

L'évolution de la température des matériaux soumis à une sollicitation mécanique est un phénomène observé depuis longtemps (Gough, 1805), (Joule, 1859), (Thomson, 1878). Ces variations de température sont dues à des sources de chaleur internes et dépendent du temps et de l'espace. La réponse thermique d'un matériau, ou d'une structure, s'avère être une information très intéressante pour caractériser son comportement sous chargement mécanique. Cependant, la température n'est pas intrinsèque au matériau, elle dépend entre autre de la géométrie de l'éprouvette testée, des conditions aux limites thermiques, et du rapport entre les temps caractéristiques thermique et mécanique. De plus, les variations de température sont les conséquences de plusieurs contributions (énergie dissipée, couplages thermomécaniques, etc).

Pour remonter aux phénomènes responsables de ces variations de température, qui sont pour leur part des variables intrinsèques, il est nécessaire d'établir l'équation de la chaleur qui permet de relier les causes (termes sources) aux conséquences (variations de température). La stratégie classique repose sur la thermodynamique des processus irréversibles et sur la méthode de l'état local (Lemaitre et Chaboche, 2004). Partant des premier et second principes de la thermodynamique, on peut établir l'équation de la chaleur :

$$\begin{aligned} \rho c \dot{T} + \text{div}(\vec{q}) &= \rho c S_t \\ &= \Delta + r + \rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial V_k \partial T} \dot{V}_k + \rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varepsilon^e \partial T} : \dot{\varepsilon}^e \end{aligned} \quad (4.1)$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $c$  la chaleur massique,  $T$  la température,  $\vec{q}$  le flux de chaleur et  $S_t$  le terme source. Le terme source est classiquement divisé en plusieurs contributions :

- $\Delta$  la dissipation intrinsèque ;
- $r$  la production de chaleur externe et interne provenant de physique non modélisée ;
- $\rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial V_k \partial T} \dot{V}_k$  les couplages des variables internes à la température (hors couplage thermoélastique) où  $\Psi$  est le potentiel de Helmholtz,  $V_k$  les variables internes choisies en fonctions des phénomènes que l'on souhaite modéliser ;
- $\rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varepsilon^e \partial T} : \dot{\varepsilon}^e$  le couplage thermoélastique, où  $\varepsilon^e$  est une mesure de la partie élastique des déformations.

L'équation 4.1 permet d'établir "une relation de passage" entre la température et les termes sources et donc de reconstruire les champs de termes sources obtenus par mesures thermiques. Cependant, cela n'est pas chose facile. En effet c'est un problème spatio-temporel, les champs mécaniques et thermiques peuvent être hétérogènes et évoluer au cours du temps, et les couplages thermomécaniques peuvent être forts ou faibles. Le paragraphe suivant présente quelques méthodes de résolution.

### 4.1.2 Méthodes de résolution

Les méthodes permettant de résoudre l'équation de la chaleur et d'identifier les champs de termes sources associent des aspects numériques et expérimentaux. La plupart utilisent les hypothèses suivantes :

- $\rho$  et  $c$  sont des constantes ;
- on utilise la loi de Fourier en définissant un tenseur de conductivité  $\lambda$ , le plus souvent isotrope et considéré indépendant de la température, pour écrire  $\vec{q} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}}(T)$  ;
- la production de chaleur externe est indépendante du temps ;
- la dérivée particulaire s'apparente à une dérivée partielle classique (le terme de transport est négligé).

De plus, c'est un problème souvent mal posé dans le sens où les informations que l'on peut obtenir (températures ponctuelles ou surfaciques) sont généralement incomplètes vis-à-vis de ce que l'on cherche à évaluer (termes sources). Cela amène le plus souvent à faire des hypothèses sur la distribution spatiale des sources (équations 0D, 1D, 2D) ou à recourir à des méthodes d'optimisation et des postulats de modèles.

#### a Identification "directe" des termes sources et techniques de Fourier

Une première méthode consiste à résoudre numériquement l'équation de la chaleur en utilisant des techniques de lissage (Chrysochoos et Louche, 2000) ou des fonctions d'approximation optimisées aux moindres carrés (Boulanger *et al.*, 2004) de la réponse thermique expérimentale afin de pouvoir évaluer les termes différentiels de l'équation de la chaleur. Cela permet d'en déduire les termes sources en 0D, 1D ou 2D. Une seconde méthode repose sur les techniques de Fourier en utilisant, soit une base spectrale compatible avec les conditions aux limites (Chrysochoos et Louche, 2000), soit une base spectrale complétée par des fonctions décrivant les conditions aux limites aux deux extrémités de l'éprouvette (Doudard *et al.*, 2010). Ces méthodes présentent l'avantage de ne pas postuler la forme du champ de sources mais nécessitent des opérations de lissage du signal thermique pour évaluer les termes différentiels ce qui peut induire un biais sur l'évaluation des termes sources.

#### b Analyse inverse



Une approche alternative est de procéder par analyse inverse, c'est-à-dire que l'on suppose la forme du champ de termes sources et que l'on ajuste l'amplitude en comparant les résultats expérimentaux à ceux obtenus analytiquement (Doudard *et al.*, 2010) ou numériquement (Le Saux *et al.*, 2013), (Pottier *et al.*, 2013), (Ranc *et al.*, 2014). L'avantage de cette approche est que cela revient à résoudre un problème d'optimisation plus facile à mettre en œuvre, cependant le choix de la forme du champ de sources est souvent délicat (le problème thermomécanique est souvent mal posé et peut avoir plusieurs solutions, les conditions aux limites thermiques sont difficiles à évaluer, etc) et conditionne la solution. Dans certaines conditions expérimentales, des hypothèses temporelles peuvent également être faites. Elles reposent sur la différence des temps caractéristiques thermiques (de conduction et d'échange) et mécanique. Ainsi, on peut se ramener à un problème adiabatique dans le cas d'un chargement dynamique par exemple. En effet, la durée de déformation étant très courte, les transferts thermiques par conduction dans le matériau sont alors négligeables (Ranc *et al.*, 2008) (Longère et Dragon, 2007). A l'inverse, pour des essais quasi statiques il est possible de supposer un problème isotherme (Stainier et Ortiz, 2010). D'autre part, de nombreux auteurs choisissent de travailler en régime stabilisé plutôt que transitoire car cela permet de séparer plus facilement les sources dues à la dissipation intrinsèque et celles dues aux couplages thermomécaniques (Chrysochoos et Louche, 2000), (Chrysochoos, 2012), (Boulangier *et al.*, 2004), (Le Saux *et al.*, 2013).

### 4.1.3 Difficultés liées à l'étude et démarche adoptée

#### a Lien Température - Energie dissipée

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, résoudre l'équation de la chaleur n'est pas trivial. La solution suggérée ici est d'abord une simplification en temps en se plaçant dans des conditions adiabatiques.

#### b Surface - Volume

Les inclusions sont présentes dans tout le volume, et bien que la grande majorité des fissures de fatigue s'amorcent en surface des éprouvettes, les agglomérats sont en sub-surface donc invisibles avant l'amorçage. De plus, la caméra infrarouge ne permet de réaliser que des mesures en surface. Pour pallier cette difficulté, nous choisissons de travailler sur des éprouvettes très fines (de 0.2mm d'épaisseur) de sorte que les champs de température mesurés en surface soient, autant que possible, représentatifs de tout le volume. Ce point est davantage détaillé aux paragraphes 4.2.1.2 et 4.2.2.1. Cela implique toutefois que les inclusions et les mécanismes observés peuvent ne pas être tout à fait représentatifs de ceux observés au Chapitre 3.

## c Faibles variations de température

A l'échelle des inclusions les gradients de température sont faibles ce qui nécessite une très bonne résolution thermique. Nous utilisons la calibration mise en place au laboratoire et présentée au Chapitre 2 (2.1.4) qui permet d'avoir une résolution thermique de 10mK en mesures différentielles.

## d Faibles échelles

Nous souhaitons travailler à l'échelle de la microstructure, il faut donc utiliser un objectif pour la caméra infrarouge avec une résolution spatiale pertinente par rapport à la taille des agglomérats de noir de carbone observés. Nous disposons des objectifs "G1" et "G3" dont les résolutions spatiales sont de  $15\mu\text{m}$  et  $5\mu\text{m}$  respectivement, et dont les tailles des zones observées sont de  $9.6\times 7.7\text{mm}^2$  et  $3.2\times 2.6\text{mm}^2$  respectivement (les caractéristiques des objectifs sont données au Chapitre 2, paragraphe 2.1.4.). L'objectif "G1" semble pertinent pour observer des inclusions de l'ordre de la centaine de microns, et le "G3" pour des inclusions de l'ordre de quelques dizaines de microns. De plus, la calibration utilisée est une calibration pixel à pixel, c'est-à-dire que la valeur du pixel a du sens.

Ce point est sans doute le plus délicat. En effet, les références sont très rares et à notre connaissance, les seuls à avoir réalisé des mesures de champs de température à l'échelle microscopique sont les chercheurs du Laboratoire de Mécanique de Lille (Bodelot *et al.*, 2009), (Bodelot *et al.*, 2011). Ils ont mis en place un montage expérimental permettant d'accéder simultanément aux champs de température et aux champs de déformation à l'échelle du grain d'un acier ayant une faible diffusivité. Ils ont alors pu mettre en évidence l'apparition de zones de déformation plastique locales pour un chargement global élastique ainsi que de la dissipation thermique liée aux gradients de déformation à l'échelle du grain. Cela n'a cependant jamais été réalisé sur des matériaux élastomères.

## e Comportement complexe

Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, les élastomères ont un comportement thermomécanique complexe, notamment dû à l'effet Mullins et aux grandes déformations. Afin de pouvoir travailler sur un comportement stabilisé, les éprouvettes sont d'abord accommodées et nous travaillons dans une configuration mécanique donnée.

Pour pallier les difficultés évoquées et pouvoir déterminer les champs d'énergie dissipée à partir des champs de température mesurés à l'échelle de l'inclusion, la démarche adoptée est la suivante :

- mise en place d'un protocole expérimental permettant d'obtenir les champs d'énergie dissipée sur des éprouvettes fines (problème 2D) présentant des défauts géométriques macroscopiques maîtrisés (éprouvette percée par exemple) : validation des points a, b, c et e ;
- comparaison à des simulations numériques pour valider le protocole ;
- application du protocole à l'échelle microscopique, d'abord sur des défauts "maîtrisés" (micro trou et point de glue) : validation des points c et d ;
- application du protocole sur des défauts de microstructure (agglomérats de noir de carbone) : validation des points c et d.

## 4.2 Détermination des champs d'énergie dissipée

L'objectif ici est de mettre en place une méthode spécifique permettant d'évaluer "directement" les champs d'énergie dissipée à partir des mesures de champs de température. La première section décrit les outils expérimentaux utilisés, les protocoles de mesures ainsi que les réponses thermiques observées. La deuxième section est dédiée au protocole d'analyse mis en place pour déterminer les champs d'énergie dissipée. La troisième section présente une comparaison à des simulations numériques permettant de valider les résultats expérimentaux.

### 4.2.1 Outils et protocoles expérimentaux

Cette section décrit dans un premier temps le matériau, la géométrie de l'éprouvette et le protocole expérimental utilisés. Puis nous montrons quelques résultats thermiques typiques qui nous permettent notamment d'évaluer les temps caractéristiques de conduction et de convection.

#### 4.2.1.1 Matériau – éprouvette – protocole mécanique

##### a Matériau

Nous utilisons ici le SBR43-N550 dont la formulation est donnée au Chapitre 2 (2.2.1). Nous choisissons ce matériau car il ne cristallise pas sous déformation, ce qui nous permet d'éviter la présence d'un phénomène thermomécanique supplémentaire. Le Tableau 4.1 rappelle ses principales caractéristiques thermiques.

Ces propriétés thermiques sont considérées constantes et prises à 23°C. En effet, les variations de températures restent suffisamment faibles pour négliger les variations des propriétés thermiques avec la température. De plus, pour des raisons pratiques, nous identifions la capacité calorifique  $c$  à  $C_p$ . En effet, la mesure de  $C_v$  est difficile à réaliser et les références comparant les valeurs de  $C_p$  et  $C_v$  sont rares (Ichimura, 1951).

propriétés à 23°C	valeur
conductivité thermique, $\lambda$	0.249 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
masse volumique, $\rho$	1.085 kg.m <sup>-3</sup>
capacité calorifique, $C_p$	1641 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
diffusivité thermique, $\lambda/\rho C_p$	0.14 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>

Tableau 4.1 – Propriétés thermiques du SBR43-N550

## b Eprouvette

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes très fines, de 0.2mm d'épaisseur, afin de limiter les gradients de température dans l'épaisseur et de pouvoir résoudre un problème 2D. Ainsi, pour des conditions expérimentales bien choisies (détaillées à la section 4.2.2), les gradients 2D observés en surface de l'éprouvette peuvent être représentatifs de tout le volume. On choisit une géométrie d'éprouvette classique : une plaque percée permettant de générer des gradients de champs mécaniques connus, donc d'anticiper le résultat et le comparer à des simulations numériques classiques. Les éprouvettes sont découpées au scalpel (afin d'avoir une découpe la plus propre possible), et les dimensions sont données en Figure 4.1. L'émissivité étant proche de 1, (entre 0.95 et 0.98) l'éprouvette ne requiert pas de préparation spécifique pour les mesures thermographiques.

## c Protocole expérimental

L'ensemble des essais sont réalisés sur une machine électrodynamique Bose ElectroForce 3330. Sa capacité est de  $\pm 3200$ N en force,  $\pm 12.7$ mm en déplacement et pour des fréquences de sollicitation allant jusqu'à 100Hz. Ils sont tous pilotés en déplacement.

Les mesures de température sont réalisées avec une caméra infrarouge FLIR SC7600 dont les caractéristiques sont données au Chapitre 2 (section 2.1.4.). Dans cette partie, on utilise l'objectif 50mm et la calibration développée au laboratoire décrite au Chapitre 2 (section 2.1.4.).

Le protocole mécanique appliqué est illustré en Figure 4.2. Il comprend une première phase d'accommodation de 10 cycles dans les mêmes conditions de chargement que la phase principale. Cette étape est nécessaire pour pouvoir s'abstraire de l'effet Mullins et être représentatif du comportement stabilisé. Après ces cycles d'accommodation, l'éprouvette est maintenue en position déformée maximum (de façon à éviter tout flambement induit par la géométrie de l'éprouvette) jusqu'à atteindre l'équilibre thermique.

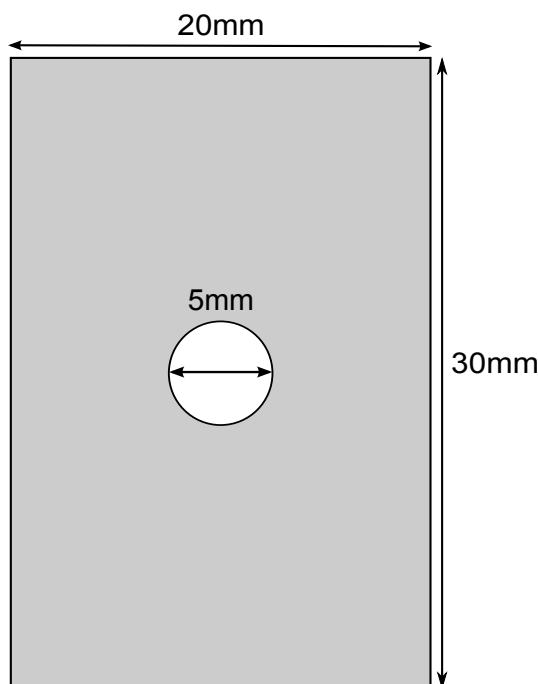


Figure 4.1 – Géométrie de l'éprouvette.

La phase principale du protocole se compose d'un chargement mécanique cyclique suivi d'un palier de refroidissement (de 120s) en position déformée maximum de façon à caractériser les temps d'échanges thermiques avec l'extérieur. Pour avoir suffisamment de signal thermique, il faut maximiser la fréquence de sollicitation et l'amplitude de chargement. Les limitations viennent d'une part des capacités d'asservissement de la machine, et d'autre part de la fréquence d'acquisition thermique. En effet, en pleine fenêtre, la fréquence d'acquisition maximale de la caméra est de 70Hz et une bonne discrétisation temporelle, c'est-à-dire une bonne résolution de la position de l'éprouvette, est nécessaire. Un bon compromis entre signal thermique, capacité de la machine et discrétisation temporelle est une fréquence mécanique fixée à 10Hz et une amplitude de déplacement de 12mm (ce qui correspond à une déformation maximale principale d'environ 120% à l'équateur du trou). Le chargement mécanique comprend 700 cycles permettant d'atteindre une température moyenne stabilisée. On enregistre les 20 premiers cycles à une fréquence de 70Hz (permettant une bonne résolution de la position de l'éprouvette) puis la fréquence d'acquisition est fixée à 9.7Hz ce qui induit une acquisition désynchronisée permettant d'avoir une bonne description de l'évolution de la température avec un nombre raisonnable d'images.

Enfin, nous soignons les conditions expérimentales afin d'éviter autant que possible les perturbations extérieures. Les mors métalliques de la machine sont recouverts

d'un scotch noir pour limiter les réflexions, l'éprouvette est entourée d'une boîte en carton peinte et le montage expérimental est couvert avec un drap (Figure 4.3).

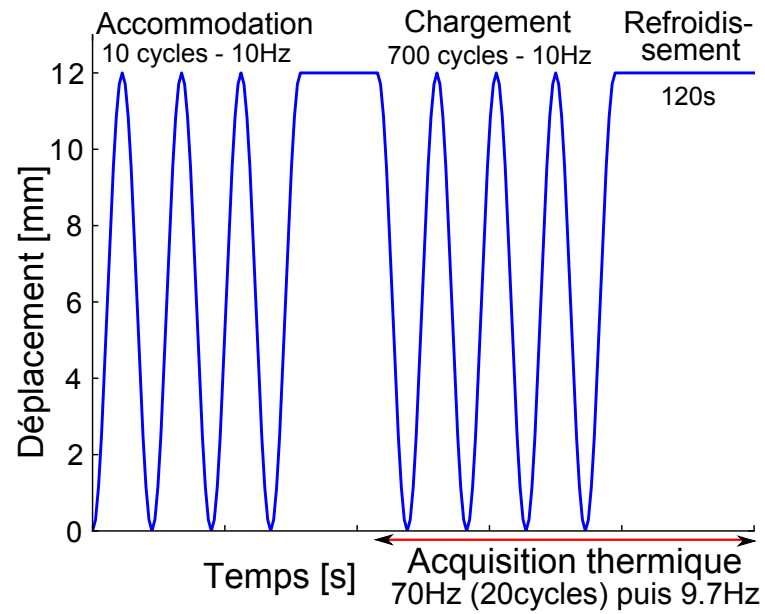


Figure 4.2 – Protocole mécanique.

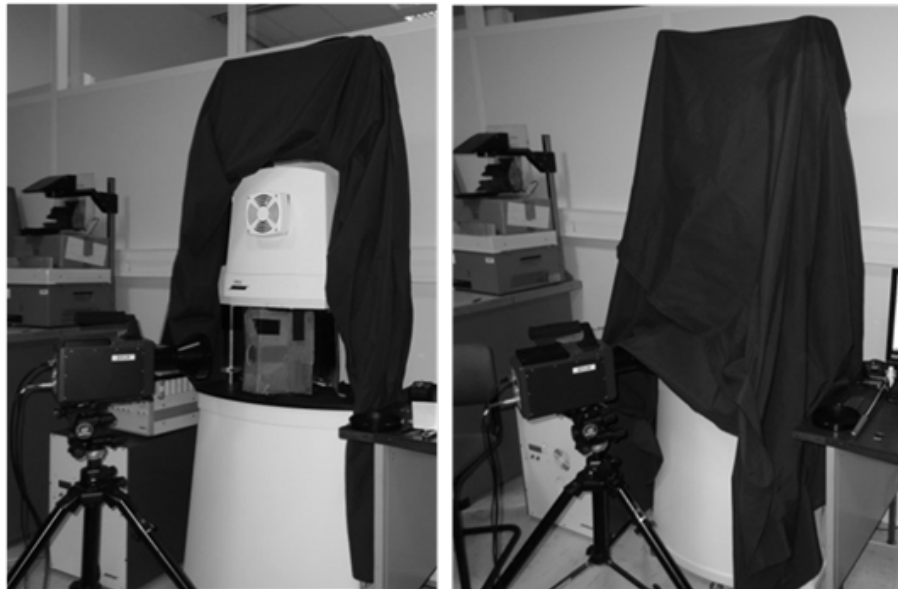


Figure 4.3 – Montage expérimental.

### 4.2.1.2 Résultats thermiques

#### a Premières observations

La Figure 4.4 représente l'évolution de la température moyenne de l'éprouvette au cours des 20 premiers cycles.

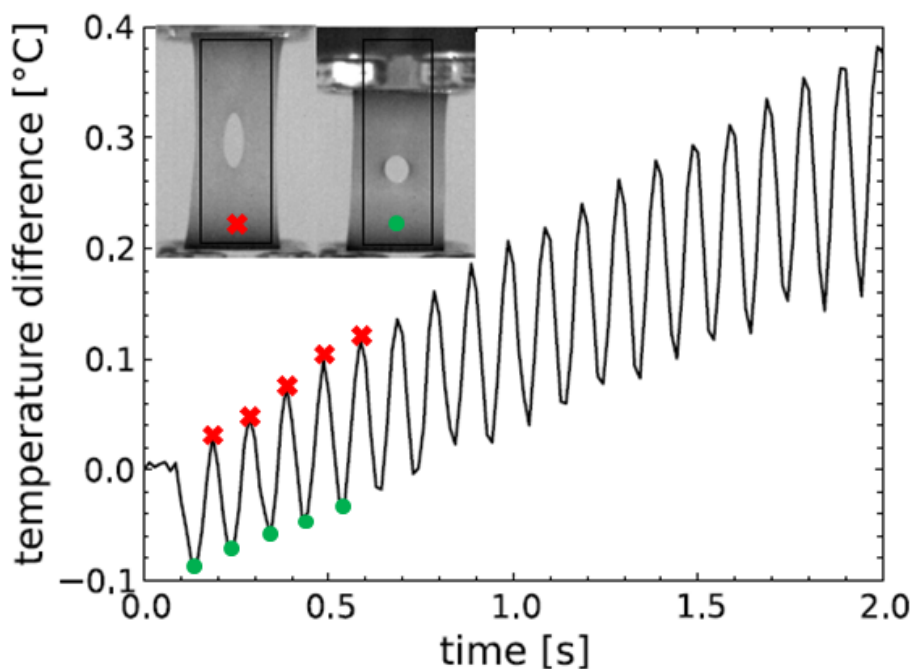


Figure 4.4 – Evolution de la température au cours des 20 premiers cycles.

Nous observons que la température moyenne augmente et que les pics maximum (respectivement minimum) du signal thermique sont obtenus pour la configuration déformée maximum (respectivement en position non déformée). Il faut cependant faire attention au fait que la zone d'étude est fixe. Comme le montre le dessin sur la Figure 4.4, la zone d'étude délimitée par le rectangle noir comprend toute la surface de l'éprouvette (y compris le trou) en position déformée, et en position non déformée elle comprend également une partie du mors supérieur mobile. Les oscillations de température observées ne peuvent donc pas être directement reliées au couplage thermoélastique puisque la zone d'étude est fixe et que les points matériels bougent. Ainsi, pour analyser la réponse thermique instantanée il est nécessaire, soit de reconstruire les champs de température dans une configuration de référence fixe (Pottier *et al.*, 2013), soit de considérer la même configuration mécanique. C'est cette dernière solution qui est retenue ici, en considérant la position déformée maximum.

La zone d'étude reste identique, elle comprend donc toute la surface de l'éprouvette en position déformée maximum y compris le trou. Ces données ne peuvent donc pas

être utilisées de façon quantitative pour décrire la réponse de matériau mais elles sont toutefois un bon indicateur de l'évolution temporelle de la réponse thermique. Notons que les variations de la température ambiante restent inférieures à  $0.3^{\circ}\text{C}$ . Elles sont négligées sur les 20 premiers cycles et compensées par la suite. La Figure 4.5 représente l'évolution de la température moyenne mesurée en position déformée maximum, qui se stabilise au bout de 500 cycles environ (soit 50s à 10Hz). On atteint donc un équilibre entre les termes sources et les termes de fuite ce qui semble plaider pour un terme de dissipation par cycle constant.

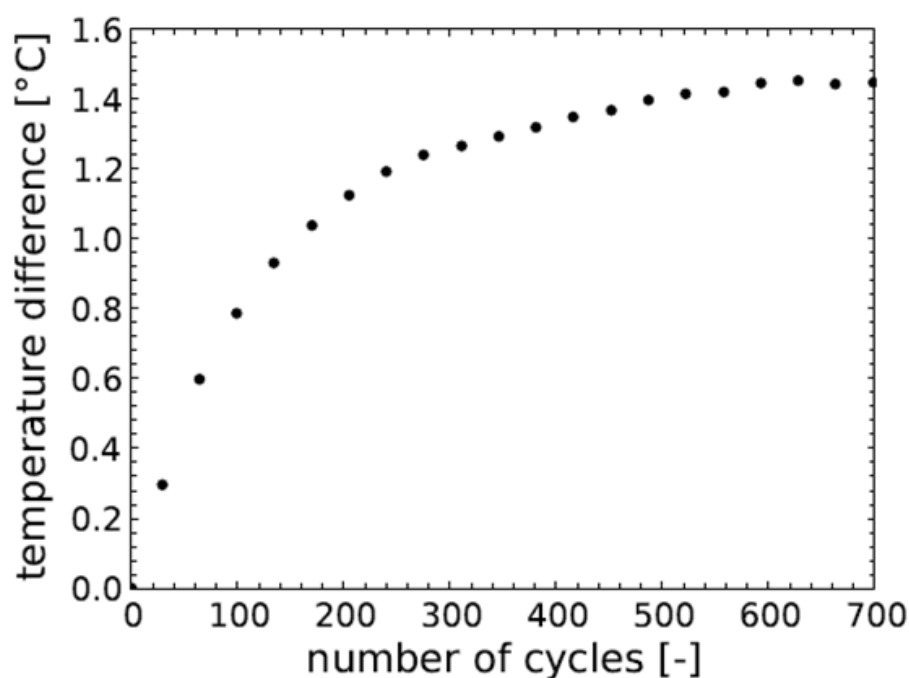


Figure 4.5 – Evolution de la température moyenne en position déformée maximum.

#### b Temps caractéristique de fuite par convection

Rappelons que la diffusivité thermique du matériau est de  $0.14\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ , ce qui signifie que la température est homogène dans l'épaisseur (de  $0.2\text{mm}$ ) après moins d'une seconde. On peut alors considérer que la température mesurée en surface est représentative de tout le volume. L'objectif est de décrire les gradients d'énergie dissipée, il est donc essentiel de vérifier que cette durée est suffisamment faible pour conserver une bonne résolution spatiale des gradients de température. Avec l'objectif  $50\text{mm}$  et la distance choisie entre la caméra et l'éprouvette, 1 pixel vaut environ  $0.1\text{mm}$ . En une seconde, on peut donc considérer que la diffusion est négligeable entre deux pixels, on conserve donc une résolution spatiale maximum en surface et on a une température homogène dans l'épaisseur.



Cette première analyse permet également d'évaluer les temps caractéristiques de fuite par convection avec l'air. La comparaison des temps caractéristiques de conduction et de convection est un point crucial pour définir comment résoudre l'équation de la chaleur.

La Figure 4.6 représente l'évolution de la température au cours du refroidissement pour deux zones d'étude. La première zone reste celle de l'éprouvette complète, ce qui donne un ordre de grandeur du temps caractéristique moyen, évalué à 24s avec une loi exponentielle. La seconde zone est située à l'équateur du trou, là où la température est maximale, et le temps caractéristique est évalué localement à 20s. Notons ici que cette différence peut engendrer localement une perte d'informations, notamment une chute du gradient de température (et d'énergie dissipée) comme nous le verrons au paragraphe 4.2.2.

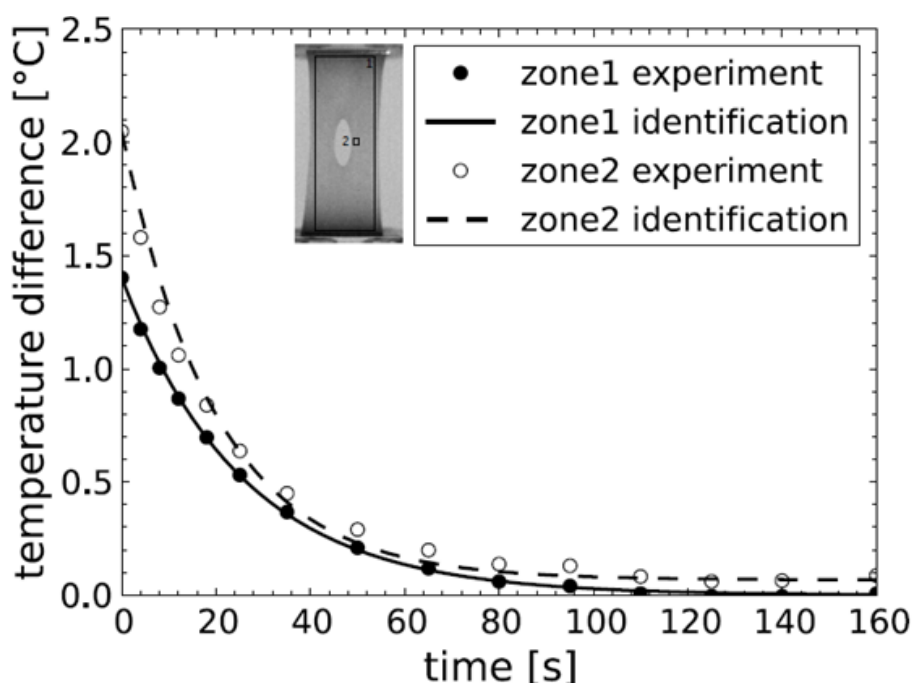


Figure 4.6 – Evolution de la température au cours du refroidissement.

#### 4.2.2 Proposition d'une approche "directe" d'identification des champs d'énergie dissipée

Dans cette section, nous présentons d'abord le protocole d'analyse permettant d'obtenir directement les champs d'énergie dissipée à partir des champs de température, puis l'influence des paramètres expérimentaux, fréquence de sollicitation et choix des images.

### 4.2.2.1 Protocole d'analyse

Le protocole d'analyse proposé est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur (Equation 4.1). Dans notre cas, nous cherchons à évaluer le terme de dissipation. Plusieurs hypothèses simplificatrices peuvent être faites :

- les variations de température sont suffisamment faibles (inférieures à 2°C) pour négliger les couplages à la température des variables internes et considérer les valeurs de  $\rho$  et  $c$  (et  $C_p$ ) constantes lors d'un test. L'équation 4.1 devient :

$$\rho c \dot{T} + \text{div}(\vec{q}) = \Delta + r + \rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varepsilon^e \partial T} : \varepsilon^e \quad (4.2)$$

- il est possible de définir un tenseur de conductivité  $\lambda$  isotrope ( $\lambda = \lambda I$ ) et considéré indépendant de la température. En utilisant la loi de Fourier, l'équation 4.2 devient :

$$\rho c \dot{T} - \lambda \Delta T = \Delta + r + \rho T \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varepsilon^e \partial T} : \varepsilon^e \quad (4.3)$$

- nous ne considérons ici que des chargements cycliques et nous faisons l'hypothèse qu'un cycle mécanique est un cycle thermodynamique. Comme la production de chaleur externe est indépendante du temps, et que le terme de couplage thermoélastique se compense sur un cycle thermodynamique, résoudre l'équation 4.3 sur un cycle thermodynamique se réduit à résoudre l'équation suivante :

$$\rho c \dot{\bar{\theta}} - \lambda \Delta \bar{\theta} = \bar{\Delta} \quad (4.4)$$

où  $\bar{\theta}$  et  $\bar{\Delta}$  représentent les variations de température moyenne et de dissipation intrinsèque moyenne sur un cycle mécanique, c'est-à-dire :

$$\bar{\theta} = \int_{\text{cycle}} \theta(t) dt$$

$$\bar{\Delta} = \int_{\text{cycle}} \Delta(t) dt$$

- pour résoudre l'équation 4.4 il faut évaluer la température moyenne temporelle sur un cycle  $\bar{\theta}$  ce qui est difficile dans notre cas à cause des grandes déformations. En effet, cela implique de suivre les particules matérielles ou de reconstruire les images dans une configuration fixe. Une autre solution consiste à évaluer la différence de température entre deux instants bien choisis, c'est-à-dire ayant la même configuration mécanique et pour une différence temporelle proportionnelle à la période mécanique. Ainsi, l'équation 4.4 devient :

$$\rho c \dot{\theta} - \lambda \Delta \theta = \bar{\Delta} \quad (4.5)$$

où  $\theta$  est la différence de température entre ces deux instants.

- pour un chargement cyclique, il est intéressant d'utiliser l'énergie intrinsèque sur un cycle  $\overline{\Delta}^*$ , qui dépend linéairement de la fréquence, telle que :

$$\rho c \dot{\theta} - \lambda \Delta \theta = f_r \overline{\Delta}^* \quad (4.6)$$

Dans la suite on simplifiera l'expression  $\overline{\Delta}^*$  par  $\Delta^*$ .

- la diffusivité des élastomères étant très faible,  $0.14 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , l'idée est de considérer deux instants très proches au tout début de l'essai, pour pouvoir négliger la conduction. L'équation 4.6 se réduit alors à :

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = f_r \Delta^* \quad (4.7)$$

Comme l'a montré l'évaluation des temps caractéristiques au paragraphe précédent, il faut maintenant être capable de mesurer des variations de température en seulement une seconde et pour des volumes limités. Ceci nécessite d'une part d'ajuster la fréquence de sollicitation mécanique de façon à avoir suffisamment de signal thermique en 1s, et d'autre part de choisir une fréquence d'acquisition thermique permettant d'avoir suffisamment d'images par cycles et donc assurant d'obtenir les mêmes configurations mécaniques d'un cycle à l'autre. Ce point est essentiel afin de pouvoir soustraire de manière précise les champs de température. C'est pourquoi nous avons choisi une fréquence mécanique de 10Hz et une fréquence d'acquisition thermique de 70Hz.

La Figure 4.4 représente l'évolution de la température moyenne au cours des 20 premiers cycles. Nous constatons que la température moyenne augmente linéairement durant les 10 premiers cycles, ce qui valide les hypothèses précédentes. Il est alors possible d'évaluer l'énergie dissipée moyenne sur un cycle en tout point de l'éprouvette. Pour avoir les champs d'énergie dissipée, nous appliquons cette approche sur les champs de température complets. Le champ de température obtenu en position déformée maximale après le premier cycle (en A sur la Figure 4.7) est soustrait au champ de température obtenu en position déformée maximale après un nombre limité de cycles (en B après le sixième cycle sur la Figure 4.7). Nous obtenons alors un champ de différence de température utilisé pour calculer le champ d'énergie dissipée sur un cycle grâce à la relation établie précédemment (équation 4.7) :

$$\Delta^* = \frac{\rho c}{f_r} \frac{\Delta \theta}{\Delta t} \quad (4.8)$$

La Figure 4.7 illustre l'application de ce protocole et montre que les gradients sont très bien définis, grâce aux bonnes résolutions spatiale et thermique. De plus, ce premier résultat met en évidence que la configuration mécanique est très bien maîtrisée entre les deux instants choisis. En effet, le moindre changement de géométrie aurait des conséquences visibles sur le champ de différence de température au niveau des bords de l'éprouvette et du trou.

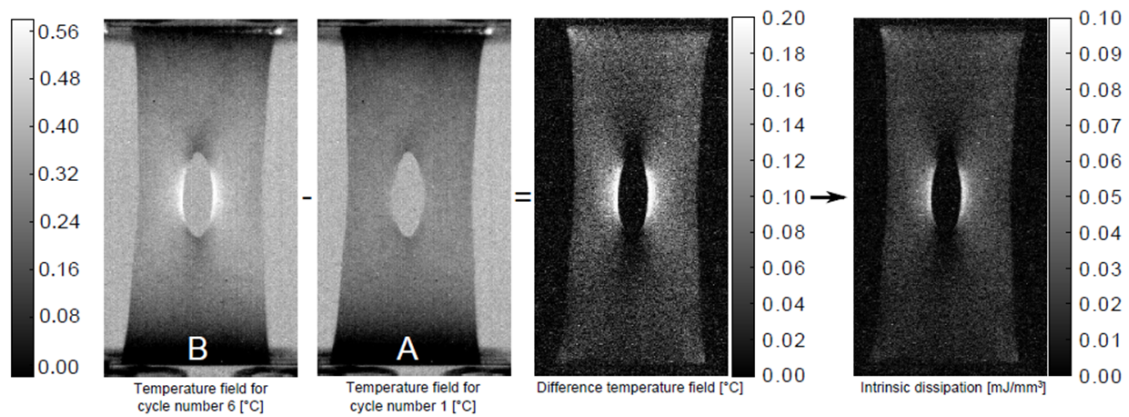


Figure 4.7 – Application du protocole d'analyse : détermination des champs d'énergie dissipée.

#### 4.2.2.2 Etude de sensibilité

Dans ce paragraphe on étudie l'influence de différents paramètres expérimentaux pour tester la fiabilité du protocole et la précision des résultats obtenus.

##### a Fréquence de sollicitation

La Figure 4.8 compare les champs de différence de température et d'énergie dissipée par cycle obtenus en 1s, pour une fréquence de sollicitation mécanique soit de 5Hz (donc sur 5 cycles), soit de 10Hz (donc sur 10 cycles). Nous constatons logiquement que l'élévation de température est supérieure dans le cas d'une fréquence mécanique plus élevée puisque la puissance dissipée est alors plus importante, mais que les champs d'énergie dissipée sont presque identiques. L'avantage d'utiliser une fréquence de sollicitation élevée est naturellement d'avoir plus de signal thermique et donc une meilleure précision des résultats en énergie dissipée.

##### b Choix des images

Plusieurs analyses sur le même essai ont été faites afin de tester l'influence du choix des images et donc l'influence de la durée sur laquelle l'énergie dissipée par cycle est évaluée. Pour cela, le champ de température obtenu après le cycle 1 est pris comme référence et l'énergie dissipée par cycle est évaluée sur 2, 3, 5, 10 et 20 cycles. L'énergie dissipée par cycle est également évaluée entre les cycles 20 et 10. La Figure 4.9 illustre les champs d'énergie dissipée par cycle obtenus.

La première observation est que le bruit de mesure diminue quand on augmente le nombre de cycles sur lequel l'énergie dissipée est évaluée. La seconde observation est que les gradients semblent bien résolus et avec une faible variation des résultats

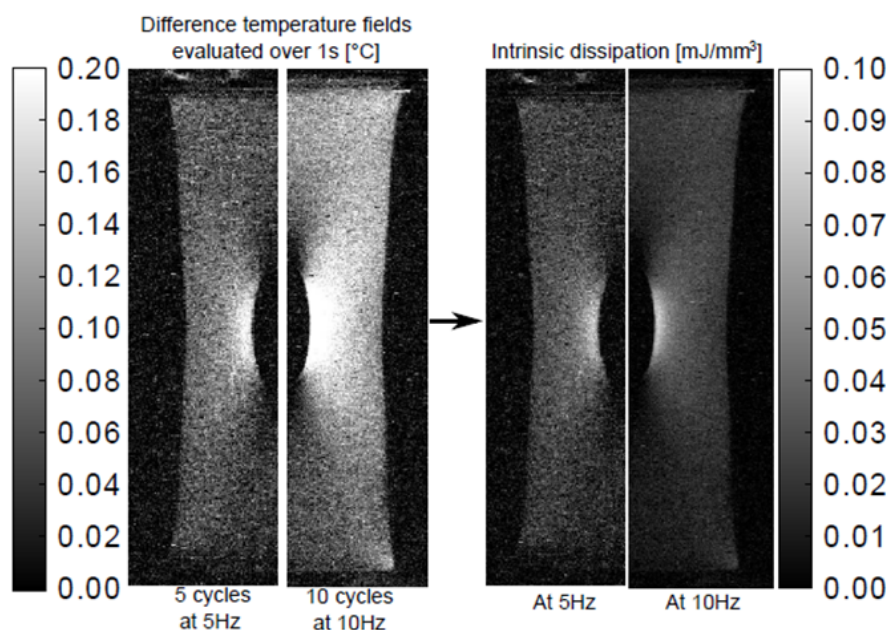


Figure 4.8 – Influence de la fréquence.

jusqu'à 10 cycles. Au-delà, les gradients sont moins nets.

Afin d'avoir une description plus précise et quantitative des gradients, traçons l'évolution de l'énergie dissipée le long de l'équateur du trou. La Figure 4.10 représente les profils d'énergie dissipée pour un rectangle partant du bord du trou et allant jusqu'au bord de l'éprouvette (rectangle rouge sur la Figure 4.10). Les conclusions sont les mêmes que précédemment : le bruit diminue en augmentant le nombre de cycles sur lequel l'énergie dissipée est évaluée, en revanche la résolution des gradients est moins bonne, principalement au bord du trou. En effet, comme nous l'avons évoqué au paragraphe 4.2.1.2, le temps de convection au bord du trou est plus faible. Ainsi, le choix du cycle considéré influence les valeurs obtenues sur les premiers pixels.

Il est donc essentiel de considérer uniquement les variations initiales de température. Afin de décrire au mieux les gradients, un bon compromis entre la précision des résultats aux bords du trou et le bruit de mesure semble être, dans ce cas, d'évaluer l'énergie dissipée sur 5 cycles (pour une fréquence mécanique de 10Hz).

### 4.2.3 Comparaison à des simulations numériques

Cette section présente les outils de modélisation, les modèles géométrique, de comportement et énergétique, puis une comparaison essais-calculs sur ces trois aspects.

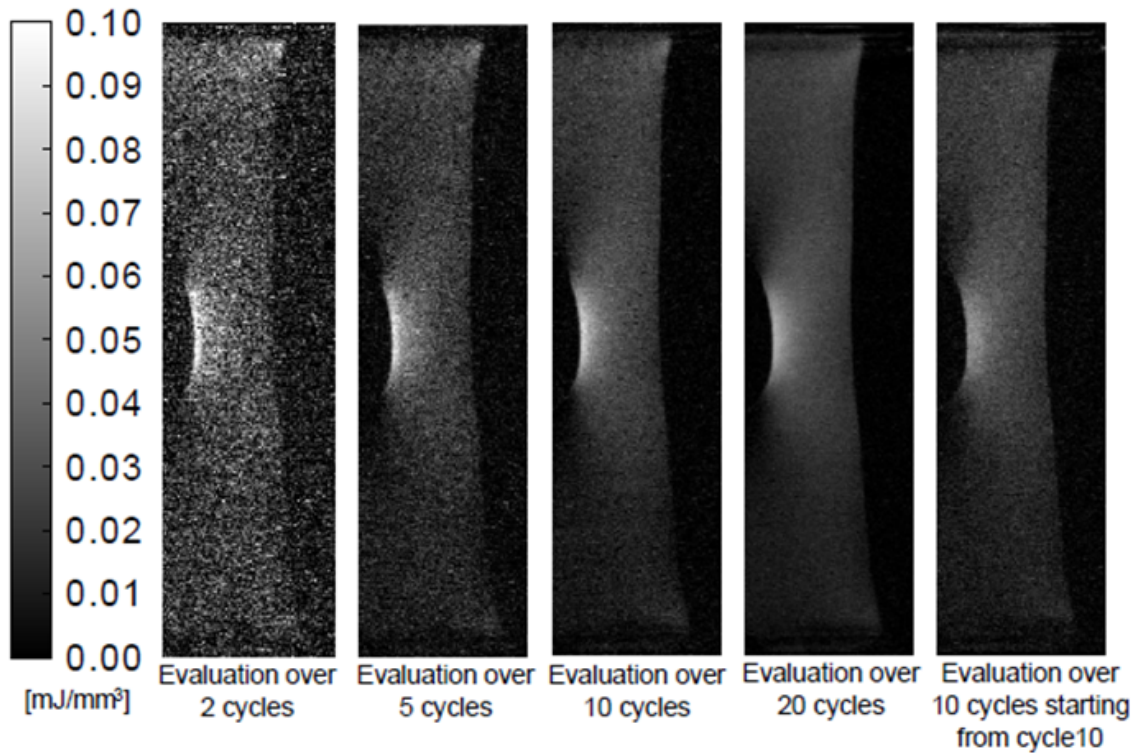


Figure 4.9 – Influence du choix des images.

#### 4.2.3.1 Modélisation

##### a Modèle géométrique

Les conditions aux limites sont les suivantes : la partie inférieure de l'éprouvette est encadrée, et on impose un déplacement nodal de 12mm sur la partie supérieure. Le maillage utilisé est un maillage 3D avec 2420 éléments hybrides non linéaires (C3D8H) et un seul élément dans l'épaisseur. On choisit un maillage 3D car cela facilite la mise en œuvre du modèle énergétique utilisé par la suite.

##### b Modèle de comportement

Le modèle de comportement mécanique choisi est un potentiel hyperélastique de Mooney-Rivlin, identifié par TBVC. Rappelons l'expression du potentiel hyperélastique :

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + \frac{1}{D}(J - 1)^2$$

pour le SBR43-N550,  $C_1 = 0.235MPa$ ,  $C_2 = 0.02MPa$  et  $D = 0.000687MPa^{-1}$ .

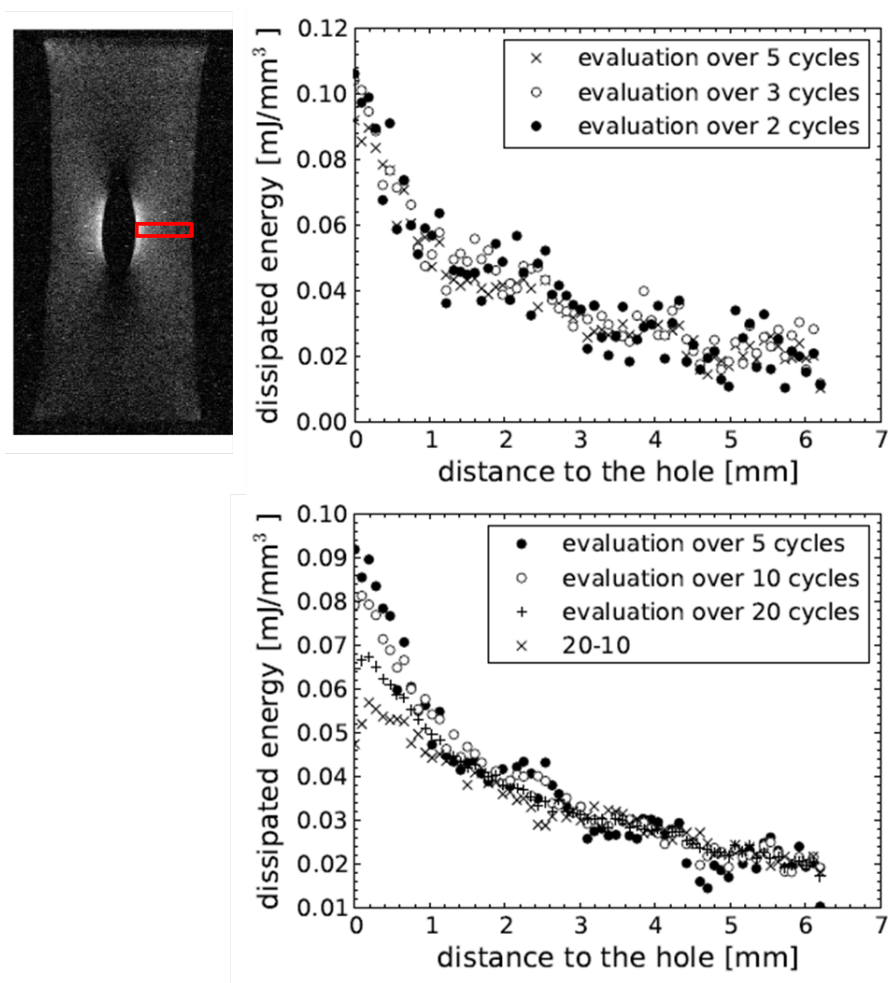


Figure 4.10 – Profils d'énergie dissipée.

### c Modèle énergétique

L'objectif ici est de prédire les champs d'énergie dissipée et non les champs de température, ce qui permet de limiter les simulations aux seuls aspects mécaniques et d'éviter une simulation thermique plus délicate, surtout du point de vue des conditions aux limites. Le modèle énergétique choisi ici est le modèle proposé par Le Chenadec *et al.* (2009). Le Saux *et al.* (2013) ont montré la robustesse du modèle sur une large gamme d'amplitude de déplacement, plusieurs fréquences de sollicitation, rapports de charge, modes de sollicitations et différents rapports volume/surface. C'est un modèle phénoménologique simple qui permet de relier l'énergie dissipée à l'énergie cyclique par une loi puissance :

$$E_{diss} = \kappa E_{cyc}^\gamma \quad (4.9)$$

où  $E_{diss}$  est l'énergie dissipée et  $E_{cyc}$  est l'énergie cyclique. Cette dernière représente



l'énergie élastique emmagasinée durant le cycle de chargement :

$$E_{cycl} = \int_{E_{min}^{(0)}}^{E_{max}^{(0)}} (T^{(0)} - T_{min}^{(0)}) : dE^{(0)} \quad (4.10)$$

où  $E^{(0)} = \ln U$  et  $T^{(0)} = JR^t \sigma R$  sont les tenseurs de Hill d'ordre 0. Les paramètres  $\kappa$  et  $\gamma$  sont deux constantes qui dépendent du matériau. Ils sont identifiés sur des éprouvettes AE2 selon la méthode proposée par (Le Saux *et al.*, 2013). Pour le SBR43-N550, nous trouvons  $\kappa = 0.145$  et  $\gamma = 0.75$ . Connaissant les paramètres du modèle, il devient possible de calculer l'énergie dissipée par l'intermédiaire de l'énergie cyclique. Ces points sont détaillés en Annexe A.

#### 4.2.3.2 Comparaison essai-calcul

Avant de comparer les champs d'énergie dissipée, assurons nous que la simulation numérique est pertinente en regardant les grandeurs géométriques et la réponse globale.

##### a Grandeurs géométriques

La Figure 4.11 montre que la corrélation entre les dimensions géométriques mesurées d'une part et prédites par les simulations d'autre part est excellente, ce qui était attendu pour une sollicitation en déplacement.

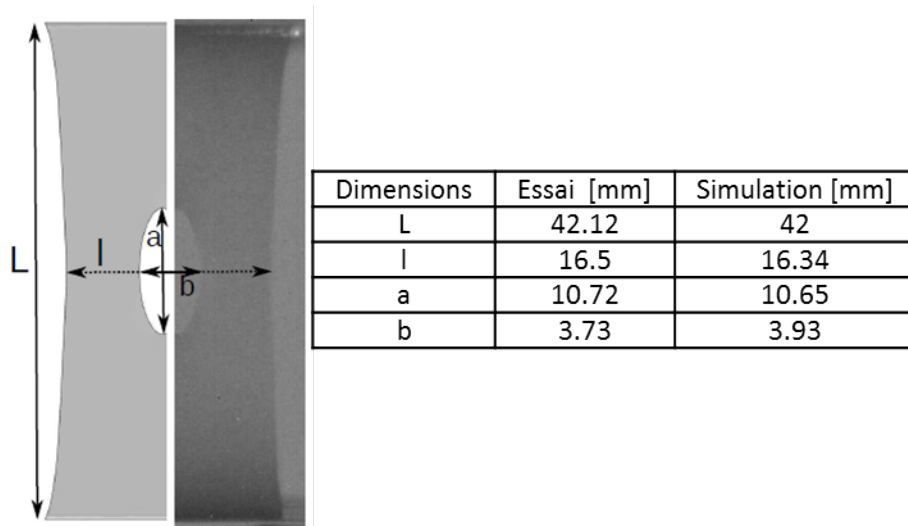


Figure 4.11 – Comparaison des grandeurs géométriques.

##### b Réponse globale force - déplacement

La Figure 4.12 compare les courbes force-déplacement obtenues expérimentalement et par simulation numérique. L'accord est assez bon, (écart relatif maximal



de 12%). Les différences observées peuvent s'expliquer par le fait que la loi de comportement est identifiée sur des éprouvettes massives.

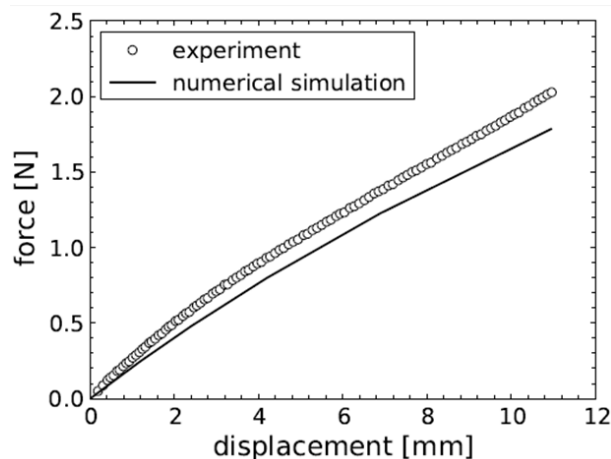


Figure 4.12 – Réponse globale force - déplacement.

### c Champs d'énergie dissipée

La Figure 4.13 montre une bonne corrélation entre les champs d'énergie dissipée obtenus expérimentalement et par simulation numérique. Traçons également les profils d'énergie dissipée le long de l'équateur du trou de façon à avoir des données quantitatives (Figure 4.14). La corrélation est satisfaisante, l'écart maximum étant au bord du trou, où les résultats expérimentaux sous-estiment les valeurs d'énergie dissipée. Cela peut être dû à la convection plus efficace au niveau du bord libre (rappel Figure 4.10) ainsi qu'à une sous-estimation de la force en raison de la loi de comportement.

### Bilan

Nous avons donc mis en place un protocole, que nous appellerons " $\theta_0$ " permettant d'évaluer les champs d'énergie dissipée directement à partir des champs de température mesurés. Les forces de notre approche sont :

- nous travaillons sur les données expérimentales brutes (pas de filtrage) ;
- nous ne formulons pas d'hypothèse sur la forme du champ de source ;
- le protocole d'analyse est simple à mettre en œuvre ;
- nous obtenons des cartographies 2D de l'énergie dissipée ;

Nous perdons toutefois l'information sur le couplage thermoélastique car nous n'avons pas accès à la réponse instantanée.

L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée et une comparaison

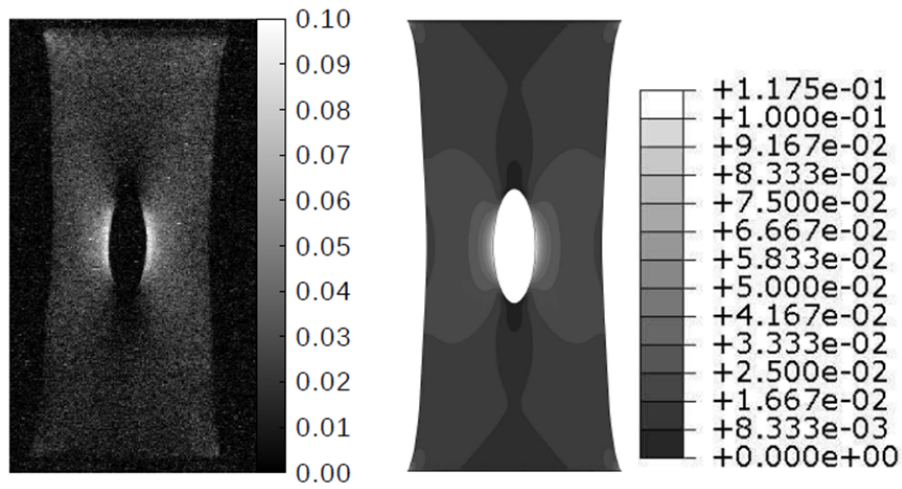


Figure 4.13 – Champs d'énergie dissipée obtenus expérimentalement et numériquement.

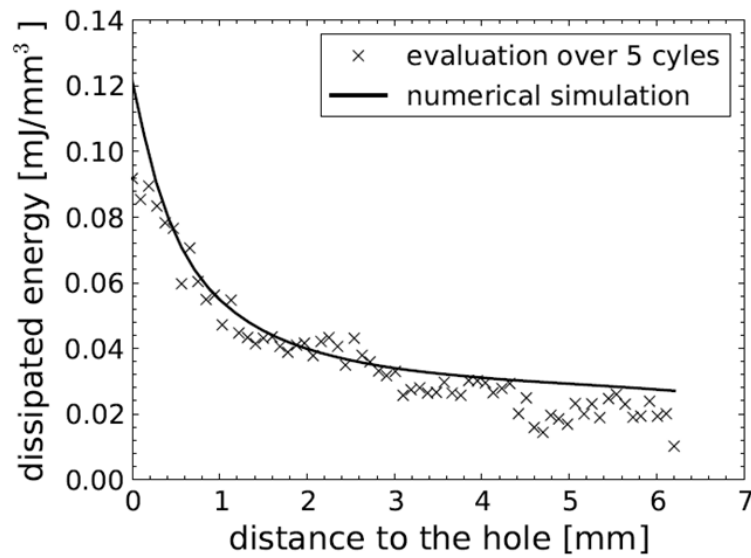


Figure 4.14 – Profils d'énergie dissipée obtenus expérimentalement et numériquement.

à des résultats obtenus via un modèle énergétique a permis de valider l'approche. Ce protocole offre de nombreuses possibilités, notamment pour la compréhension des phénomènes dissipatifs à l'échelle de l'inclusion (section suivante 4.3), la mise en place d'un critère énergétique de durée de vie (Chapitre 5), ou encore la validation de modèles dissipatifs (perspectives).

## 4.3 Application à l'échelle des inclusions

L'objectif ici est d'appliquer le protocole mis en place à l'échelle des inclusions. Pour cela nous pouvons utiliser les objectifs "G1" et "G3" dont les résolutions spatiales sont de  $15\mu\text{m}$  et  $5\mu\text{m}$  respectivement. L'objectif "G1" semble pertinent pour observer des inclusions de l'ordre de la centaine de microns, le "G3" pour des inclusions de l'ordre de quelques dizaines de microns donc plus représentatives de celles observées sur les éprouvettes AE2 (Chapitre 3). En revanche plus les inclusions sont petites, plus les élévations et gradients de température sont faibles donc difficiles à capter. De plus les conditions expérimentales imposées par le "G3" sont délicates à mettre en œuvre. En effet la distance focale est de 4.5cm ce qui limite le type de géométrie d'éprouvette qu'il est possible d'observer et le flux d'air entre l'éprouvette et l'objectif peut avoir une influence non négligeable sur les champs de température mesurés. Les vibrations de la caméra sont également plus importantes à cause de la taille et du poids de l'objectif "G3", donc pour deux configurations mécaniques identiques il peut y avoir un décalage de quelques pixels qui gênera l'application du protocole d'analyse proposé. Enfin la calibration est plus difficile à réaliser sur cet objectif et les résultats sont concluants seulement dans la zone centrale de la fenêtre d'observation.

Nous avons donc choisi d'utiliser l'objectif "G1", ce qui impose de travailler sur des agglomérats de noir de carbone plus gros, et éventuellement pas tout à fait représentatifs de ceux observés sur les éprouvettes AE2. Quelques essais ont été réalisés avec le "G3" mais les résultats ne sont pas exploitables en tant que tels et ne sont pas présentés dans ce document.

Dans un premier temps nous testons le protocole sur deux types de défauts microscopiques "maîtrisés" pour lesquels la localisation des gradients d'énergie dissipée est connue :

- un micro trou, une éprouvette semblable à la précédente mais à une échelle inférieure, représentative d'une inclusion ayant une faible interface avec la matrice ;
- un point de glue, dont le comportement pourrait s'apparenter à celui d'un agglomérat de par sa forte adhérence et sa forte cohésion.

Nous appliquons ensuite le protocole à des éprouvettes présentant de "gros" agglomérats de noir de carbone. Enfin, nous proposons, en guise d'illustration, des simulations numériques.

### 4.3.1 Cas modèles

L'application du protocole sur des cas "modèles" nous permet de valider le protocole à une échelle inférieure en terme de résolution spatiale et thermique. Nous cherchons ici simplement à vérifier que nous sommes capables de capter les gradients d'énergie dissipée.

### 4.3.1.1 Micro trou

Les éprouvettes sont toujours très fines (0.2mm d'épaisseur) et le schéma de celle présentant un "micro" trou est donné en Figure 4.15. Le trou est réalisé avec une épingle, sa géométrie n'est donc pas parfaitement maîtrisée. Le matériau utilisé dans ce cas est du NR20-N550.

Le protocole mécanique est illustré en Figure 4.16. Il comprend, comme précédemment, une phase d'accommodation de 10 cycles à 10Hz, suivie d'une phase de retour à l'équilibre thermique avant la phase de chargement cyclique. Cette dernière est limitée à 20 cycles ici puisque l'évaluation des champs d'énergie dissipée se fait sur les premiers cycles. L'acquisition thermique est réalisée uniquement sur la phase de chargement cyclique, avec l'objectif "G1" et sur une zone d'observation réduite à 3mm × 3mm de façon à pouvoir augmenter la fréquence d'acquisition à 100Hz.

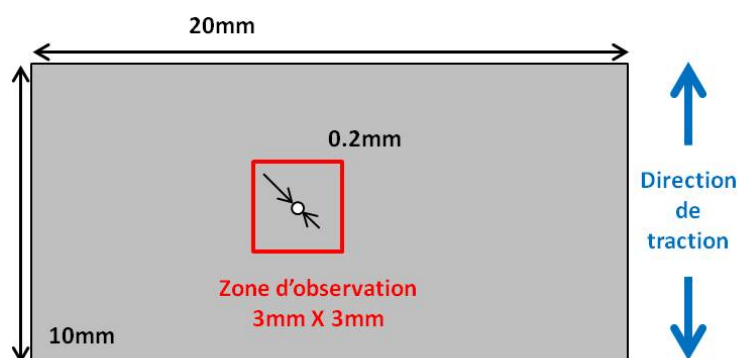


Figure 4.15 – Géométrie de l'éprouvette avec un "micro" trou.

Nous appliquons ensuite le protocole  $\dot{\theta}_0$ . Nous avons vu précédemment qu'avec l'objectif 50mm pour une résolution spatiale de 0.1mm, sur une seconde nous pouvons considérer que la diffusion est négligeable entre deux pixels. Nous avons vu également qu'un bon compromis entre la précision des mesures au bord du trou et le bruit de mesure était d'évaluer l'énergie dissipée sur 5 cycles (pour une fréquence de 10Hz également). Dans le cas présent, la résolution spatiale est de  $15\mu\text{m}$ , pour avoir une résolution spatiale optimale il faut donc évaluer l'énergie dissipée sur 0.15s. Nous l'évaluons alors sur les deux ou trois premiers cycles. Les valeurs quantitatives sont calculées pour l'application sur les deux premiers cycles, toutefois nous représentons également les cartographies sur les trois premiers cycles pour lesquelles l'image est moins bruitée. L'application du protocole  $\dot{\theta}_0$  est présentée en Figure 4.17. Le bord du trou est marqué par un point rouge sur le profil d'énergie dissipée. Entre ces deux points, les valeurs ne sont pas pertinentes puisqu'il n'y a pas de matière. Nous constatons que les gradients de température et d'énergie dissipée sont bien résolus,

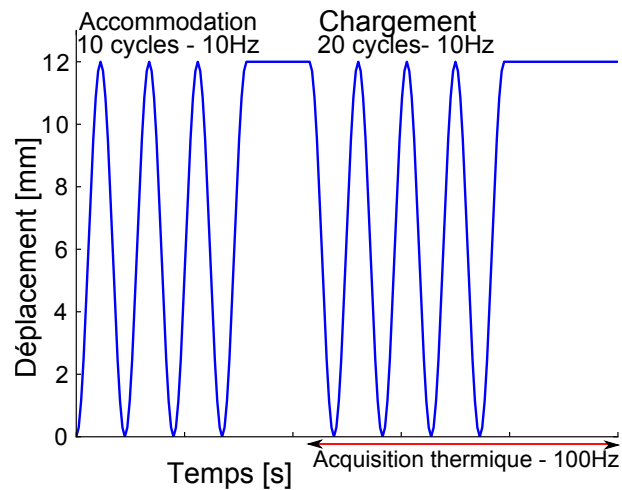
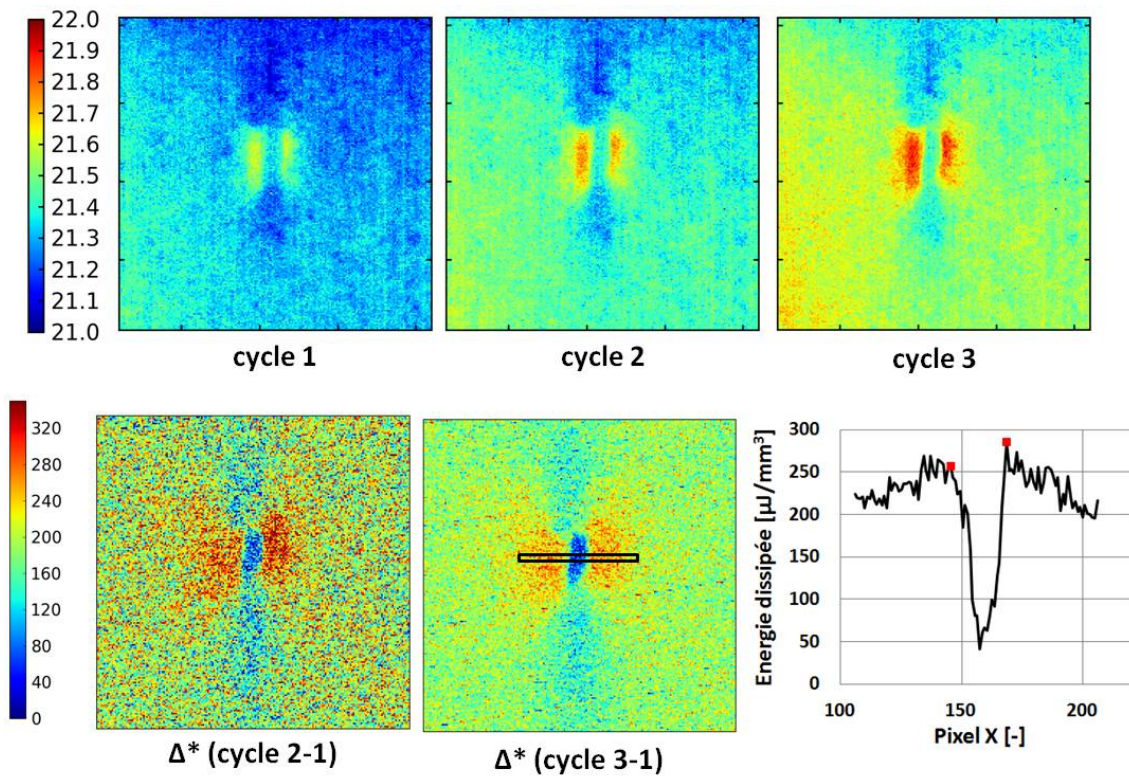


Figure 4.16 – Protocole mécanique appliqué à l'éprouvette "micro" trou.

avec un maximum à l'équateur du trou comme attendu, ce qui valide le protocole à cette échelle intermédiaire.

Figure 4.17 – Champ de température [ $^{\circ}\text{C}$ ] et champ d'énergie dissipée [ $\mu\text{J}/\text{mm}^3$ ] obtenus sur l'éprouvette "micro" trou.

### 4.3.1.2 Point de glue

Pour le second cas modèle, nous gardons la même échelle spatiale mais plutôt que de générer des gradients mécaniques par un trou, nous posons un point de glue au centre de l'éprouvette. D'un point de vue comportement, cela peut s'apparenter à un noir de carbone dans la mesure où le point de glue présente une forte cohésion et une bonne interface avec la matrice. Nous nous attendons alors à ce que les champs d'énergie dissipée soient comparables à ceux générés autour d'un agglomérat de noir de carbone.

La géométrie de l'éprouvette est représentée en Figure 4.18. Le matériau utilisé est le NR20-N550 et le protocole mécanique est le même que celui appliqué à l'éprouvette "micro" trou (Figure 4.16). L'acquisition thermique se fait également sur une fenêtre réduite, de 4.2mm  $\times$  3.8mm ici.

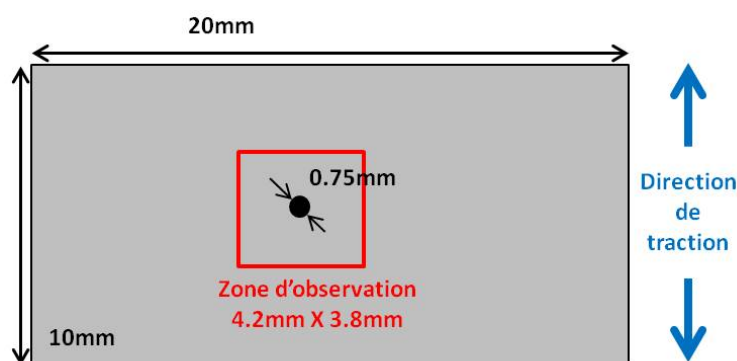


Figure 4.18 – Géométrie de l'éprouvette avec un point de glue.

Nous appliquons le protocole  $\dot{\theta}_0$ , comme précédemment sur les deux ou trois premiers cycles (Figure 4.19). Les champs d'énergie dissipée sont obtenus en considérant le matériau comme homogène autour du point de glue, avec les paramètres matériaux de l'élastomère. Les valeurs ne sont donc pas pertinentes pour le point de glue, entouré en blanc sur la Figure 4.19 (le contour est tracé en utilisant les observations au microscope) et entre les points rouge sur le profils d'énergie dissipée. Les gradients de température et d'énergie dissipée sont là aussi bien résolus, avec un maximum aux pôles du point de glue. Le protocole est donc capable de capter les gradients de température et d'énergie dissipée dans une configuration mécanique différente de celle d'une plaque percée.

L'éprouvette est ensuite menée à rupture et le faciès de rupture (Figure 4.20) observé au microscope optique semble plaider en faveur d'une décohésion à l'un des pôles suivie d'une propagation rapide. La localisation de l'amorçage est cohérente avec les champs d'énergie dissipée et le mécanisme s'apparente à celui observé au Chapitre 3 dans le cas d'un agglomérat de noir de carbone. Cependant, notons ici



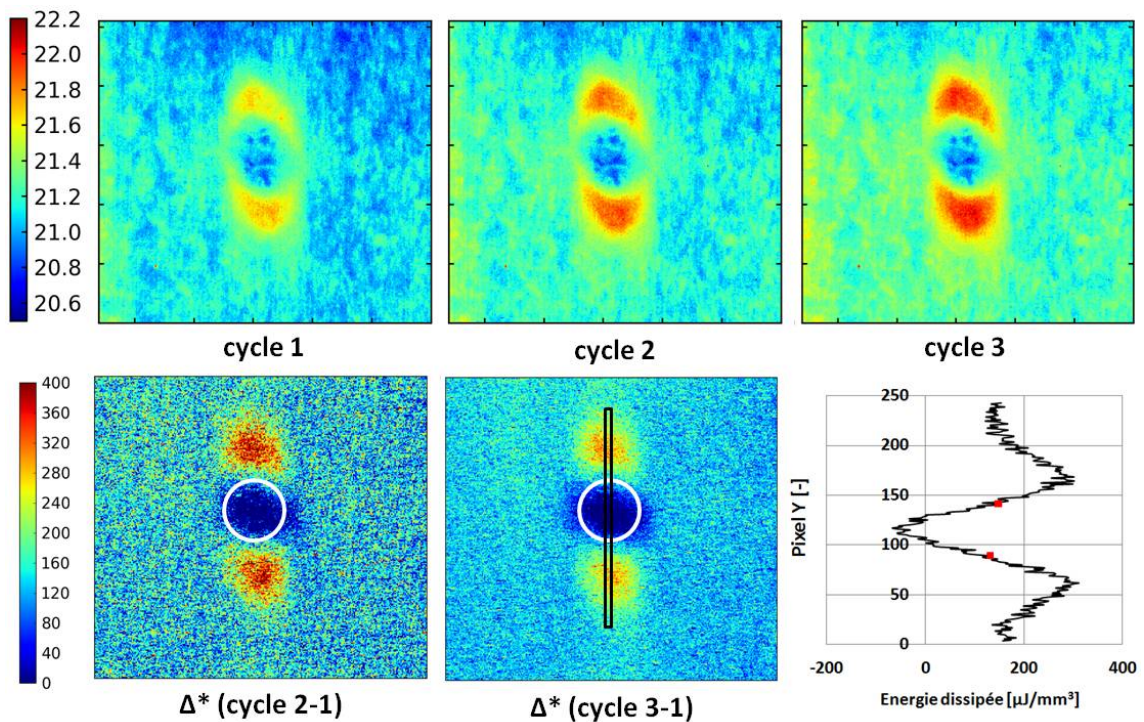


Figure 4.19 – Champ de température [ $^{\circ}C$ ] et champ d'énergie dissipée [ $\mu J.mm^{-3}$ ] obtenus sur l'éprouvette avec un point de glue.

que nous sommes dans une configuration 2D et non 3D comme sur les éprouvettes AE2. De plus, le matériau n'est pas homogène dans l'épaisseur au niveau du point de glue ce qui a une influence sur le faciès de rupture (ligne pointillée sur la Figure 4.20).

L'application du protocole  $\dot{\theta}_0$  sur deux cas modèles présentant des accidents géométriques "maîtrisés" à une échelle inférieure (passant d'un trou de 5mm de diamètre à un "micro" trou de 0.2mm de diamètre environ et un point de glue de 0.75mm de diamètre) a permis de vérifier ses capacités à capter les gradients de température et d'énergie dissipée à cette échelle. Cela a également permis de présenter un cas similaire à la configuration des agglomérats de noir de carbone et cohérent avec le mécanisme d'amorçage observé au Chapitre 3.

### 4.3.2 Cas réels

Le protocole  $\dot{\theta}_0$  semble pertinent pour réussir à capter les gradients d'énergie dissipée à l'échelle des inclusions. Nous avons vu qu'en travaillant avec l'objectif "G1", les agglomérats de noir de carbone doivent être de l'ordre de la centaine de microns. Ils sont donc plus "gros" que ceux obtenus avec un procédé de fabrication classique. Nous



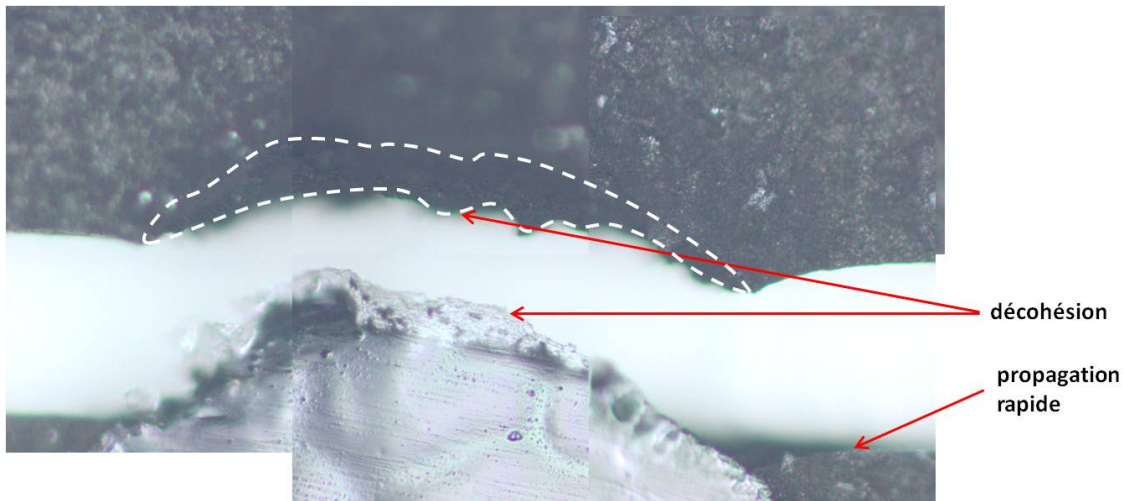


Figure 4.20 – Faciès de rupture de l'éprouvette avec un point de glue.

avons donc travaillé sur des éprouvettes réalisées avec un matériau "mal mélangé" de façon à obtenir de "gros" agglomérats. Ces éprouvettes ont été réalisées par le LRCCP. Malgré cette astuce, il reste difficile de repérer de "gros" agglomérats, qui doivent de plus être isolés pour être dans une configuration représentative des observations du Chapitre 3 et pour pouvoir considérer la matrice autour comme homogène. De nombreux essais ont été réalisés et finalement deux d'entre eux permettent de caractériser deux des mécanismes d'amorçage.

#### 4.3.2.1 Rupture d'un agglomérat

Le premier cas est réalisé sur une éprouvette de NR20-N550 présentant un agglomérat de noir de carbone de 0.4mm de diamètre environ. La géométrie de l'éprouvette est donnée sur la Figure 4.21.

Le protocole mécanique est rappelé sur la Figure 4.22. Il comprend également une phase d'accommodation et la phase de chargement compte 50 cycles dans ce cas. L'acquisition thermique est réalisée à 70Hz en pleine fenêtre (soit 7mm × 5mm).

La Figure 4.23 représente le champ de température obtenu après le premier cycle où l'agglomérat de noir de carbone se distingue nettement.

La Figure 4.24 représente les champs de température aux cycles 2 et 3 et les champs d'énergie dissipée associés après l'application du protocole  $\theta_0$ . Comme pour l'éprouvette avec un point de glue, nous considérons que le matériau autour de l'agglomérat est homogène et le protocole  $\theta_0$  est appliqué avec les paramètres matériaux de la matrice. Les champs d'énergie ne sont donc pertinents qu'autour de l'agglomérat de noir de carbone.

Nous remarquons que les champs de température font apparaître des zones plus

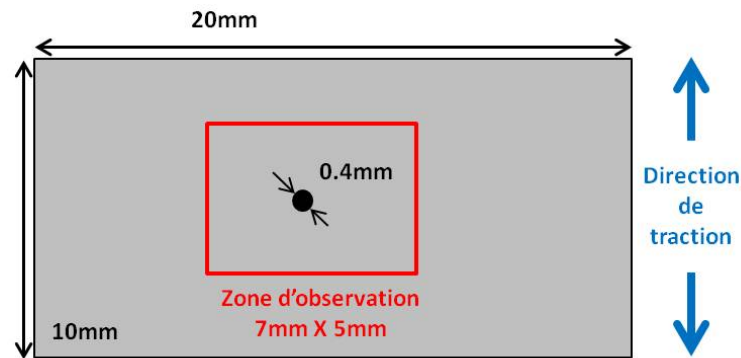


Figure 4.21 – Géométrie de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

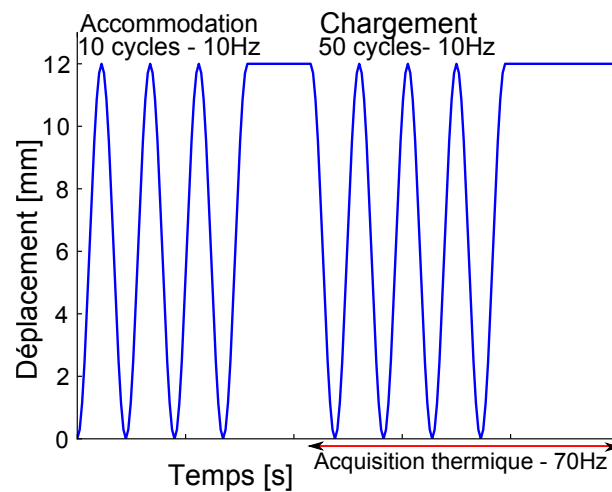


Figure 4.22 – Protocole mécanique appliqué à l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

"chaudes" notamment autour de l'inclusion et une bande sur la droite. Ces zones ne se retrouvent pas sur les cartographies d'énergie dissipée et sont donc dues à la texture du film. De plus, les champs d'énergie dissipée font clairement apparaître des zones de plus forte dissipation localisées aux pôles de l'agglomérat de noir de carbone. Ces zones n'étaient pas visibles sur les champs de température. Cela montre l'intérêt de travailler sur les champs d'énergie dissipée et la capacité du protocole à détecter les gradients d'énergie à faible échelle.

L'analyse des champs de température des cycles suivants montre l'apparition de deux points chauds, à deux instants du cycle 40 (Figure 4.25). Au premier instant, l'agglomérat n'est pas encore rompu, alors qu'au deuxième instant il présente une fissure le séparant en deux. Cette localisation des points chauds explique que le mécanisme d'amorçage soit la rupture de l'inclusion et non la décohésion aux pôles comme attendu d'après les champs d'énergie dissipée.

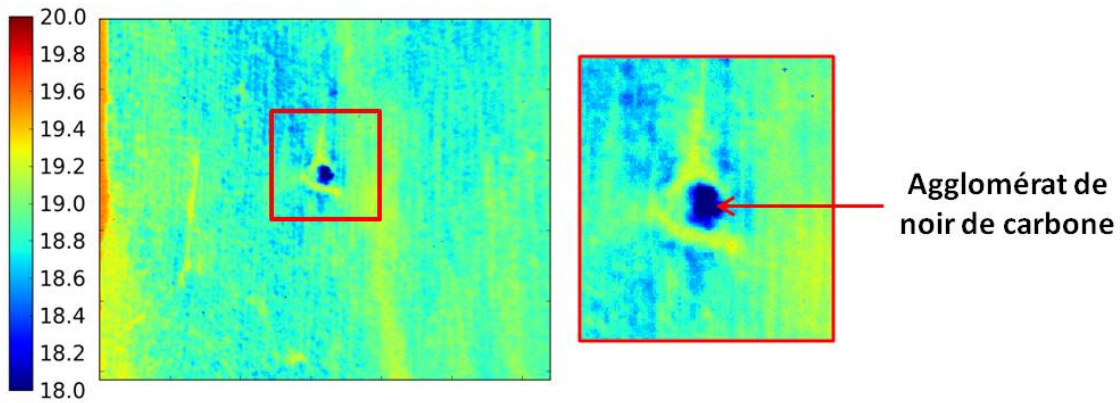


Figure 4.23 – Champ de température [ $^{\circ}C$ ] au cycle 1 obtenu sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

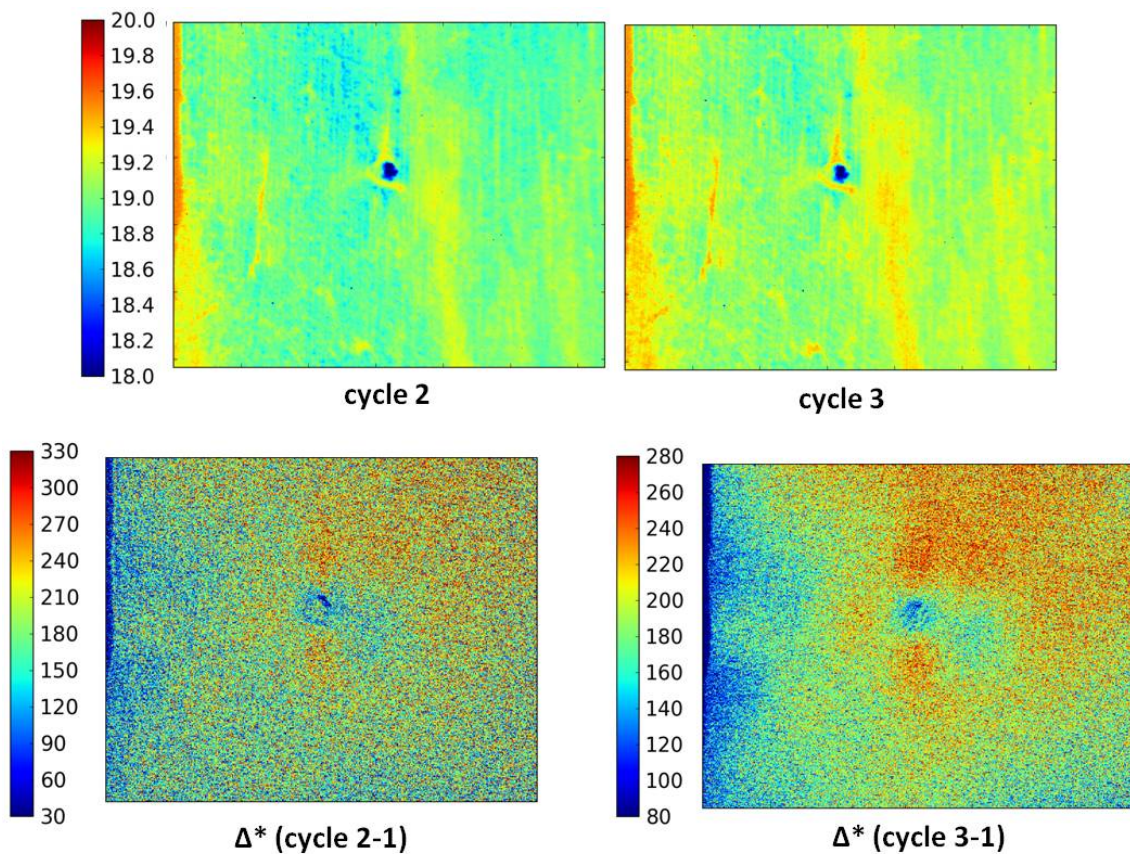


Figure 4.24 – Champ de température [ $^{\circ}C$ ] et champ d'énergie dissipée [ $\mu J.mm^{-3}$ ] obtenus sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

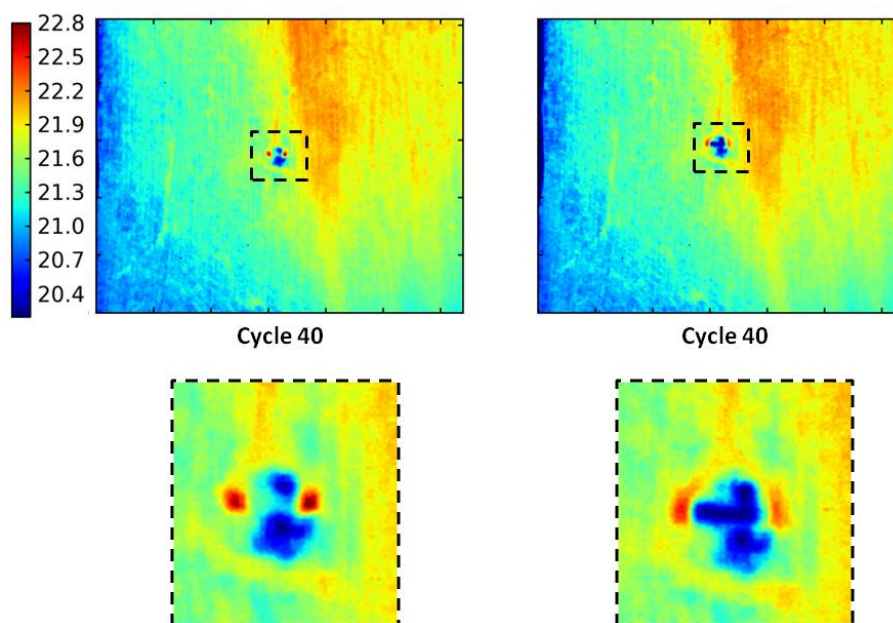


Figure 4.25 – Champ de température [ $^{\circ}C$ ] à deux instants du cycle 40 sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

L'observation au MEB de l'éprouvette une fois rompue (Figure 4.26 a)), nous permet de confirmer, par analyse EDS, que l'inclusion est bien un agglomérat de noir de carbone et de comprendre ce mode d'amorçage. En effet, nous constatons que la géométrie de l'agglomérat n'est pas représentative de celles observées au Chapitre 3 sur les éprouvettes AE2. Sa surface est beaucoup plus accidentée ce qui génère des concentrations de contraintes provoquant la rupture de l'inclusion. Afin d'analyser la géométrie obtenue en position déformée, nous utilisons la machine de micro-traction développée par Stéphanie Beurrot pendant sa thèse (Beurrot, 2012), permettant de solliciter une éprouvette à l'intérieur du MEB (Figure 4.27). L'éprouvette est alors étirée de 12mm et nous pouvons constater (4.26 b)) que l'interface entre l'agglomérat et la matrice semble forte, ce qui permet d'expliquer que l'énergie dissipée initiale soit maximale aux pôles.

Puis nous comparons la géométrie obtenue sur les images infrarouges et celle obtenue au MEB en position déformée maximale (Figure 4.28). La corrélation est excellente ce qui confirme que la résolution spatiale de l'objectif "G1" est pertinente et que le protocole est validé sur l'aspect diffusion.

Cette première application sur une éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone a permis de montrer que les résolutions spatiale et thermique obtenues avec l'objectif "G1" sont pertinentes pour travailler à l'échelle de la microstructure. L'observation MEB plaide en faveur d'une interface forte entre l'agglomérat et la



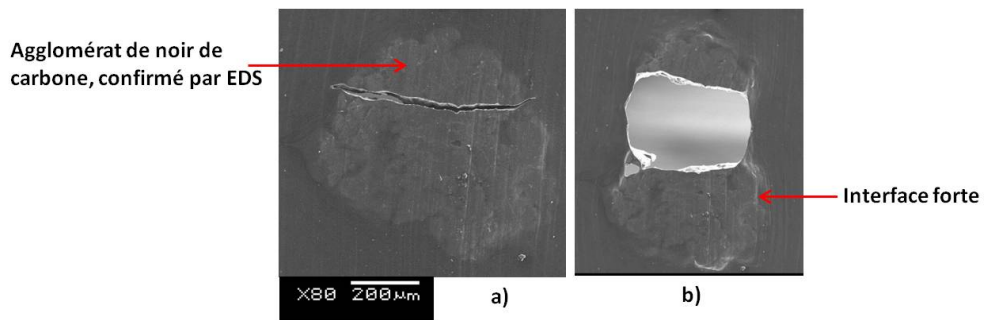


Figure 4.26 – Observation MEB de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

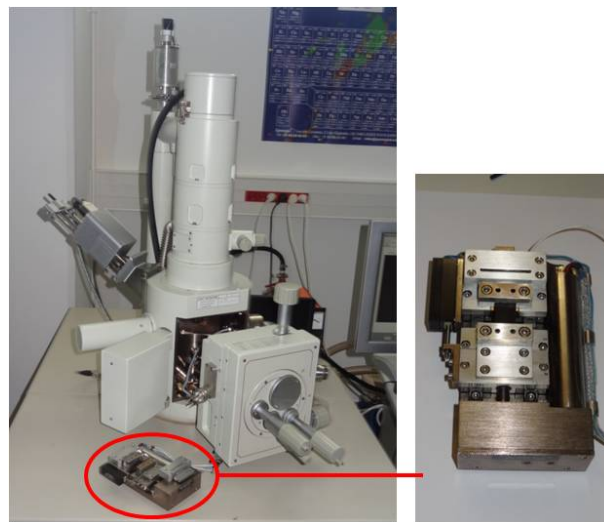


Figure 4.27 – Machine de micro-traction développée par Beurrot (2012).

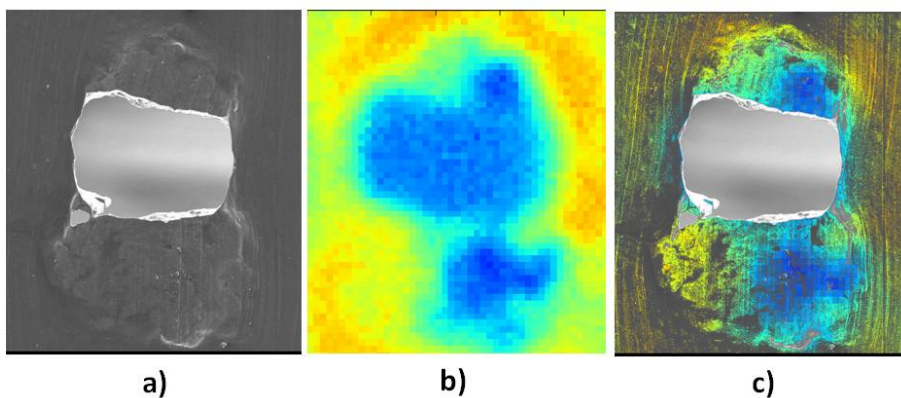


Figure 4.28 – Comparaison des géométries a) image MEB ; b) image infrarouge ; c) superposition des deux images.

matrice ce qui est cohérent avec les champs d'énergie dissipée obtenus initialement où le maximum est localisé aux pôles de l'inclusion. Elle met également en évidence une géométrie accidentée, peu représentative des inclusions observées sur les éprouvettes AE2. Cette géométrie génère des concentrations de contraintes expliquant l'apparition de deux points chauds au cours du chargement cyclique, localisés à l'endroit de l'amorçage de la fissure. De plus la configuration 2D et non 3D reste un point qui peut générer des différences majeures. Ce premier cas n'est donc pas directement représentatif du mécanisme observé sur AE2 en fatigue, toutefois le protocole  $\dot{\theta}_0$  est appliqué avec succès à l'échelle de la microstructure, ce qui n'avait jamais été réalisé auparavant, et les champs de température mesurés au cours du chargement permettent de caractériser un des mécanismes d'amorçage de la littérature, la rupture d'inclusion.

#### 4.3.2.2 Décohésion au pôle

Le deuxième cas est réalisé sur une éprouvette de SBR43-N550 présentant un agglomérat de noir de carbone d'environ 0.6mm de diamètre. La géométrie de l'éprouvette est donnée sur la Figure 4.29.

Le protocole mécanique est rappelé sur la Figure 4.30. Il comprend également une phase d'accommodation et la phase de chargement compte 20 cycles dans ce cas. L'acquisition thermique est réalisée à 100Hz sur une fenêtre réduite de 4.7mm  $\times$  3.75mm.

La phase d'accommodation a suffit pour initier la décohésion aux deux pôles de l'agglomérat, l'éprouvette est donc observée au MEB (Figure 4.31) avant d'être cyclée de nouveau. L'analyse EDS confirme que l'inclusion est bien un agglomérat de noir de carbone. L'observation se fait, comme précédemment, en position déformée maximale avec la machine de micro-traction de façon à pouvoir comparer la géométrie à celle obtenue avec la caméra infrarouge. L'interface entre l'agglomérat de noir de carbone et la matrice semble forte et la géométrie de l'agglomérat ressemble beaucoup à celle des agglomérats de noir de carbone observés sur les éprouvettes AE2. Malheureusement nous n'avons pas accès aux champs d'énergie dissipée avant décohésion (la phase d'accommodation n'étant pas enregistrée), toutefois, dans ce cas le mécanisme semble représentatif de celui observé sur AE2. Nous comparons également les géométries obtenues au MEB et par les images infrarouges et nous constatons que la correspondance est excellente (Figure 4.32), (l'image infrarouge est obtenue à la fin des 20 premiers cycles de chargement).

L'éprouvette est cyclée de nouveau de façon à avoir les champs d'énergie dissipée post-décohésion (Figure 4.33). Pour reprendre le vocabulaire du Chapitre 3, nous considérons que le passage du stade 0 au stade 1 est terminé. Nous souhaitons alors caractériser les passages aux stades 2 puis 3. Comme précédemment, nous considérons le matériau autour de l'agglomérat comme homogène. L'énergie dissipée est évaluée

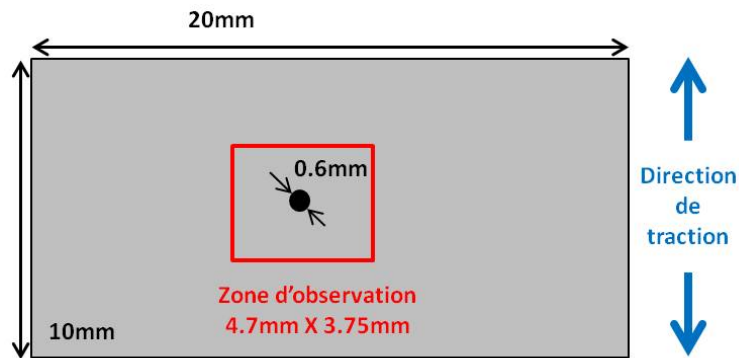


Figure 4.29 – Géométrie de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

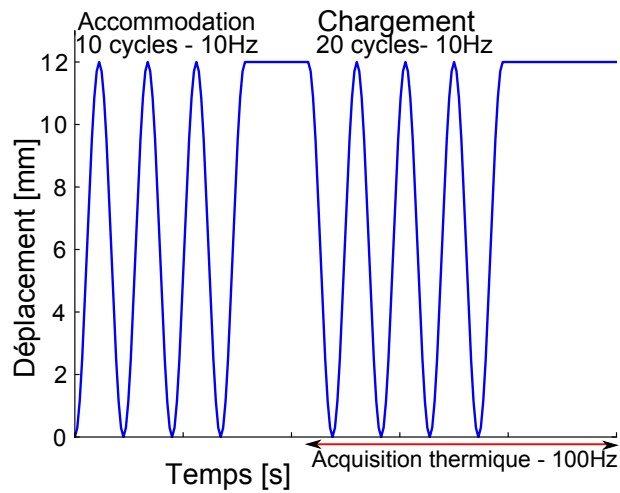


Figure 4.30 – Protocole mécanique appliqué à l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone.

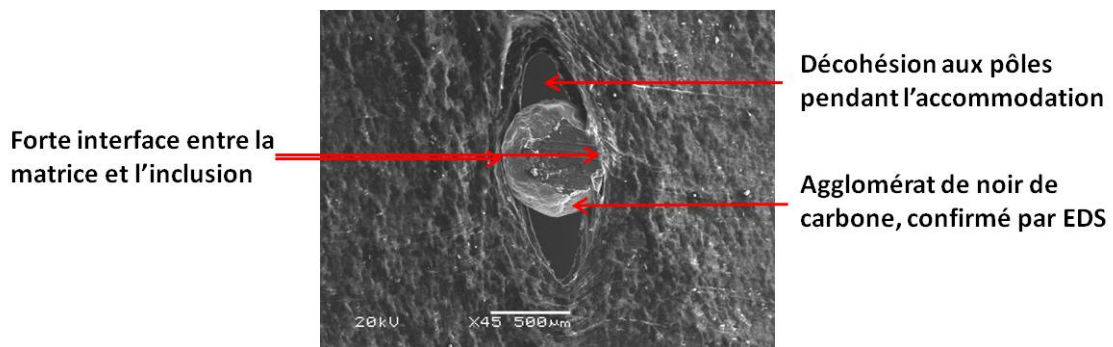


Figure 4.31 – Observation MEB de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone avec décohésion aux pôles.

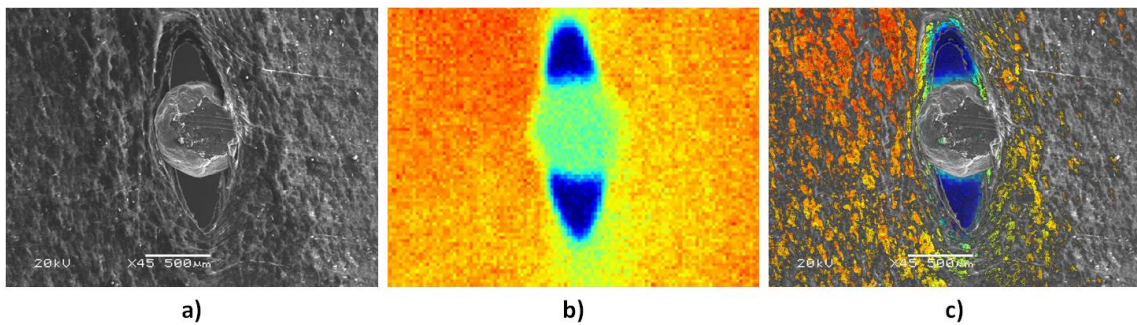


Figure 4.32 – Comparaison des géométries a) image MEB ; b) image infrarouge ; c) superposition des deux images.

avec les paramètres de la matrice donc non pertinente pour l'agglomérat. Les champs d'énergie dissipée font nettement apparaître l'agglomérat, les deux trous dus à la décohésion et le maximum d'énergie dissipée qui se situe à  $45^\circ$  de la direction de traction. Il est plus important en haut à gauche ici, probablement à cause d'une légère dissymétrie du chargement local (Figure 4.34).

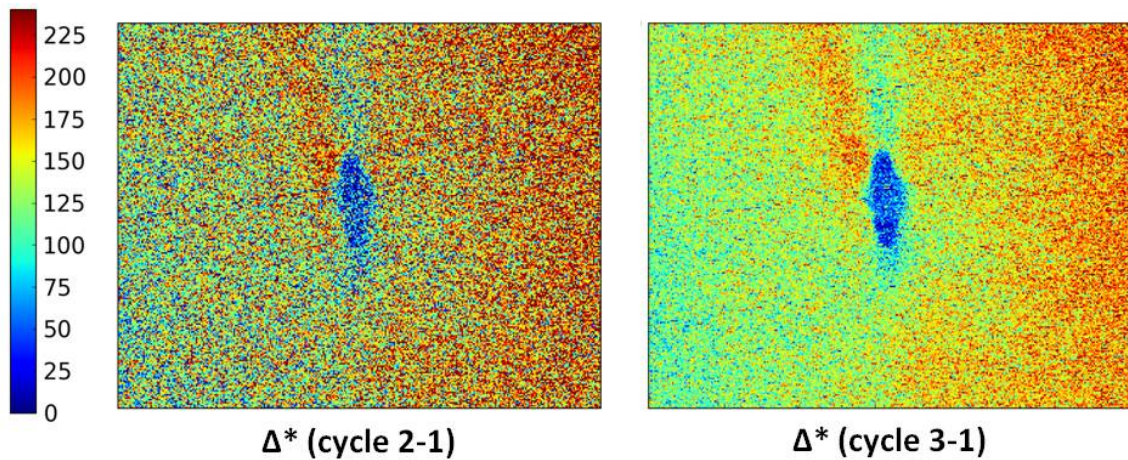


Figure 4.33 – Champs d'énergie dissipée [ $\mu J.mm^{-3}$ ] obtenus sur l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone avec décohésion aux pôles.

Nous suivons alors l'évolution des champs de température au cours d'un essai de fatigue, dont les conditions de chargement sont les mêmes que précédemment. La Figure 4.35 représente les cartographies de température pour quelques cycles. Nous constatons que la cavité s'ouvre sur le côté gauche du pôle supérieur (cycles 4000 et 4500), là où l'énergie dissipée est maximale. Puis la cavité supérieure grossit et se propage autour de l'agglomérat (cycles 5000 à 5400). Il s'agit ici du passage du



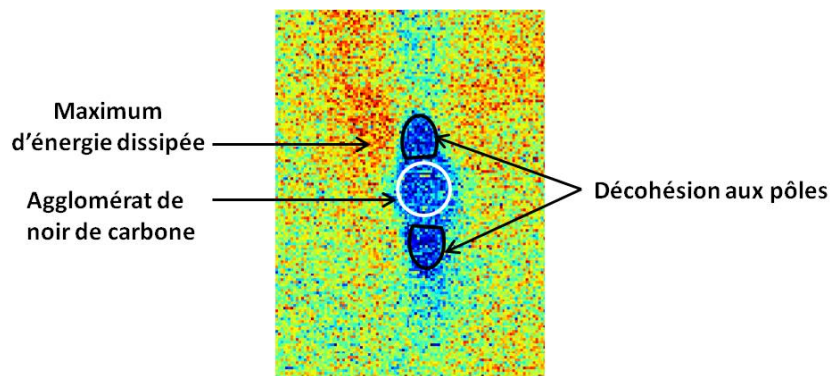


Figure 4.34 – Visualisation des différents éléments sur le champ d'énergie dissipée de l'éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone avec décohésion aux pôles.

stade 1 au stade 2. Puis lorsque la cavité a fait le tour de l'agglomérat de noir de carbone, elle se propage sans influence de l'agglomérat (cycles 5400 à 5600), c'est le début du stade 3. L'ouverture de la cavité et la propagation sont cohérentes avec les champs d'énergie dissipée évalués puisque la cavité s'ouvre là où l'énergie dissipée est maximale. De plus, malgré une configuration 2D et non 3D, le mécanisme particulier observé ici fait apparaître les 3 stades définis précédemment et semble cohérent avec le mécanisme observé au Chapitre 3.

Cette deuxième application sur une éprouvette présentant un agglomérat de noir de carbone a permis de montrer, d'une part que le protocole permet de localiser, à l'échelle de l'inclusion, des gradients d'énergie dissipée cohérents avec le mécanisme d'amorçage et de propagation, et d'autre part que le mécanisme d'amorçage proposé au Chapitre 3 est pertinent.

### 4.3.3 Simulation numérique

Dans ce paragraphe, nous proposons, en guise d'illustration, des simulations éléments finis associées au mécanisme de décohésion permettant de discuter les hypothèses d'interprétation des mécanismes en simulant les champs mécaniques et d'énergie dissipée à cette échelle.

#### 4.3.3.1 Modèle géométrique

La géométrie utilisée est celle de l'éprouvette précédente complète avec uniquement une symétrie suivant X. Les conditions aux limites sont les suivantes : la partie inférieure de l'éprouvette est un plan de symétrie suivant X (déplacement normal nul) et on impose un déplacement nodal de 6mm sur la partie supérieure. Nous considérons d'abord la configuration initiale, c'est-à-dire avant la décohésion. L'agglomérat de noir de carbone est supposé être un corps rigide et son interface avec la matrice est supposée parfaite. Pour cela, la zone correspondant à l'agglomérat de noir de carbone

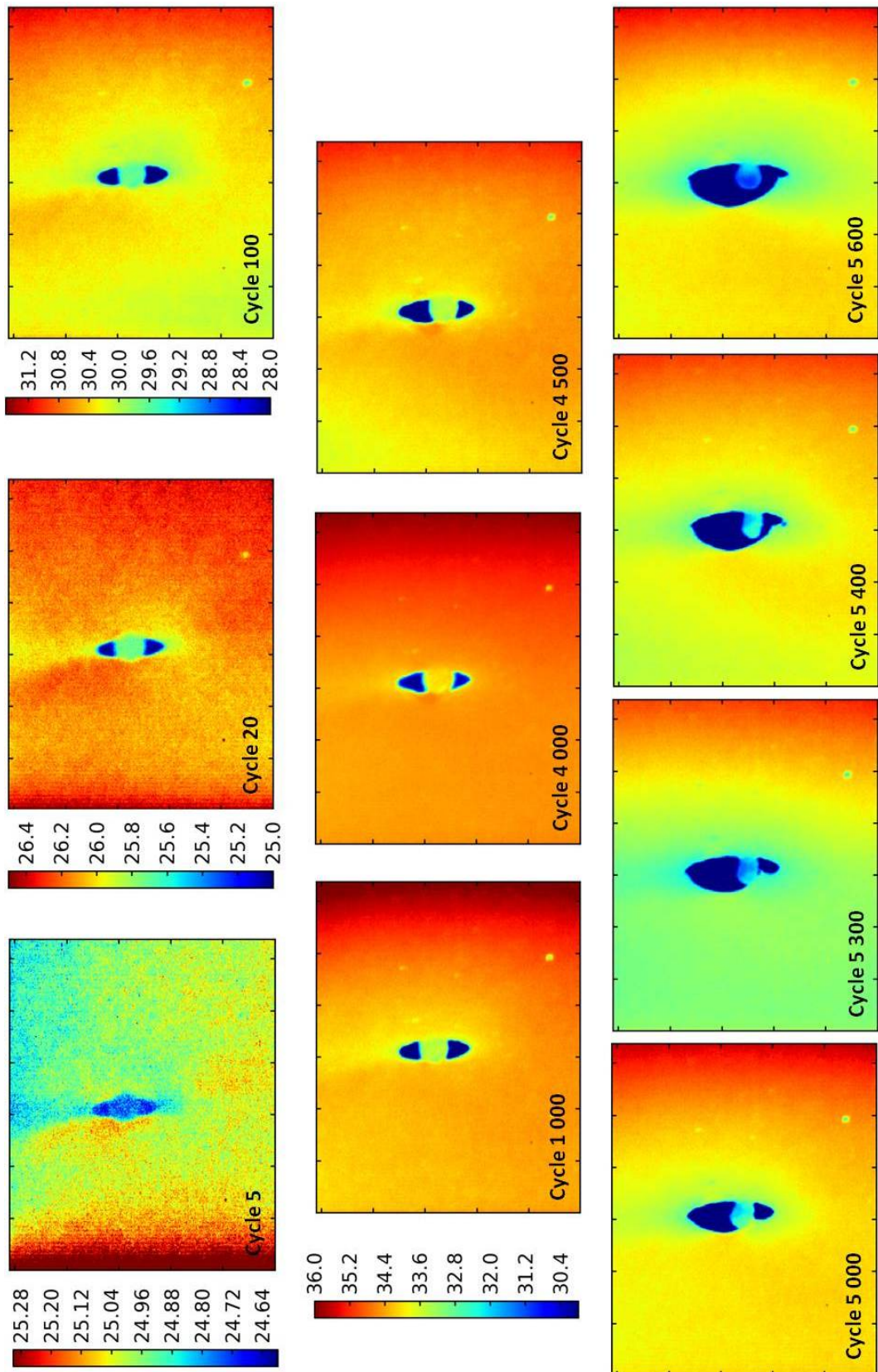


Figure 4.35 – Evolution des champs de température autour d'un agglomérat de noir de carbone au cours d'un essai de fatigue.

voit son déplacement imposé à zéro sur son bord (4.36). Le maillage comprend 20 000 éléments CPS4 (Figure 4.37).

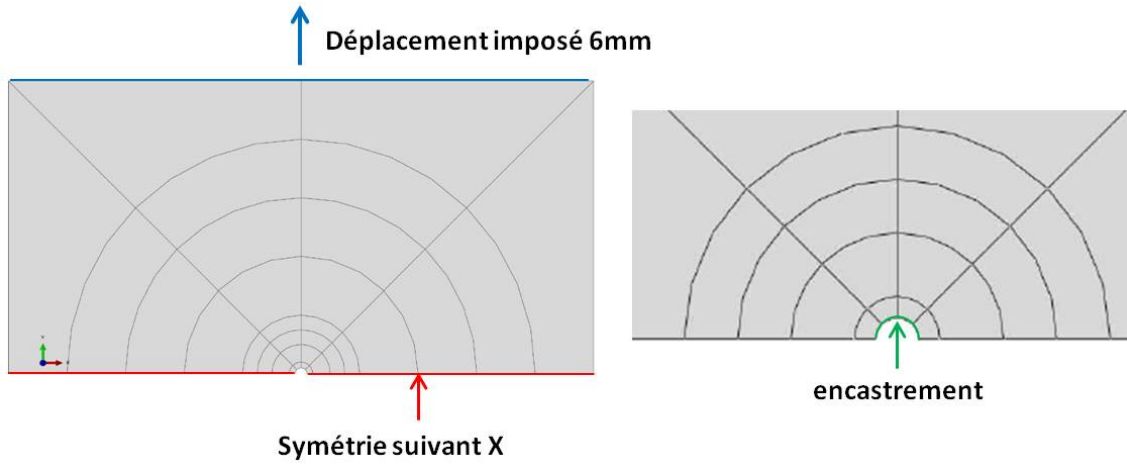


Figure 4.36 – Modèle géométrique utilisé pour les simulations numériques.

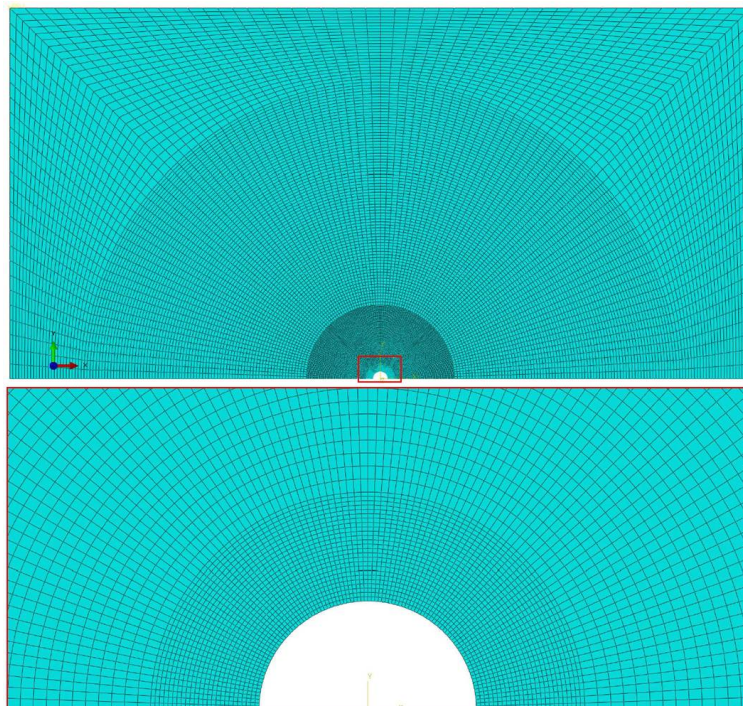


Figure 4.37 – Maillage de l'éprouvette.

#### 4.3.3.2 Modèle de comportement

Le modèle de comportement mécanique est le potentiel hyperélastique de Mooney-Rivlin identifié par TBVC pour le SBR43-N550. Les coefficients sont donnés au paragraphe 4.2.3.1.

#### 4.3.3.3 Modèle énergétique

Pour évaluer les champs d'énergie dissipée, nous utilisons le modèle énergétique de Le Chenadec *et al.* (2009) présenté au paragraphe 4.2.3.1 et dont les coefficients ont été identifiés pour le SBR43-N550 ( $\kappa = 0.145$  et  $\gamma = 0.75$ ). La méthode de calcul de l'énergie dissipée est la même que dans le cas de la plaque percée (cf Annexe A). Il s'agit donc d'un calcul purement hyperélastique permettant de calculer l'énergie dissipée par l'intermédiaire de l'énergie cyclique.

Rappelons que le modèle de comportement mécanique et les coefficients du modèle énergétique sont identifiés sur des éprouvettes massives donc pas exactement représentatifs du comportement des éprouvettes utilisées ici. De plus, dans ce cas, le matériau est volontairement mal mélangé, ce qui modifie très probablement ses propriétés. Toutefois les simulations éléments finis restent un bon moyen de montrer que la localisation des gradients d'énergie dissipée est pertinente et que les ordres de grandeurs sont cohérents.

#### 4.3.3.4 Comparaison essai-calcul

La Figure 4.38 représente les champs d'énergie cyclique et d'énergie dissipée obtenus pour un cycle. Le maximum est localisé au pôle, ce qui est cohérent avec le mécanisme observé dans ce cas, c'est-à-dire la décohésion au pôle à l'interface entre l'agglomérat de noir de carbone et la matrice. Cela nous permet de valider les hypothèses d'une forte cohésion et d'une forte interface avec la matrice. La valeur maximale est de  $0.30mJ/mm^3$ . Nous n'avons pas les données expérimentales nous permettant de comparer cette valeur puisque la décohésion a eu lieu pendant la phase d'accommodation. En revanche, dans le premier cas réel présenté sur le NR20-N550, les champs d'énergie dissipée initiaux font apparaître un maximum aux pôles. La valeur atteint dans ce cas  $0.23mJ/mm^3$ . Bien que les matériaux soient différents, l'ordre de grandeur est correct, ce qui nous permet de valider quantitativement les hypothèses du modèle.

Nous réalisons ensuite une simulation post-décohésion. Seules les conditions aux limites de la zone correspondant à l'agglomérat de noir de carbone sont modifiées : la zone de décohésion devient un bord libre (sans interface), les zones supposées sans décohésion restent encastrées.

La Figure 4.39 représente les champs d'énergie cyclique et d'énergie dissipée obtenus. L'énergie dissipée moyenne évaluée "loin" de l'agglomérat de noir de carbone est



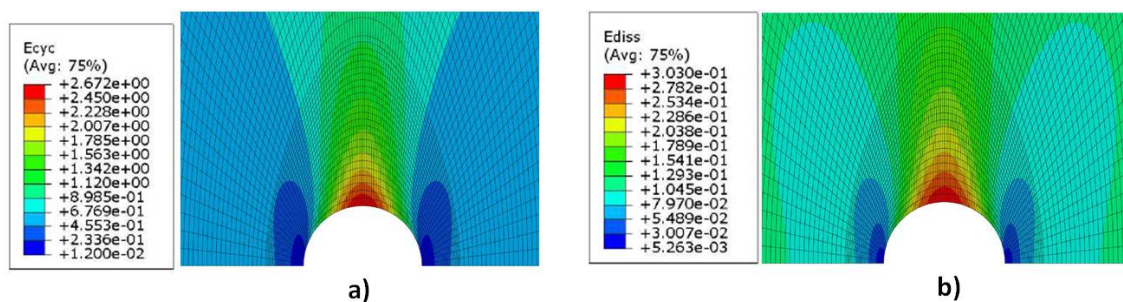


Figure 4.38 – Champs avant décohésion a) d'énergie cyclique et b) d'énergie dissipée [ $mJ/mm^3$ ].

de  $0.16mJ/mm^3$ . Expérimentalement, l'énergie dissipée est évaluée à  $0.15mJ/mm^3$ . Ce premier point permet de valider quantitativement la loi de comportement mécanique ainsi que les coefficients du modèle énergétique  $\kappa$  et  $\gamma$  et confirme que le protocole  $\theta_0$  permet de capter les gradients d'énergie dissipée à cette échelle.

Nous comparons ensuite les valeurs moyennes d'énergie dissipée évaluée sur la zone d'intérêt, correspondant au maximum local observé sur les champs expérimentaux (rectangle noir sur la Figure 4.39 b)). La moyenne est évaluée numériquement sur l'ensemble des éléments de zone d'intérêt, et expérimentalement sur l'ensemble des pixels. Expérimentalement, l'énergie dissipée est de  $0.2mJ/mm^3$ , numériquement elle est de  $0.45mJ/mm^3$ . Le résultat numérique surestime les valeurs expérimentales toutefois l'ordre de grandeur est bon. L'écart à la valeur expérimentale peut être dû à la loi de comportement, aux coefficients du modèle énergétique et à une diffusion thermique plus importante près des bords libres des trous et de l'interface avec l'agglomérat de noir de carbone. Cela montre notamment qu'à faible échelle, les conditions permettant de négliger la diffusion sont plus restrictives. Dans ce cas il serait souhaitable d'augmenter la fréquence de sollicitation mécanique de façon à limiter les pertes par diffusion.

Enfin, les champs d'énergie dissipée numériques font apparaître un maximum localisé à la limite de la zone de décohésion, dont la valeur d'énergie dissipée atteinte est de  $200mJ/mm^3$ , donc très supérieure à celle évaluée expérimentalement. Cela peut s'expliquer, comme précédemment par la loi de comportement, les coefficients du modèle énergétique et une diffusion plus importante près des bords libres des trous et de l'interface avec l'agglomérat de noir de carbone. De plus, les conditions aux limites imposées ici font l'hypothèse d'une interface parfaite et génèrent une forte concentration de contrainte, non représentative, au nœud à la limite entre la zone encadrée et celle libre.

Les simulations nous ont permis, sur un cas modèle, de valider qualitativement la localisation des gradients d'énergie dissipée évaluée expérimentalement. Les valeurs prédites par le modèle sont également cohérentes avec celles évaluées expérimentale-

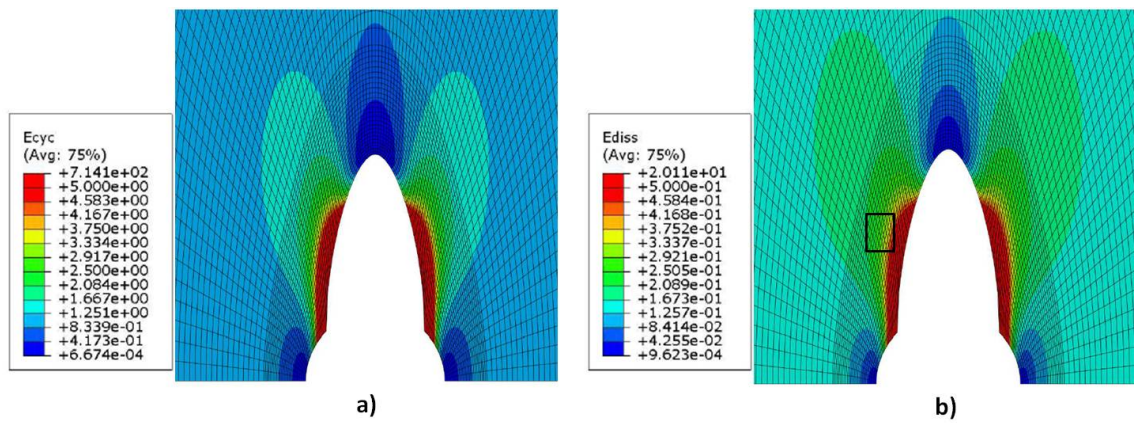


Figure 4.39 – Champs après décohesion a) d'énergie cyclique et b) d'énergie dissipée [ $mJ/mm^3$ ].

ment ce qui tend à montrer que le protocole et le modèle énergétique sont validés quantitativement et semblent pertinents à l'échelle de la microstructure.

## 4.4 Conclusion

Nous avons mis en place un protocole expérimental, appelé  $\dot{\theta}_0$ , permettant d'obtenir directement les cartographies d'énergie dissipée à partir des champs de température mesurés. Ce protocole a été développé à une échelle "macroscopique" sur une plaque percée et l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée. Puis une comparaison à des simulations numériques utilisant un modèle énergétique ont permis de valider l'approche. Les avantages de cette approche sont de travailler sur les données thermiques brutes, de ne pas formuler d'hypothèse sur la forme du champ de source, d'obtenir des cartographies 2D de l'énergie dissipée et enfin sa simplicité de mise en œuvre.

Ce protocole a ensuite été appliqué à une échelle intermédiaire sur des cas modèles présentant des "défauts microscopiques" maîtrisés et représentatifs du comportement autour d'inclusions, un micro trou et un point de glue.

Le protocole a enfin été appliqué, avec succès, à l'échelle de "grosses" inclusions. Nous avons montré sa capacité à capter les gradients de température et d'énergie dissipée autour d'agglomérats de noir de carbone de 0.6mm à 0.4mm. La localisation des gradients d'énergie dissipée est cohérente avec les hypothèses de forte cohésion et de forte interface avec la matrice formulées au Chapitre 3. Dans les cas particuliers étudiés, les champs de température sont pertinents au regard du mécanisme d'amorçage observé : rupture de l'agglomérat dans un cas ; décohésion dans l'autre. Enfin, l'observation des champs de température au cours d'un essai de fatigue post-décohésion (passage du stade 0 au stade 1 terminé) a permis de mettre en évidence le passage du stade 1 au stade 2, puis le passage du stade 2 au stade 3. De plus, les valeurs d'énergie dissipée évaluées expérimentalement et numériquement via un modèle énergétique sont cohérentes, ce qui nous permet de valider l'approche d'un point de vue qualitatif et quantitatif.

L'utilisation de ce protocole ouvre de nombreuses perspectives :

- étendre la caractérisation thermographique des mécanismes d'amorçage à d'autres types d'inclusions (ZnO par exemple) afin de comprendre les différences observées au Chapitre 3 ;
- descendre encore d'une échelle en utilisant l'objectif "G3" pour travailler sur des inclusions de taille représentative (de l'ordre de la dizaine de microns) ;
- réaliser des simulations éléments finis pour différentes géométries d'inclusion et conditions d'interface et confronter les résultats expérimentaux à ceux prédits par un modèle dissipatif. Ces cas tests de validation pourront alors permettre d'étudier des configurations 3D ;
- prédire la dispersion des résultats en fatigue aux échelles mésoscopique et macroscopique via un critère local ;

- alimenter un critère énergétique permettant de prédire la durée de vie en fatigue (Chapitre 5).

Soulignons enfin que ce type de mesures thermographiques à l'échelle des inclusions n'a jamais été réalisé auparavant sur les élastomères. Seules les études de Bodelot *et al.* (2009) à l'échelle du grain d'un acier s'apparentent à l'approche que nous avons proposée.





---

## Démarche de dimensionnement : caractérisation rapide des propriétés en fatigue

*Dans le chapitre précédent nous avons mis en place une méthode permettant d'obtenir des cartographies d'énergie dissipée directement à partir des champs de température mesurés. L'objectif de ce chapitre est de s'appuyer sur cette méthode pour proposer une démarche de caractérisation rapide des propriétés en fatigue via un critère énergétique. Ce chapitre comprend cinq parties. La première partie est un état de l'art succinct sur l'auto-échauffement, une méthode de caractérisation rapide des propriétés en fatigue. Cette méthode a d'abord été développée sur les matériaux métalliques avant d'être étendue aux polymères, thermoplastiques et élastomères. La deuxième partie présente le protocole d'auto-échauffement mis en place dans cette étude ainsi que le critère énergétique utilisé. Ce critère, basé uniquement sur des mesures thermiques, permet de prédire la courbe de Wöhler déterministe avec une seule éprouvette et une demi-journée d'essai. Dans la troisième partie, nous proposons une étude de sensibilité à différents paramètres afin de valider la robustesse du critère et de l'approche. Dans la quatrième partie le critère est appliqué aux différentes formulations à l'étude et validé pour la grande majorité des cas. Enfin, dans la cinquième partie nous proposons une discussion sur l'apport d'une approche en énergie dissipée et une illustration de la démarche de dimensionnement en fatigue.*

## 5.1 L'auto-échauffement : une méthode de caractérisation rapide

Depuis les premiers travaux sur la fatigue menés par Wöhler, se pose le problème du gain de temps pour l'obtention des courbes de fatigue. La méthode de l'auto-échauffement offre des possibilités de caractérisation rapide des propriétés en fatigue. Dans cette partie nous rappelons brièvement les principaux résultats basés sur l'auto-échauffement, d'abord sur les matériaux métalliques puis sur les thermoplastiques et les élastomères.

### a Les métaux

Stromeyer est le premier, en 1914 à faire le lien de manière empirique entre la température et la limite d'endurance (Stromeyer, 1914). Puis il faut attendre les années 90 pour voir de nouvelles études relier la température aux propriétés en fatigue. Ces études ont d'abord été menées sur les matériaux métalliques et permettent notamment une détermination rapide de la limite d'endurance (Luong, 1995), (Luong, 1998), (La Rosa et Risitano, 2000), (Liaw *et al.*, 2000), (Boulanger *et al.*, 2004), (Curà *et al.*, 2005). Pour cela, la technique utilisée, appelée auto-échauffement, consiste à appliquer à une éprouvette de fatigue une succession de blocs de chargement cyclique d'amplitude de contrainte croissante, en enregistrant pour chaque bloc l'évolution de la température (Figure 5.1 a)). On constate que la température moyenne de l'éprouvette augmente puis tend à se stabiliser vers une valeur qui dépend de la fréquence de sollicitation et du chargement mécanique (Figure 5.1 b)). On peut alors tracer l'évolution de l'auto-échauffement moyen en fonction du chargement. Pour les matériaux métalliques, à partir d'un certain niveau de chargement, on observe généralement un changement brutal de la température stabilisée. Ce changement est associé à la limite d'endurance (Figure 5.1 c)). Il est également interprété comme la signature de la microplasticité, mécanisme qui pilote la fatigue. Ainsi, dans le cas des matériaux métalliques, il est possible de relier directement l'auto-échauffement et les propriétés en fatigue puisque c'est le même mécanisme, la microplasticité, qui est responsable des deux phénomènes.

Plus récemment, en s'appuyant sur les essais d'auto-échauffement, Doudard *et al.* (2005) ont proposé un critère de ruine énergétique et développé un modèle probabiliste à deux échelles qui permettent d'une part de déterminer la limite d'endurance et d'autre part d'évaluer la dispersion des résultats de fatigue, en une demi-journée et avec seulement une éprouvette. Cette approche a ensuite été étendue à différents cas de chargement, permettant notamment de tenir compte de l'effet d'une pré-déformation plastique, (Ezanno *et al.*, 2013) (Munier *et al.*, 2010), et à de nombreux matériaux métalliques (Munier *et al.*, 2014). Les mesures sur structures restent toutefois complexes en raison des coefficients de diffusion élevés.

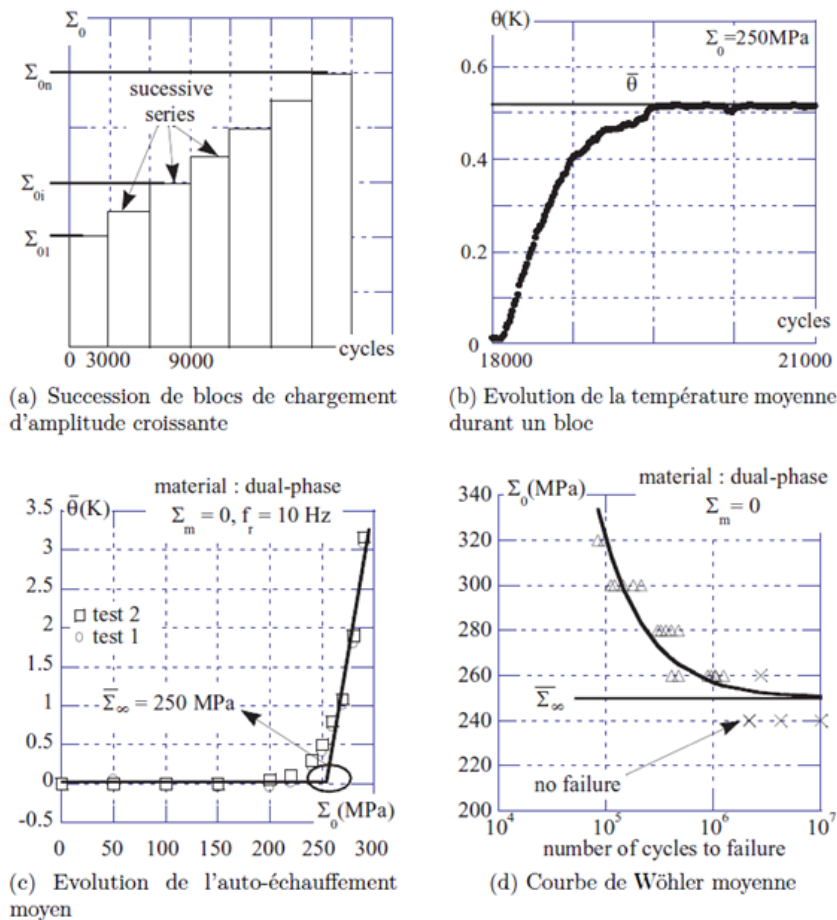


Figure 5.1 – Principe de l'auto-échauffement (Doudard *et al.*, 2005).

Ces dernières années, les essais d'auto-échauffement ont également été appliqués à des matériaux polymères ; les matériaux composites et les élastomères.

## b Les thermoplastiques

Le protocole d'auto-échauffement a été appliqué sur les thermoplastiques. Berrehili *et al.* (2010) étudient le comportement en fatigue multiaxiale d'un polypropylène, en traction et torsion et pour des rapports de charge  $R=0$  et  $R=-1$ . La température est mesurée avec un thermocouple et la limite d'endurance prédite par la courbe d'auto-échauffement est toujours supérieure à celle obtenue lors des essais de fatigue classique. Les auteurs voient deux principales raisons à cette mauvaise estimation : premièrement la température n'est pas toujours stabilisée en fin de palier, deuxièmement les polymères étant sujets à plusieurs phénomènes dissipatifs, la courbe d'auto-échauffement ne peut probablement pas être traitée comme celle obtenue sur les métaux.

Les travaux de Jégou (2012) et Jégou *et al.* (2013) sont dédiés au PA66 renforcé de 50% fibres de verre courtes (PA66GF50). Ils montrent d'abord que les essais d'auto-échauffement permettent d'évaluer rapidement l'amplitude des contraintes correspondant à une endurance limitée à un million de cycles du PA66GF50, et que le seuil observé traduit l'activation de mécanismes irréversibles tels que la plasticité et/ou l'endommagement. Ils proposent également un critère énergétique qui permet de prédire de façon très satisfaisante les courbes de fatigue issues d'une campagne classique. Ce critère est ensuite appliqué à des éprouvettes avec des géométries différentes (Figure 5.2) et plusieurs conditions d'humidité relative (Figure 5.2). Ils mettent en évidence une très bonne corrélation entre les résultats prédits par le critère et ceux obtenus classiquement, ainsi qu'une unification des courbes d'endurance tracées en énergie dissipée (Figure 5.3). Le critère énergétique identifié sur éprouvette standard est finalement appliqué et validé au cas d'une structure complexe.

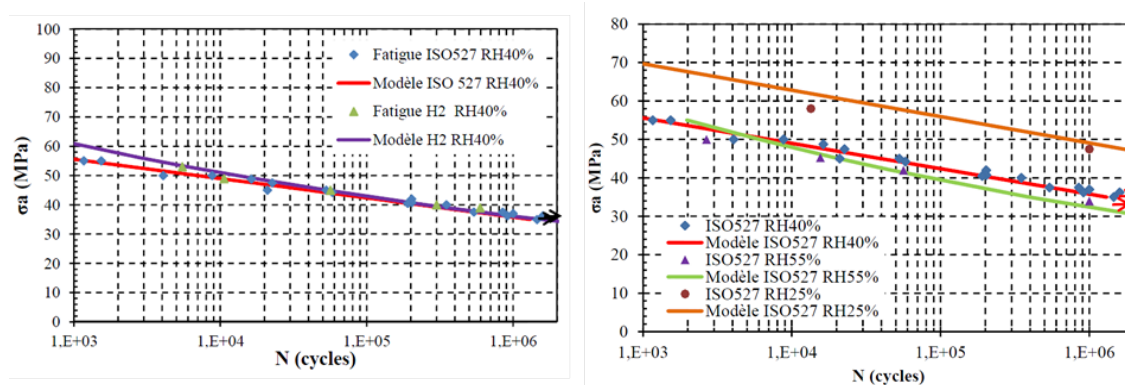


Figure 5.2 – Prédiction du critère énergétique pour différentes géométries d'éprouvettes et conditions d'humidité relative (Jégou, 2012).

Dans ses travaux de thèse, Westphal (2014) utilise également des essais d'auto-échauffement pour déterminer rapidement la limite d'endurance de composites stratifiés (matrice époxy et fibres de carbone) mais ne propose pas de critère permettant de prédire la courbe de Wöhler.

### c Les élastomères

Le Saux *et al.* (2010b) (Le Saux, 2010) sont les premiers auteurs à avoir appliqué le protocole d'auto-échauffement sur des matériaux élastomères. Contrairement aux matériaux métalliques on n'observe pas d'évolution brutale de l'auto-échauffement mais une évolution douce de par la nature hystérétique du comportement des

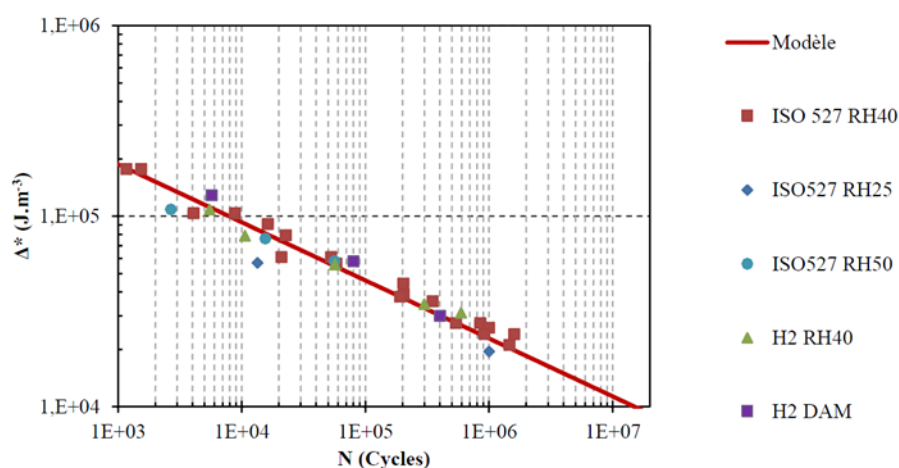


Figure 5.3 – Unification des courbes de fatigue tracées en énergie dissipée (Jégou, 2012).

élastomères quel que soit le niveau de chargement et l'absence de limite d'endurance (observée durant des essais de fatigue jusqu'à 10 millions de cycles (Ostojka-Kuczynski, 2005)). Ils proposent un dépouillement empirique similaire à celui réalisé sur les métaux : l'intersection de la tangente aux derniers points de la courbe d'auto-échauffement avec l'axe des abscisses correspond à la limite d'endurance à un million de cycles (Figure 5.4). Cette évaluation empirique donne des résultats satisfaisants pour différents types d'élastomères toutefois ses limites ont été montrées dans le cas d'élastomères ayant des viscosités proches et des durée de vie en fatigue très différentes (Le Saux *et al.*, 2010b).

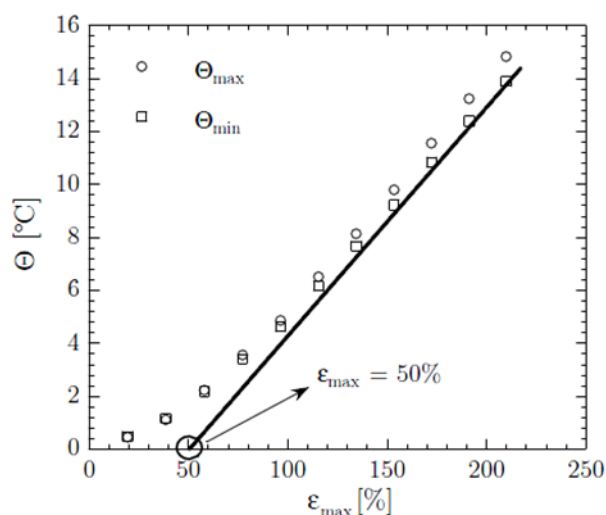


Figure 5.4 – Courbe d'auto-échauffement et dépouillement empirique proposés par Le Saux (2010).

L'auto-échauffement des élastomères est la signature de plusieurs phénomènes. Contrairement au métaux, ce n'est pas donc pas la conséquence d'un seul mécanisme pilotant la fatigue. Afin de faire le lien entre auto-échauffement et fatigue, Le Saux *et al.* (2010b) proposent d'enrichir l'analyse par des informations supplémentaires provenant de la microstructure. Ainsi, ils mettent en place un critère énergétique basé sur l'idée que, quelles que soient les conditions de chargement mécanique, il existe une énergie dissipée critique associée aux mécanismes d'endommagement par fatigue, notée  $E_D$ , pouvant être considérée comme une propriété intrinsèque du matériau. Elle se définit comme étant le cumul de l'énergie dissipée par cycle par les mécanismes de fatigue  $E_{diss,f}$ , jusqu'à l'amorçage d'une fissure de fatigue au cycle  $N_i$ . Elle s'écrit :

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

L'énergie dissipée par cycle par les mécanismes de fatigue ne pouvant être évaluée directement les auteurs proposent de la relier à l'énergie totale dissipée par cycle ( $E_{diss}$ ), à la densité volumique de défauts ( $\omega_d$ ) et au volume considéré ( $V$ ) telle que :

$$E_{diss,f} = A.V.E_{diss}(\varepsilon_{max}).\omega_d(\varepsilon_{max}, N)$$

Notons ici que l'énergie dissipée par cycle est évaluée grâce au modèle énergétique de Le Chenadec *et al.* (2009), et que, dans ce cas, elle dépend linéairement de la température d'auto-échauffement,  $\theta_{AE}$ .

Dans le cas du polychloroprène, ils montrent, grâce à des mesures tomographiques, que la densité volumique de défauts atteint une valeur stabilisée fonction du chargement mécanique pour un nombre de cycles de l'ordre de 10% de la durée de vie. Ils négligent donc la dépendance de la densité volumique de défauts au nombre de cycles pour écrire :

$$E_D = A.B.V.\theta_{AE}(\varepsilon_{max}).N_i.\omega_d(\varepsilon_{max})$$

Cela revient à vérifier que :

$$\theta_{AE}(\varepsilon_{max}).N_i.\omega_d(\varepsilon_{max}) = \frac{E_D}{A.B.V} = C(\text{constante}) \quad (5.1)$$

L'équation 5.1 donne de manière implicite la loi  $N_i = f(\varepsilon_{max})$ . Il est donc possible de reconstruire la courbe d'endurance connaissant la constante  $C$  et les lois d'évolution de  $E_{diss}(\varepsilon_{max})$  et  $\omega_d(\varepsilon_{max})$ .

Cette approche a été validée expérimentalement pour le polychloroprène (Figure 5.5) et la dispersion observée sur les populations de défauts permet une première évaluation de la dispersion des résultats de fatigue (Figure 5.6).

Par cette méthode, il est alors possible de reconstruire la courbe d'endurance grâce

à un critère à un seul paramètre et l'utilisation de données microstructurales de l'endommagement permettant d'estimer également la dispersion des résultats de fatigue. La courbe d'endurance est obtenue en trois jours avec six éprouvettes, ce qui représente un gain de temps et d'éprouvettes non négligeable par rapport à la méthode classique (1 mois et 25 éprouvettes). Le principal avantage de cette approche est qu'elle ne nécessite pas de dépouillement à seuil et donc pas d'hypothèse forte sur ce point. De plus, c'est un critère avec un seul paramètre et l'analyse des données de l'essai d'auto-échauffement et de la population de défauts permet de reconstruire la courbe d'endurance avec une évaluation de la dispersion. Cependant, ses limites résident dans le temps nécessaire à l'acquisition et au traitement des données tomographiques qui peuvent s'avérer lourdes, et la population de défauts qui doit être très importante.

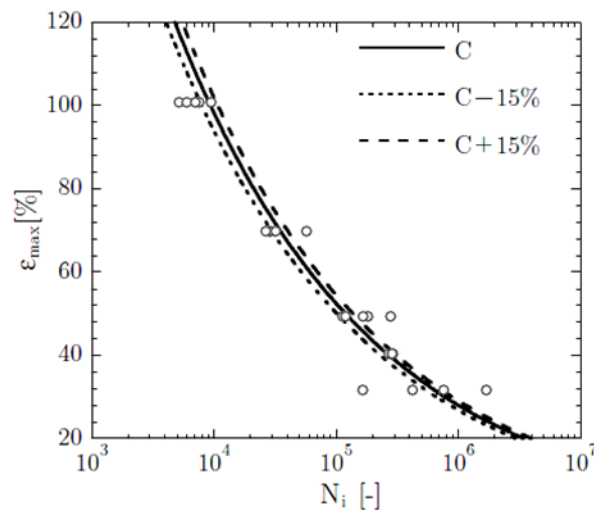


Figure 5.5 – Prédiction de la courbe d'endurance par le critère énergétique proposé par Le Saux (2010).



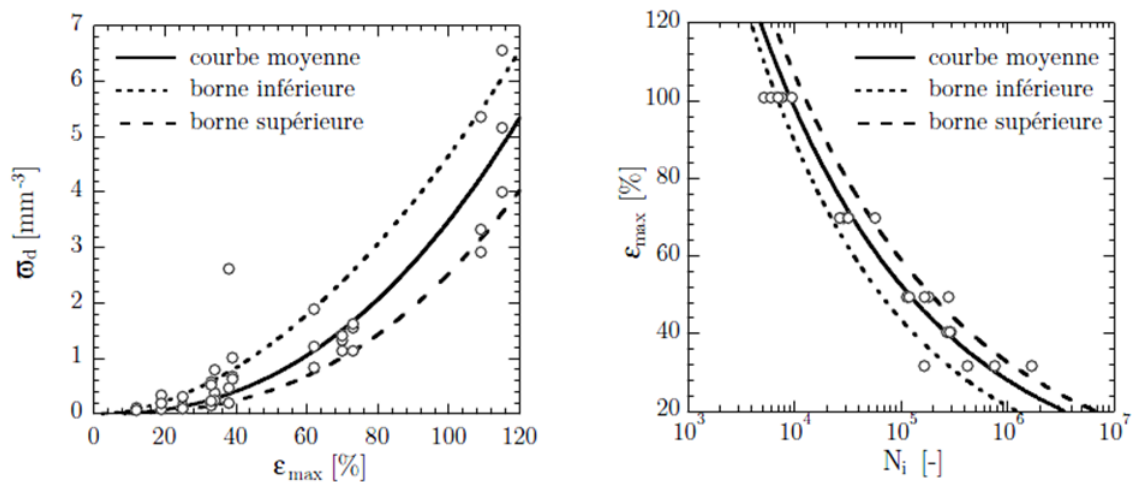


Figure 5.6 – Identification de la dispersion des populations de défauts et estimation de la dispersion observée en fatigue (Le Saux, 2010).

## 5.2 Protocole d’auto-échauffement et critère énergétique

Nous avons vu dans l’étude bibliographique que les essais d’auto-échauffement permettent de relier la température stabilisée à l’amplitude des contraintes (ou des déformations). D’autre part nous avons développé au Chapitre 4 une méthode (que nous avons appelée  $\theta_0$ ) permettant d’obtenir expérimentalement les cartographies d’énergie dissipée sur la base de mesures thermiques. L’idée est donc de combiner ces deux approches afin de relier l’énergie dissipée par cycle à la déformation principale maximale (grandeur mécanique choisie dans notre cas puisque c’est celle utilisée par TBVC pour piloter les essais de fatigue). Cela constitue la première section de cette partie. Dans la seconde section, nous présentons le critère énergétique mis en place permettant de prédire la courbe de Wöhler déterministe avec une seule éprouvette et en une demi-journée d’essai.

### 5.2.1 Protocole d’auto-échauffement – validation en 3D et justification de l’approche choisie

Dans ce paragraphe nous décrivons le protocole d’auto-échauffement mis en place permettant de relier l’énergie dissipée par cycle à la déformation principale maximale. L’énergie dissipée par cycle est déterminée par la méthode  $\theta_0$ . Les éprouvettes utilisées pour la caractérisation en fatigue sont des éprouvettes massives, or cette méthode a été établie au Chapitre 4 sur des cas 2D. Il s’agit donc d’explorer son application à un cas 3D de manière à adapter l’essai ou l’analyse qui en est faite.

### 5.2.1.1 Protocole d'auto-échauffement

Les éprouvettes de caractérisation en fatigue utilisées par TBVC sont des éprouvettes de type diabolo, appelées AE2 et dont la géométrie est rappelée Figure 5.7, (plus de détails sur ces éprouvettes sont donnés au Chapitre 2, paragraphe 2.1.5).

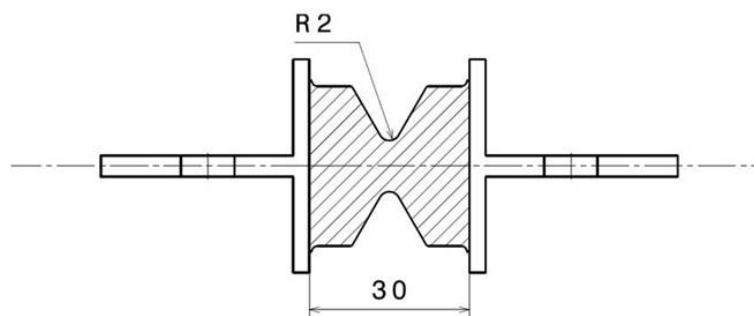


Figure 5.7 – Géométrie de l'éprouvette AE2.

Le protocole d'auto-échauffement consiste à appliquer une succession de blocs de chargement cyclique d'amplitude de déplacement croissante, en enregistrant pour chaque bloc l'évolution de la température. On réalise treize blocs de chargement pour des amplitudes de déplacement comprises entre 1mm et 13mm, ce qui correspond à une déformation principale maximale (en fond d'entaille) respectivement de 15% et 250% environ. Le dernier palier est poursuivi jusqu'à rupture de l'éprouvette ce qui nous donne un nombre de cycles à rupture (Figure 5.8). Le protocole mécanique de chacun des blocs s'appuie sur celui utilisé au chapitre précédent. Il comprend donc deux phases : une première phase d'accommodation de 10 cycles à 2Hz suivi d'un retour à l'équilibre thermique en position déformée maximum (de 3-4 minutes pour les paliers les plus élevés), et une seconde phase de 20 cycles à 2Hz durant laquelle l'acquisition thermique est faite à 30Hz, de façon à avoir une discrétisation du cycle suffisante (15 images par cycle)(Figure 5.9).

Etant donné que chaque bloc est constitué de 30 cycles uniquement, nous faisons l'hypothèse que les treize blocs de chargement précédant l'essai de fatigue n'induisent pas de dommage significatif nécessitant de corriger le nombre de cycles à rupture du dernier niveau. De plus, le critère de ruine du dernier niveau est le nombre de cycles à rupture totale de l'éprouvette. Nous faisons l'hypothèse ici que, pour les hauts niveaux de déformation, la différence entre le nombre de cycles à initiation défini par TBVC et le nombre de cycles à rupture est négligeable. Ces hypothèses sont vérifiées par la bonne corrélation avec les courbes de fatigue.

La fréquence de sollicitation mécanique est choisie ici en accord avec la fréquence utilisée pour les essais de fatigue à haut niveau de déformation. Notons qu'une étude de sensibilité à la fréquence a été menée et montre que la fréquence n'influence pas la prédiction de l'énergie dissipée par cycle dans la gamme de fréquence testée

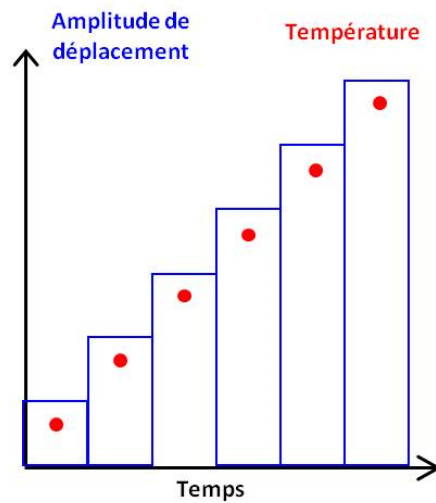


Figure 5.8 – Succession de blocs de chargement d'amplitude de déformation croissante.

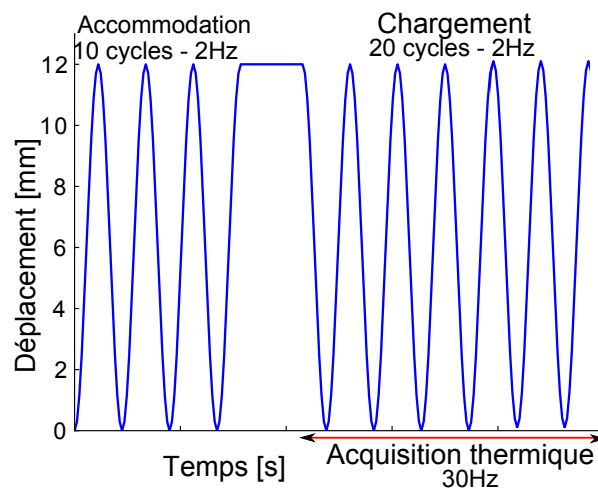


Figure 5.9 – Protocole mécanique d'un bloc de chargement.

(paragraphe 5.3.2).

Les acquisitions thermiques sont réalisées avec l'objectif "G1" et se focalisent sur la zone centrale de l'éprouvette en extension (Figure 5.10). Cela nous permet d'avoir une description fine de par le nombre de pixels et la résolution spatiale de l'objectif. D'autre part, la distance focale étant constante, pour une zone d'analyse donnée il est possible de comparer quantitativement les essais entre eux. Comme précédemment, nous travaillons dans une configuration mécanique donnée. Nous choisissons de travailler en position déformée maximale car c'est dans cette position que la configuration géométrique est la mieux maîtrisée.

Nous pouvons là encore avoir accès aux champs d'énergie dissipée par cycle mais nous utilisons ici la valeur moyenne évaluée sur la zone d'analyse. L'énergie dissipée par cycle s'écrit alors :

$$\Delta^* = \frac{\rho c}{f_r} \cdot \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \quad (5.2)$$

où  $T_1$  et  $t_1$  (respectivement  $T_2$  et  $t_2$ ) sont la température moyenne de la zone centrale en position déformée maximale et l'instant de la fin du cycle 1 (respectivement à la fin du cycle 2) (Figure 5.11). En appliquant cette démarche pour chaque palier de chargement nous pouvons tracer l'évolution de l'énergie dissipée par cycle en fonction de la déformation principale maximale (Figure 5.12). Au Chapitre 4 une évaluation similaire sur des éprouvettes très fines permettait d'être homogène dans le volume. Ici il est nécessaire d'estimer le volume sur lequel l'énergie dissipée est évaluée.

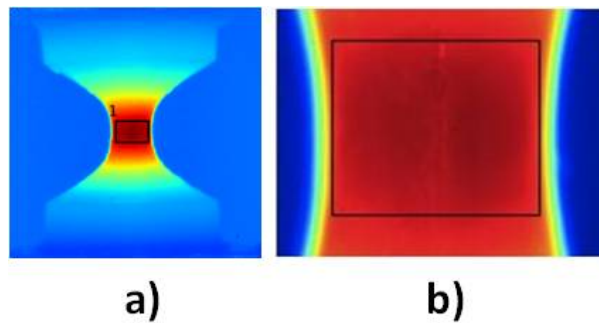


Figure 5.10 – Image thermique obtenue a) avec l'objectif 50mm, b) avec l'objectif "G1" sur la zone d'analyse.

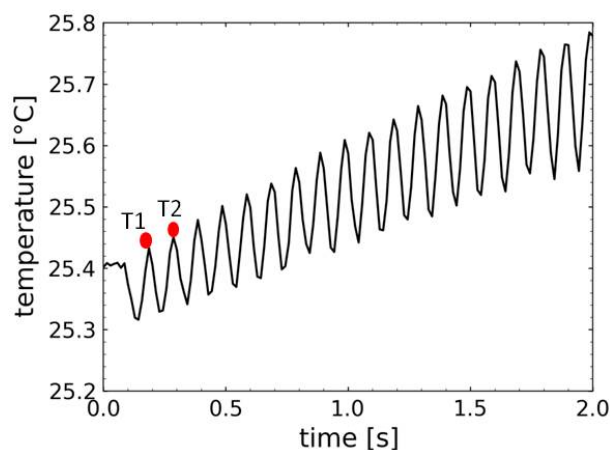


Figure 5.11 – Evolution de la température durant un bloc de chargement

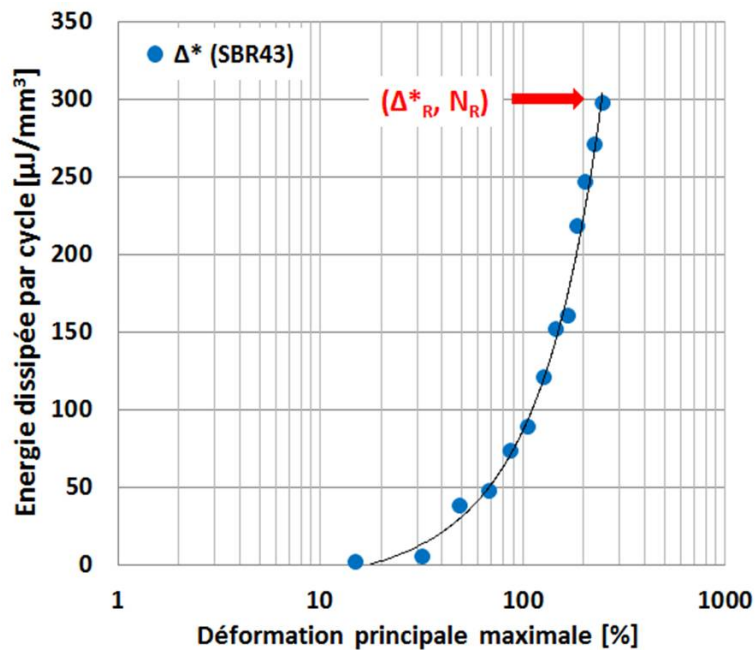


Figure 5.12 – Evolution de l'énergie dissipée en fonction de la déformation principale maximale obtenue par auto-échauffement sur le SBR43-N550.

### 5.2.1.2 Validation en 3D et justification de l'approche choisie

Afin de valider le protocole utilisé et d'estimer le volume sur lequel nous évaluons l'énergie dissipée, nous utilisons le modèle de Le Chenadec *et al.* (2009). Les paramètres du modèle ont été identifiés sur le SBR43-N550 selon la méthode proposée par Le Saux *et al.* (2013). Ce point est détaillé en Annexe A. Nous pouvons alors comparer les valeurs d'énergie dissipée évaluées expérimentalement et par simulation. Lorsque l'énergie dissipée est évaluée au nœud correspondant à la déformation maximale elle est légèrement surestimée. En faisant une évaluation moyenne sur le volume dont les dimensions correspondent à la zone d'étude expérimentale et pour une épaisseur d'environ 1mm, la corrélation entre les valeurs expérimentales et numériques est bonne. (Figure 5.13).

Expérimentalement, nous évaluons donc l'énergie dissipée sur une épaisseur limitée de 1mm environ. Les observations des scénarios d'endommagement présentés au Chapitre 3 montrent que les fissures de fatigue sont localisées majoritairement en surface et sub-surface. Ainsi, le comportement en fatigue de nos matériaux étant piloté par la peau, l'évaluation expérimentale semble pouvoir être utilisée de manière pertinente pour l'application d'un critère énergétique visant la prédiction de la durée de vie en fatigue.

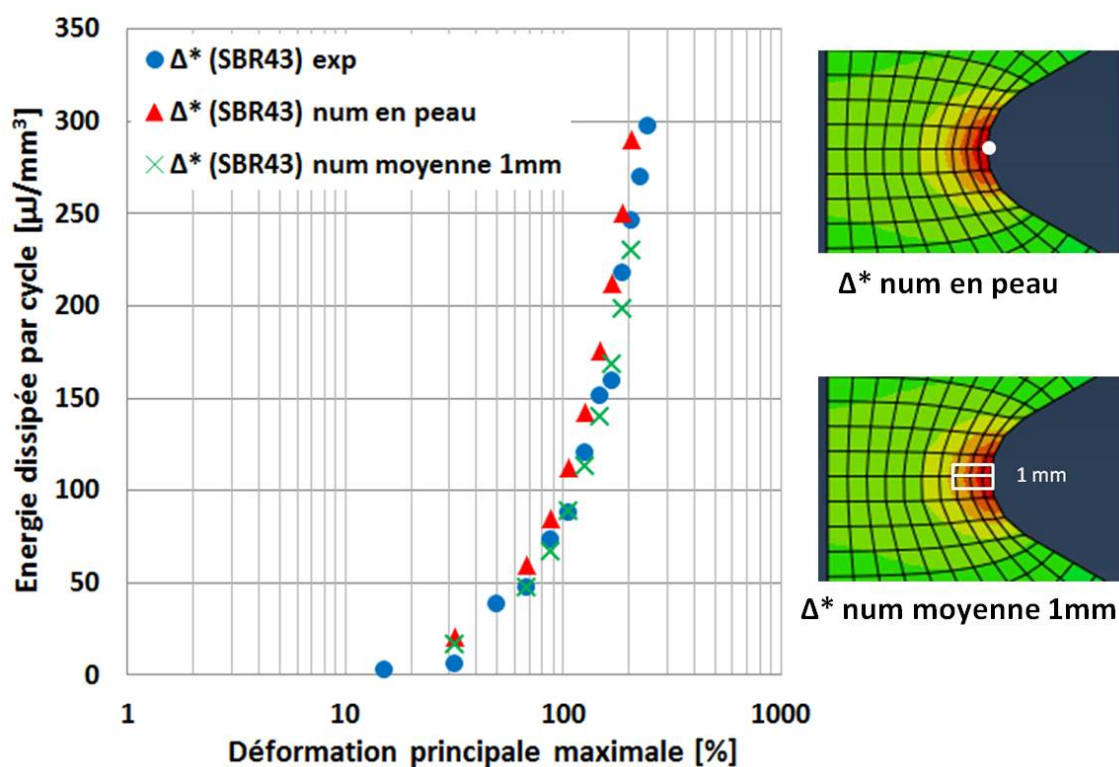


Figure 5.13 – Comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

### 5.2.2 Critère énergétique : application aux NR43-N550 et SBR43-N550

Le critère énergétique choisi est le même que celui utilisé par Jégou (2012) et relie le nombre de cycles à rupture (ou à initiation) à l'énergie dissipée par cycle, tel que :

$$\Delta^* \cdot N^b = C \quad (5.3)$$

où  $b$  et  $C$  sont les paramètres du modèle à identifier.

Il nous faut donc deux couples  $(\Delta^*, N)$  pour identifier les paramètres du modèle. L'essai d'auto-échauffement donne deux informations (Figures 5.14 et 5.15) :

- la relation entre l'énergie dissipée et la déformation principale maximale :  $\Delta^* = f(\varepsilon)$  ;
- le nombre de cycles à rupture pour le dernier palier, soit un couple  $(\Delta^*_R, N_R)$ .

La fonction  $f$  est dans notre cas, une fonction polynomiale d'ordre 2.

Le second couple est obtenu grâce à une évaluation graphique empirique qui s'apparente à celle proposée sur les matériaux métalliques. Dans le cas des matériaux

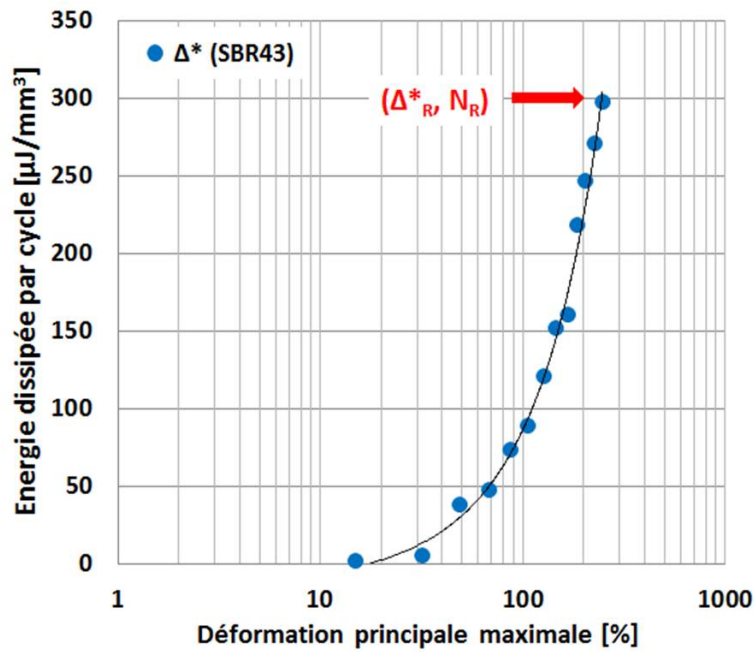


Figure 5.14 – Données issues du protocole d’auto-échauffement pour le SBR43-N550.

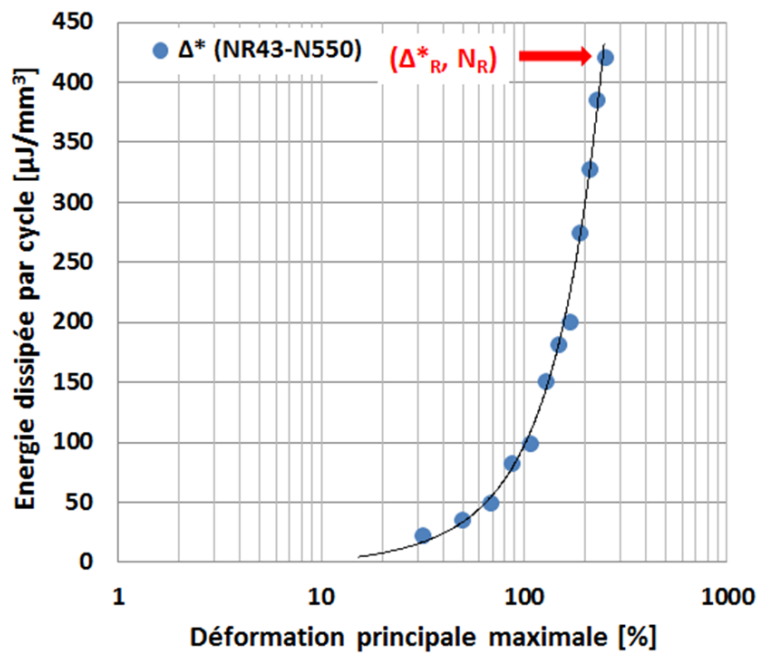


Figure 5.15 – Données issues du protocole d’auto-échauffement pour le NR43-N550.

paramètres	SBR43-N550	NR43-N550
b	0.214	0.506
C [ $mJ/mm^3$ ]	1.7	44.3

Tableau 5.1 – Paramètres du critère énergétique pour le SBR43-N550 et le NR43-N550.

métalliques, la rupture de pente observée sur la courbe d'auto-échauffement est due au phénomène de microplasticité pilotant la fatigue. Dans le cas des matériaux élastomères, on n'observe pas de rupture de pente de la courbe d'auto-échauffement, toutefois, dans un diagramme semi-logarithmique, deux, ou trois régimes selon les cas, semblent se dégager. Les résultats suivants montrent que pour les matériaux à base de matrice SBR on distingue deux régimes sur la courbe d'auto-échauffement, et pour les matériaux à base de matrice NR on en distingue trois. Contrairement aux matériaux métalliques, l'origine de ces différents régimes n'est pas connue. Nous choisissons toutefois de nous focaliser sur la transition entre le premier et le deuxième régime, en faisant l'hypothèse que ce changement de régime est dû à l'activation de phénomènes d'endommagement. Nous **postulons** alors que l'intersection entre la droite du second régime et l'axe des abscisses donne une déformation dont le niveau d'énergie dissipée associé correspond à une durée de vie d'un million de cycles.

Le dépouillement graphique nous donne un couple  $(\varepsilon_{10^6}, 10^6)$  obtenu à l'intersection de la droite du second régime et l'axe des abscisses. Avec la relation  $\Delta^* = f(\varepsilon)$  nous avons alors le second couple  $(\Delta_{10^6}^*, 10^6)$  (Figures 5.16 et 5.17). Nous pouvons ensuite identifier analytiquement les paramètres  $b$  et  $C$  (Tableau 5.1) et remonter à la courbe de Wöhler tracée en déformation (Figure 5.18 et 5.19). La corrélation entre la courbe prédite par le critère et celle obtenue lors des campagnes de fatigue classiques est très bonne. Avec ce protocole la courbe de Wöhler déterministe est obtenue avec une seule éprouvette, en une demi-journée d'essai et uniquement à partir de mesures thermiques.

Remarque : le coefficient  $b$  est inférieur à 1 ce qui signifie que le nombre de cycles a moins de poids que l'énergie dissipée par cycle.

La Figure 5.20 schématise l'ensemble de la démarche.



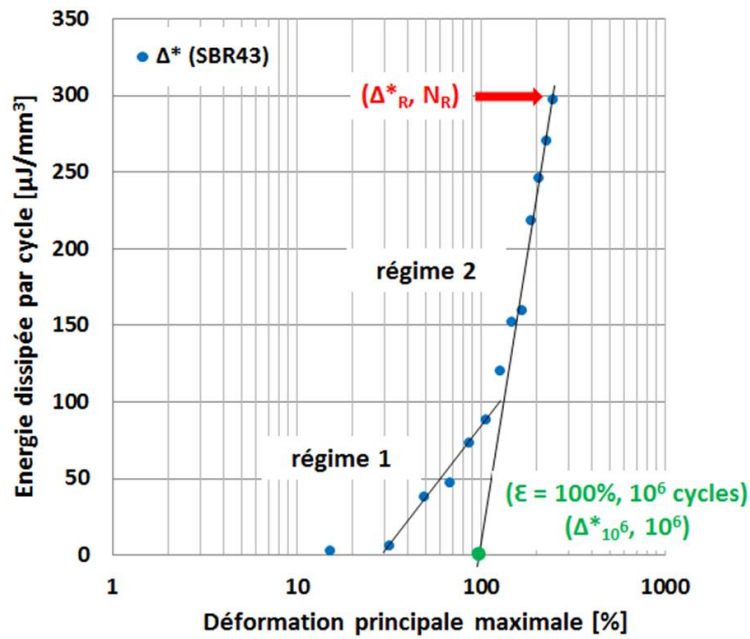


Figure 5.16 – Dépouillement graphique sur le SBR43-N550.

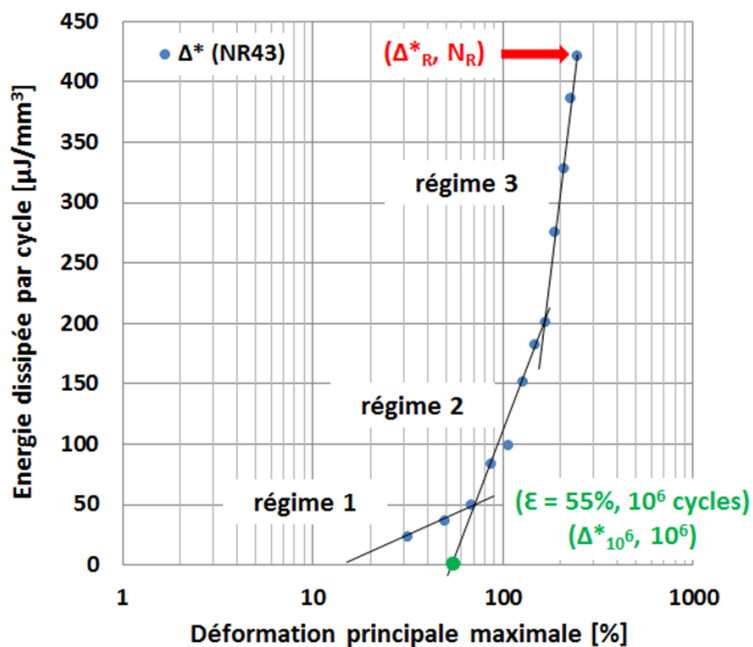


Figure 5.17 – Dépouillement graphique sur le NR43-N550.

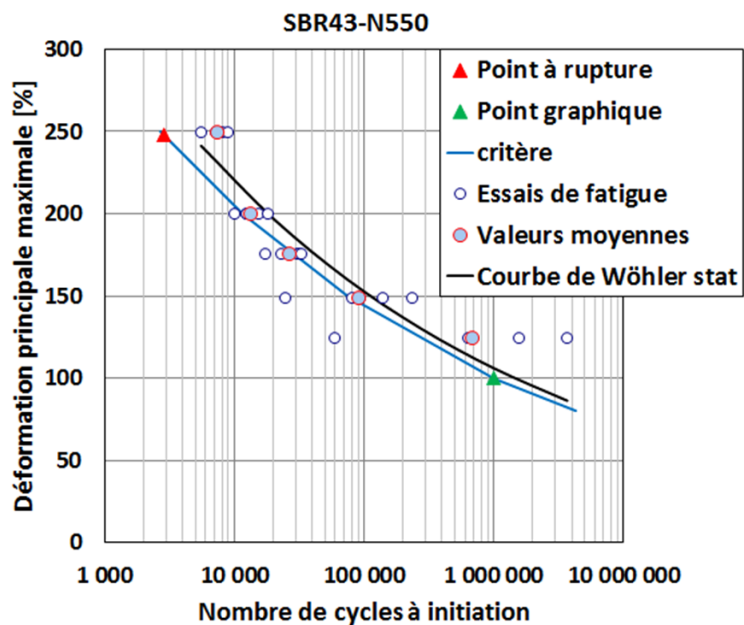


Figure 5.18 – Prédiction du critère énergétique pour le SBR43-N550.

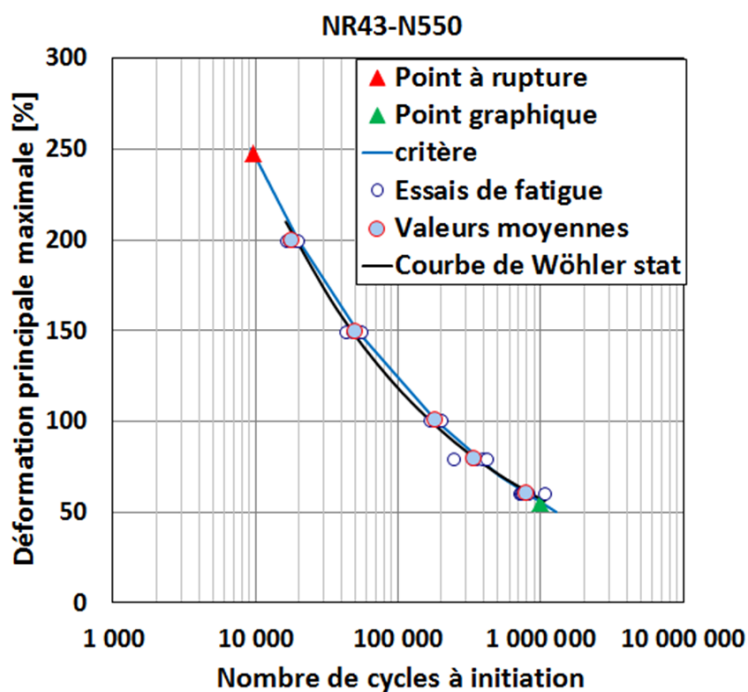


Figure 5.19 – Prédiction du critère énergétique pour le NR43-N550.

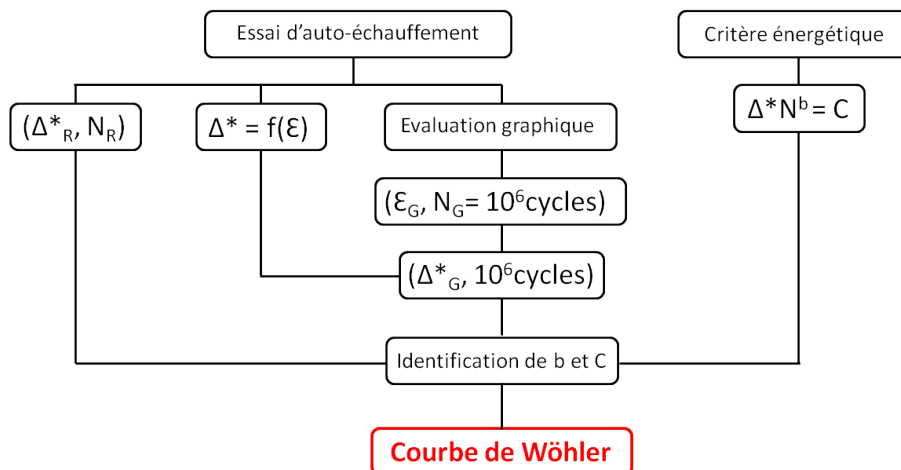


Figure 5.20 – Démarche de mise en place du critère énergétique.

## 5.3 Etude de sensibilité

Dans cette partie nous étudions l'influence de différents paramètres afin de tester la robustesse de l'approche proposée. L'étude est faite sur le NR43-N550.

### 5.3.1 Répétabilité du protocole expérimental

Nous cherchons ici à vérifier que le protocole expérimental d'auto-échauffement est bien répétable et à évaluer l'impact de la dispersion des résultats sur l'application du critère énergétique. La répétabilité du protocole concerne deux aspects :

- les mesures thermiques et donc l'évaluation de l'énergie dissipée à chaque palier ;
- le nombre de cycles à rupture obtenu sur le dernier palier.

La Figure 5.21 représente les courbes d'énergie dissipée ainsi que les valeurs du couple  $(\Delta_R^*, N_R)$  obtenues pour deux essais. On observe une très bonne répétabilité de la courbe d'auto-échauffement et peu de différence sur le nombre de cycles à rupture au dernier palier. L'application du critère énergétique pour les deux essais est présentée en Figure 5.22 et montre que les prédictions sont très bonnes dans les deux cas.

Le couple  $(\Delta_R^*, N_R)$  est obtenu pour une déformation principale maximale de 250% environ. Ce point est discutable dans la mesure où certaines caractérisations en fatigue classiques sont menées jusqu'à 200% de déformation seulement. Cependant ce point s'aligne bien avec la courbe de Wöhler et semble donc représentatif du comportement en fatigue. De plus, l'intérêt de prendre un point à haut niveau de déformation est que la dispersion des résultats de fatigue est plus faible, principalement dans le cas des matériaux à matrice SBR.

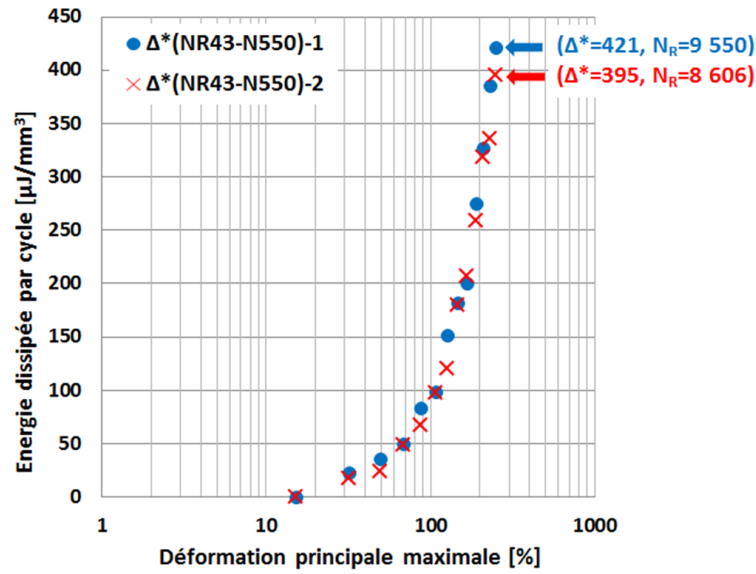


Figure 5.21 – Répétabilité du protocole expérimental.

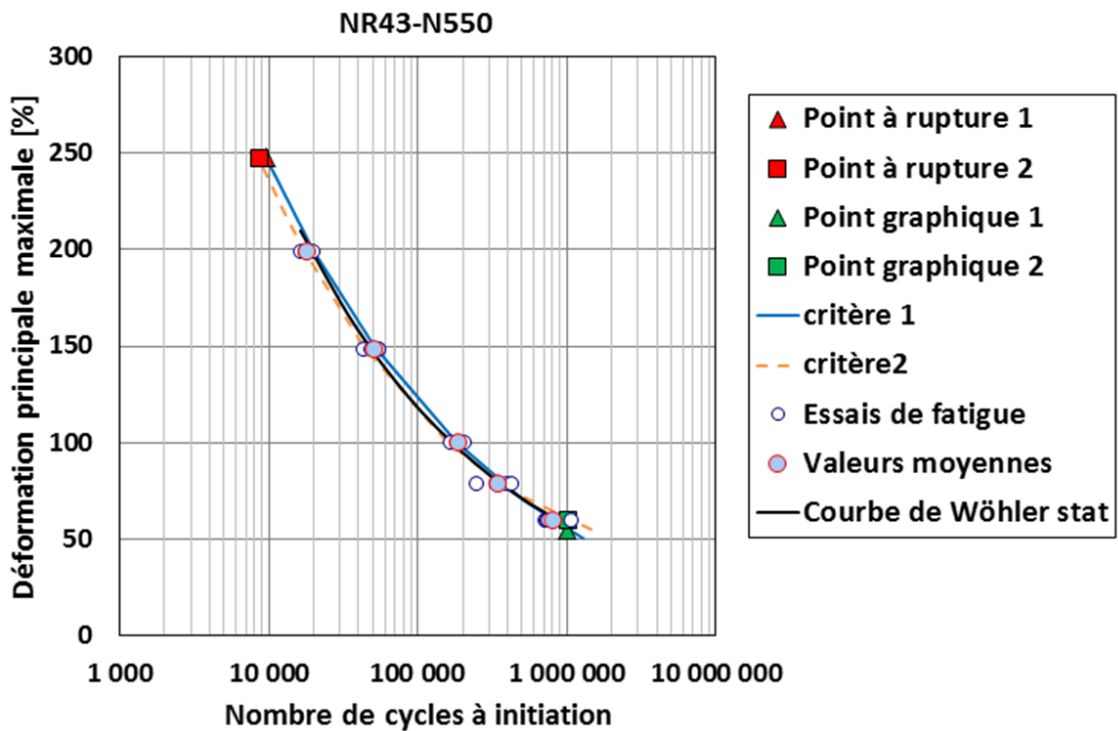


Figure 5.22 – Prédiction du critère énergétique pour deux essais sur le NR43-N550.

### 5.3.2 Influence de la fréquence

Nous avons montré au Chapitre 4 que la fréquence de sollicitation mécanique avait une influence sur la température mais pas sur l'énergie dissipée par cycle (dans la gamme de fréquence étudiée, dans la mesure où l'auto-échauffement généré n'induit pas de changement du comportement thermomécanique). Nous souhaitons vérifier ce point dans le cas d'une éprouvette massive et s'assurer que les prédictions du critère restent correctes. Pour cela, nous réalisons un deuxième essai d'auto-échauffement à une fréquence de 5Hz. En revanche, l'essai de fatigue sur le dernier palier se fait toujours à 2Hz. En effet, des études menées par TBVC montrent qu'aux hauts niveaux de déformation, une fréquence élevée génère un auto-échauffement non négligeable qui impacte la durée de vie. La Figure 5.23 représente les courbes d'énergie dissipée ainsi que les valeurs du couple ( $\Delta_R^*$ ,  $N_R$ ) obtenues pour l'essai à 2Hz et celui à 5Hz. On observe une très bonne répétabilité de la courbe d'auto-échauffement énergétique et donc une influence négligeable de la fréquence sur l'évaluation de l'énergie dissipée. Le nombre de cycles à rupture obtenu sur le dernier palier reste lui aussi assez répétable. L'application du critère énergétique pour les deux essais est présentée en Figure 5.24 et montre que les prédictions sont bonnes dans les deux cas.

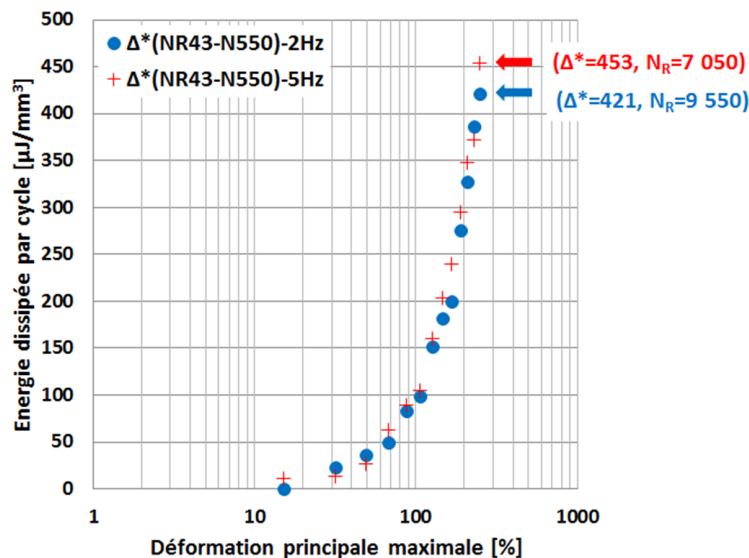


Figure 5.23 – Influence de la fréquence sur la courbe d'auto-échauffement.

Les essais d'auto-échauffement seront réalisés à 2Hz sauf pour les matériaux qui dissipent très peu (c'est-à-dire que l'élévation de température mesurée est inférieure à la résolution de la caméra soit 10mK) tels que le SBR0, le NR0 et le NR20-N550 pour lesquels l'essai sera fait à 5Hz mais le dernier palier mené à rupture est toujours effectué à 2Hz.

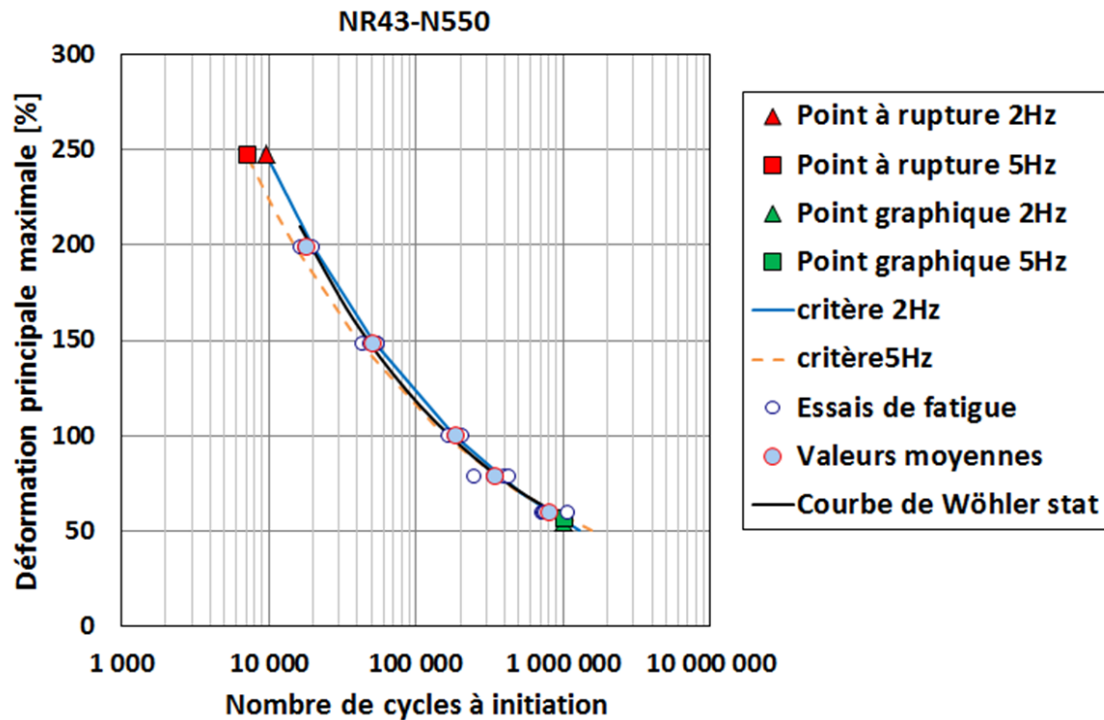


Figure 5.24 – Influence de la fréquence sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550.

### 5.3.3 Influence de l'évaluation graphique et de la relation entre l'énergie dissipée par cycle et la déformation maximale principale

Nous souhaitons ici évaluer l'influence de la relation mathématique  $f$  choisie pour relier l'énergie dissipée par cycle à la déformation maximale principale. Pour cela nous proposons d'identifier trois fonctions correspondant à la valeur moyenne et aux valeurs extrêmes d'énergie dissipée (Figure 5.25). Ces dernières valeurs sont associées aux barres d'erreur correspondant à l'incertitude de mesure due à la résolution thermique. Puis nous appliquons le critère énergétique pour reconstruire les courbes de Wöhler associées. Les résultats présentés en Figure 5.26 montrent que les prédictions restent très proches.

Le second point que nous souhaitons examiner ici est l'influence de l'évaluation graphique. C'est sans doute le point le plus sensible et le plus discutable du protocole proposé. En effet, il dépend de l'appréciation de l'expérimentateur sur l'existence des régimes. De plus, les régimes n'ont pas de sens physiques prouvés et le choix d'une durée de vie limitée à un million de cycles est arbitraire. Afin d'évaluer cette dépendance nous proposons dans un premier temps de quantifier l'influence de dépouillements graphiques extrêmes (Figure 5.27) sur les prédictions du critère

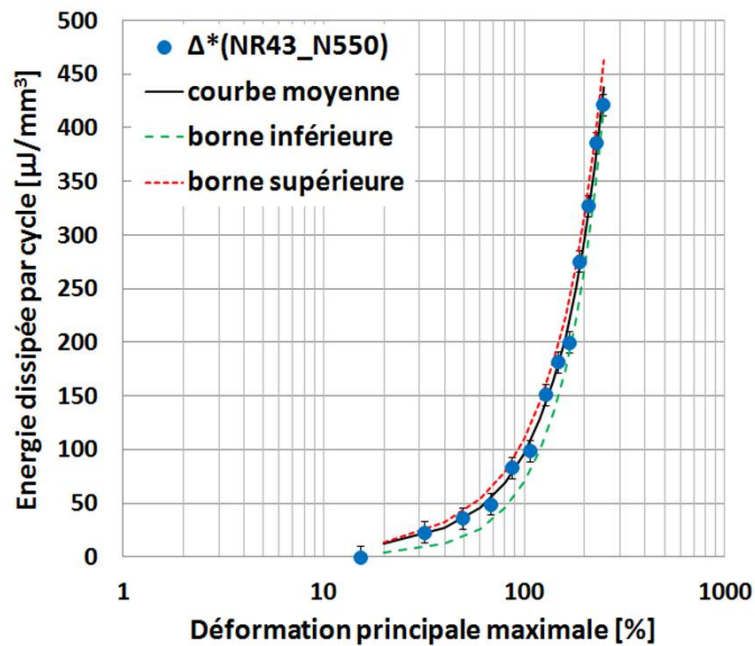


Figure 5.25 – Choix de la fonction  $f$  reliant l'énergie dissipée par cycle à la déformation maximale principale.

(Figure 5.28). On constate dans ce cas que l'évaluation graphique peut avoir une influence non négligeable sur les prédictions du critère, bien que l'écart reste inférieur à une demi-décade.

### 5.3.4 Influence de la zone d'étude

L'énergie dissipée est évaluée en moyenne sur la zone centrale de l'éprouvette, en position déformée maximale. Comme le montre la Figure 5.29, la surface de cette zone évolue avec le niveau de déformation. En effet, en position déformée, la hauteur de cette zone est de 0.7mm pour un déplacement de 1mm, (rectangle bleu), et de 2mm pour un déplacement de 13mm (rectangle vert). La longueur de la zone varie également, elle est ajustée de façon à ne comprendre que l'éprouvette. Nous cherchons alors à quantifier l'influence de la géométrie de cette zone d'étude sur l'évaluation de l'énergie dissipée. La hauteur de la zone peut avoir une influence sur :

- l'évaluation expérimentale de la valeur moyenne de la température ;
- l'évaluation numérique de la valeur moyenne de l'amplitude de déformation locale.

En effet la géométrie complexe de l'éprouvette induit des champs de déformation hétérogènes alors que dans le protocole mis en place, l'énergie dissipée évaluée en moyenne est liée à la déformation maximale au nœud. La Figure 5.29 montre les champs de déformations obtenus dans le cas d'une amplitude de déplacement de 1mm et 13mm et représente l'évaluation faite au nœud ou en moyenne sur la zone

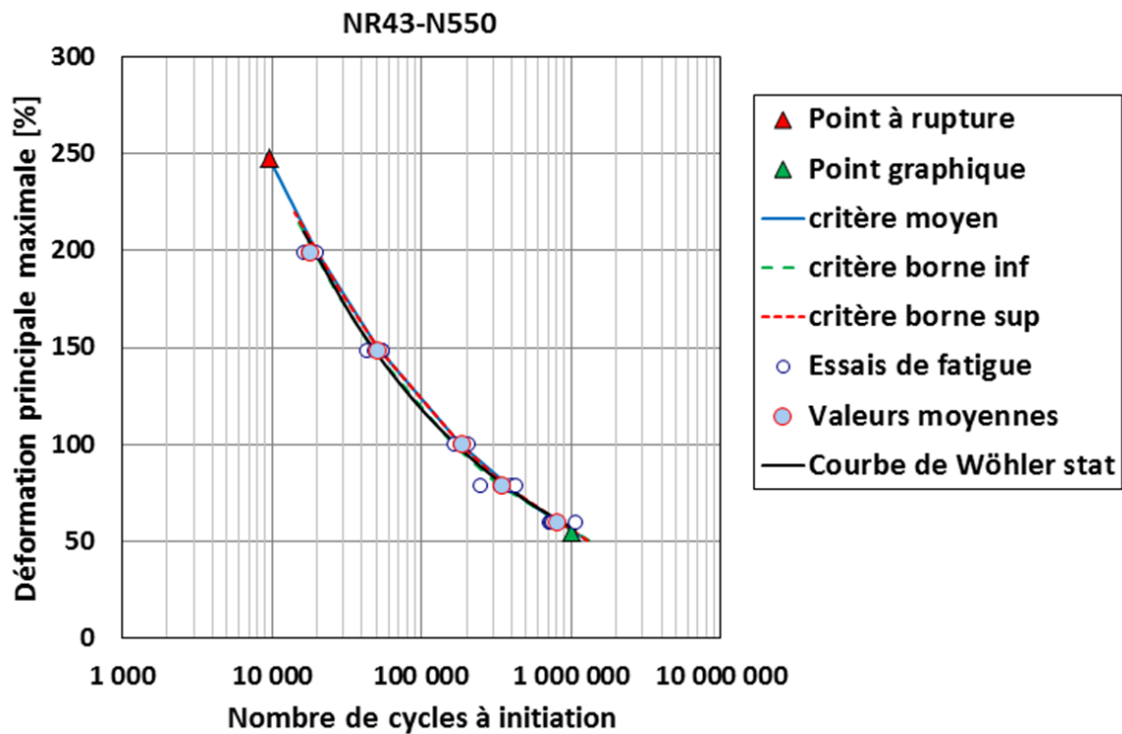


Figure 5.26 – Influence de la fonction  $f$  sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550.

associée à l'évaluation thermique.

Nous traçons alors sur la Figure 5.30 :

- $\Delta^*$  standard : l'évolution de l'énergie dissipée évaluée en moyenne (la hauteur de la zone d'étude varie avec le niveau de déformation) en fonction de la déformation maximale évaluée au nœud ;
- $\Delta^*$  moyen : l'évolution de l'énergie dissipée évaluée en moyenne (comme précédemment) en fonction de la déformation moyenne évaluée sur la zone d'étude correspondant aux mesures thermiques ;
- $\Delta^*$  max : l'évolution de l'énergie dissipée évaluée sur une zone de hauteur fixe (de 0.7mm) en fonction de la déformation maximale évaluée au nœud.

Nous pouvons constater que l'écart reste inférieur à 5% et que l'influence sur le critère est négligeable (Figure 5.31).

Bilan :

Nous avons présenté dans cette section une étude de sensibilité à différents paramètres sur le critère énergétique proposé. Nous avons montré que :



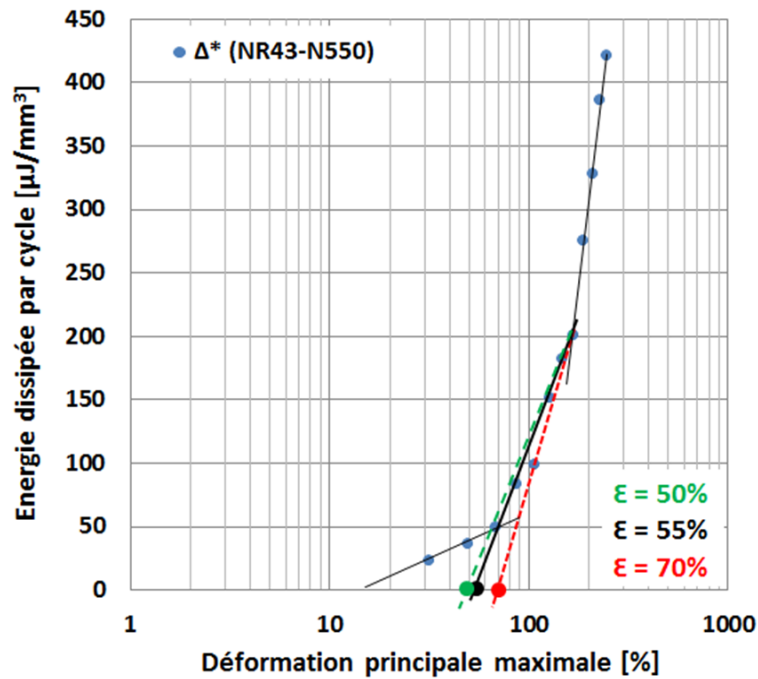


Figure 5.27 – Choix du dépouillement graphique sur la courbe d’auto-échauffement.

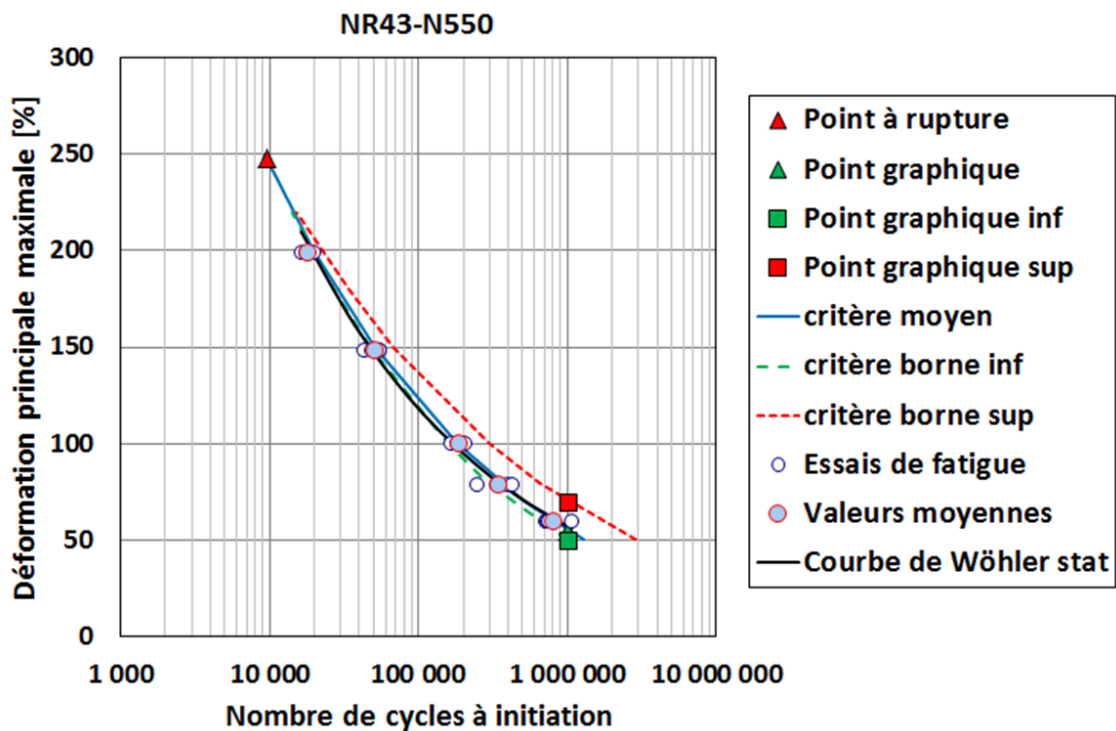


Figure 5.28 – Influence du dépouillement graphique sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550.

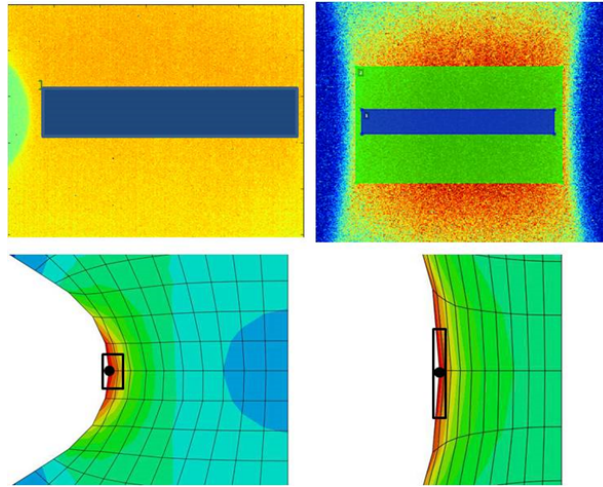


Figure 5.29 – Représentation des zones d'analyse.

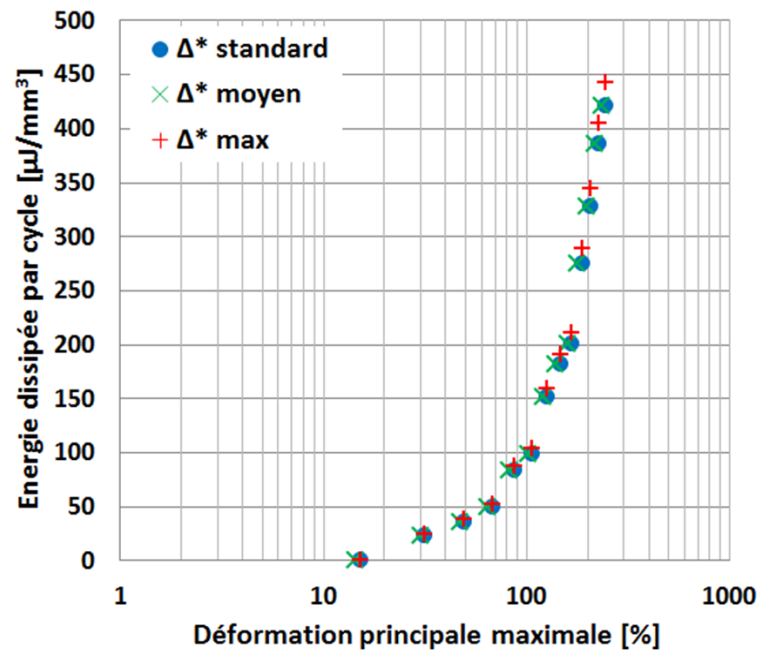


Figure 5.30 – Influence de la zone d'étude sur la courbe d'auto-échauffement.

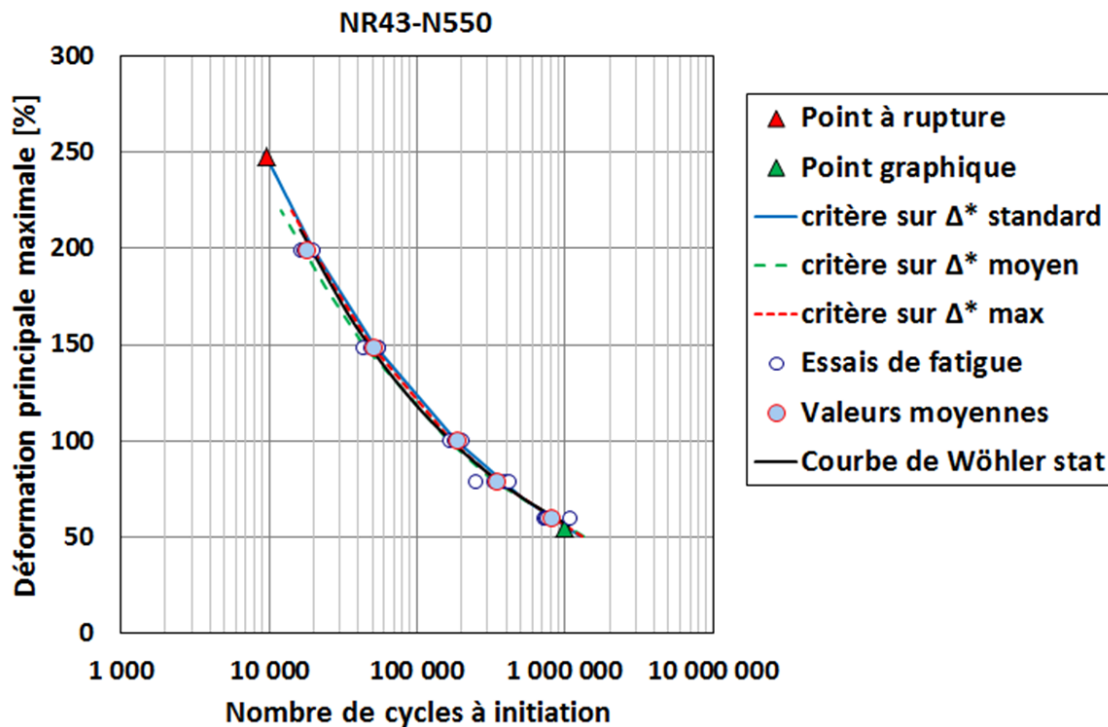


Figure 5.31 – Influence de la zone d'étude sur les prédictions du critère énergétique pour le NR43-N550.

- le protocole d'auto-échauffement permettant de relier l'énergie dissipée à la déformation est répétable malgré les très faibles variations de température mesurées ;
- le nombre de cycles à rupture obtenu pour le dernier palier varie assez peu car pour les hauts niveaux de déformation la dispersion des résultats de fatigue est plus faible ;
- l'influence de la fréquence (dans la gamme de fréquence étudiée) sur la courbe d'énergie dissipée est négligeable ;
- la relation mathématique choisie pour relier l'énergie dissipée à la déformation a une influence négligeable sur les prédictions du critère énergétique ;
- l'influence de la zone d'étude sur la courbe d'énergie dissipée est négligeable, ainsi que sur les prédictions du critère ;
- l'évaluation graphique de l'énergie dissipée correspondant à une durée de vie d'un million de cycles peut avoir une influence non négligeable sur les prédictions du critère, bien que la différence reste inférieure à une demi-décade. En effet, c'est le point le plus délicat du critère car il n'a pas (encore) de sens physique établi et la durée de vie limitée à un million de cycles est choisie arbitrairement. Toutefois ce dépouillement à seuil permet d'avoir une évaluation très rapide de la courbe de

Wöhler.

Cette étude permet de valider la robustesse de l'approche et du critère énergétique proposé. Nous souhaitons désormais tester son application à différentes formulations.

## 5.4 Application à différentes formulations

Dans cette partie, nous présentons l'application du critère énergétique à l'ensemble des matériaux étudiés dans le but de valider le critère proposé sur une large gamme de matériaux. Dans un premier temps nous faisons varier le taux de noir de carbone sur des matériaux à matrices NR (NR0, NR20-N550, NR43-N550, NR58-N550), et sur des matériaux à matrices SBR (SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550, SBR58-N550). Puis nous faisons varier le type de noir de carbone sur des matériaux à matrices NR (NR43-N550, NR50-N772, NR43-N375, NR43-N326, NR43-N220).

### 5.4.1 Matrice NR : variation du taux de noir de carbone

Dans cette section, le critère énergétique proposé est appliqué aux matériaux NR0, NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550. Les matériaux NR0 et NR20-N550 dissipant peu, le protocole d'auto-échauffement est réalisé à 5Hz, et le dernier palier est ensuite mené à rupture à 2Hz. La Figure 5.32 représente les courbes d'énergie dissipée obtenues pour les quatre matériaux. Nous remarquons que, comme pour les propriétés à rupture, l'énergie dissipée augmente quand le taux de charge augmente en passant par un maximum, puisque la courbe d'énergie dissipée du NR58-N550 est en dessous de celle du NR43-N550.

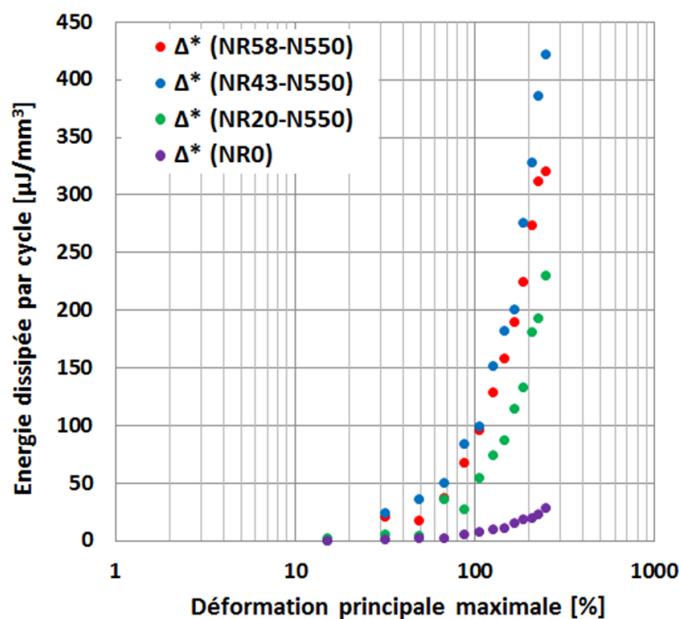


Figure 5.32 – Courbes d'auto-échauffement des NR0, NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550.

La Figure 5.33 montre l'application du critère pour le NR0 et la Figure 5.34 celle pour les trois matériaux chargés. Enfin, la Figure 5.35 compare les nombres de cycles obtenus par les essais de fatigue classiques et ceux prédits par le critère. Nous

constatons que les prédictions du critère sont très bonnes pour les quatre matériaux étudiés, mettant en évidence les capacités de l'approche et du critère à rendre compte de la variation du taux de noir de carbone (de type N550 ici) dans une matrice NR.

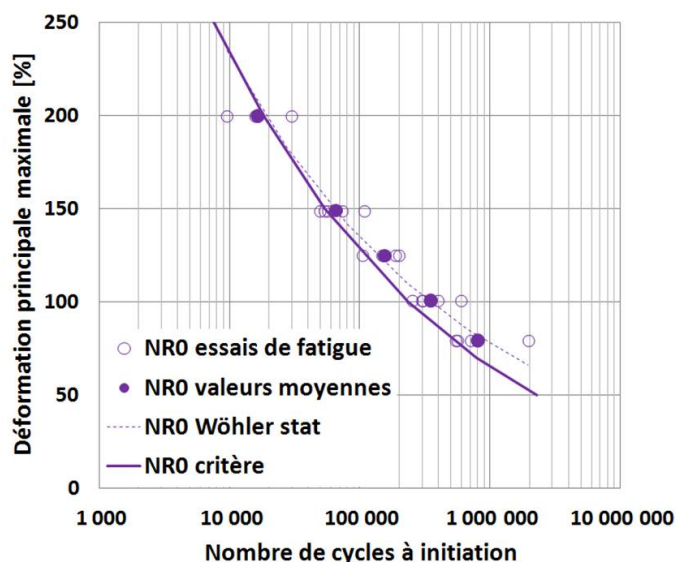


Figure 5.33 – Prédications du critère énergétique pour le NR0.

### 5.4.2 Matrice SBR : variation du taux de noir de carbone

Dans cette section, le critère énergétique proposé est appliqué aux matériaux SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550 et SBR58-N550. L'essai d'auto-échauffement du SBR0 est réalisé à 5Hz et uniquement jusqu'à 8mm d'amplitude de déplacement (ce qui correspond à 147% de déformation principale maximale), puis ce palier est mené à rupture à 2Hz. Aux niveaux de déformation plus élevés, l'éprouvette casse en quelques cycles. La Figure 5.36 représente les courbes d'énergie dissipée obtenues pour les quatre matériaux. Nous remarquons que, comme pour les matériaux à matrice NR, l'énergie dissipée augmente quand le taux de charge augmente en passant par un maximum, puisque la courbe d'énergie dissipée du SBR58-N550 est en dessous de celle du SBR43-N550.

La Figure 5.37 montre l'application du critère pour les quatre matériaux. Les courbes de Wöhler déterministes prédites par le critère sont correctes malgré la très forte dispersion des résultats de fatigue sur ces matériaux. Enfin, la Figure 5.38 compare les nombres de cycles obtenus par les essais de fatigue classique et ceux prédits par le critère. On constate que les prédictions du critère sont correctes pour les quatre matériaux étudiés, mettant en évidence les capacités de l'approche et du critère à rendre compte de la variation du taux de noir de carbone (de type N550 ici) dans une matrice SBR.

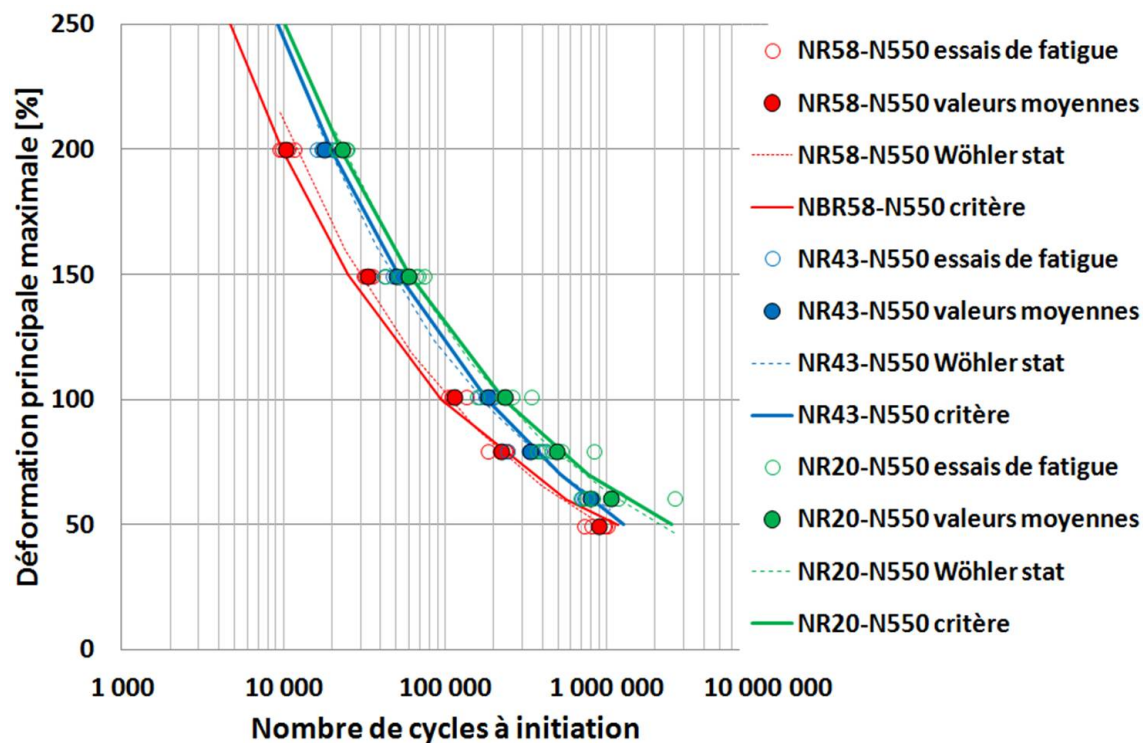


Figure 5.34 – Prédications du critère énergétique pour les NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550.

### 5.4.3 Matrice NR : variation du type de noir de carbone

Dans cette section, le critère énergétique proposé est appliqué aux matériaux NR50-N772, NR43-N550, NR43-N375, NR43-N326 et NR43-N220. Tous les essais d'auto-échauffement sont réalisés à 2Hz. La Figure 5.39 représente les courbes d'énergie dissipée obtenues pour les cinq matériaux. On constate que plus le noir est renforçant (N220 > N375 > N326 > N550 > N772), plus l'énergie dissipée est élevée, à niveau de déformation égal. Ce résultat était attendu puisque le pouvoir renforçant d'un noir de carbone est directement lié à sa surface spécifique. Les matériaux NR43-N375 et NR43-N220 ne se classent pas "bien", peut être parce que la structure du N375 est plus élevée que celle du N220.

La Figure 5.40 montre l'application du critère pour les matériaux NR43-N550, NR50-N772 et NR43-N326. On remarque que malgré la très faible différence de comportement en fatigue de ces trois matériaux, le critère permet de prédire correctement les courbes de Wöhler associées et de rendre compte de cette différence de tenue surtout aux bas niveaux de déformation.

La Figure 5.41 montre l'application du critère pour les matériaux NR43-N375

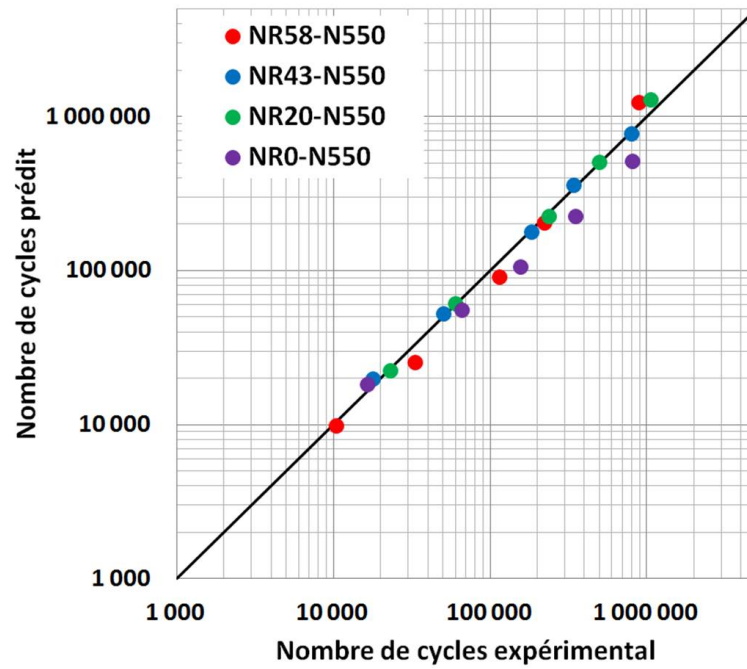


Figure 5.35 – Comparaisons des nombres de cycles prédits et obtenus expérimentalement pour les NR0, NR20-N550, NR43-N550 et NR58-N550.

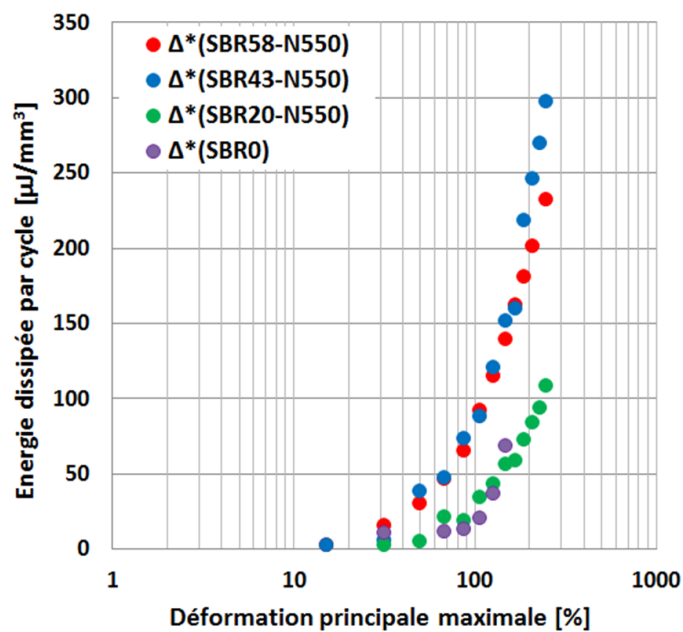


Figure 5.36 – Courbes d'auto-échauffement des SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550 et SBR58-N550.



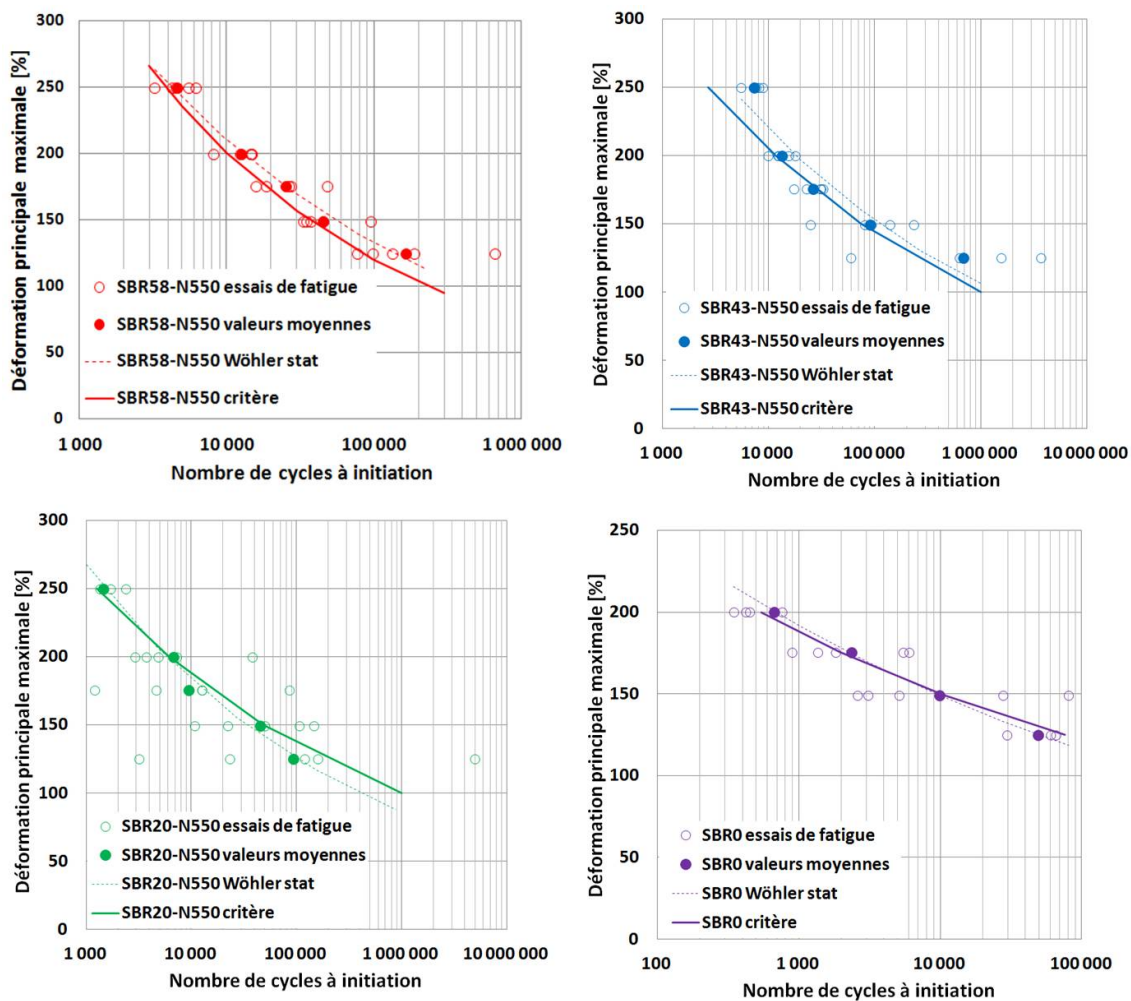


Figure 5.37 – Prédications du critère énergétique pour les SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550 et SBR58-N550.

et NR43-N220. On constate que le critère sous-estime la durée de vie. Ceci est dû au couple  $(\Delta_{10^6}^*, 10^6)$  déterminé graphiquement, et plus précisément à une sous-estimation de l'énergie dissipée correspondant à une durée de vie d'un million de cycle. En effet, ces matériaux dissipent plus que les autres donc l'intersection avec l'axe des abscisses de la droite correspondant au deuxième régime se fait à un niveau bien inférieur à celui associé au changement de régime, (Figure 5.42). Le point noir correspond à l'évaluation graphique standard, le point rouge correspond à la déformation associée au changement de régime. En choisissant cette déformation, on constate que les prédictions du critère sont meilleures (Figure 5.43).

La Figure 5.44 compare les nombres de cycles obtenus par les essais de fatigue classique et ceux prédits par le critère, (tous obtenus avec le dépouillement standard). Nous constatons que les prédictions du critère sont très correctes pour les matériaux

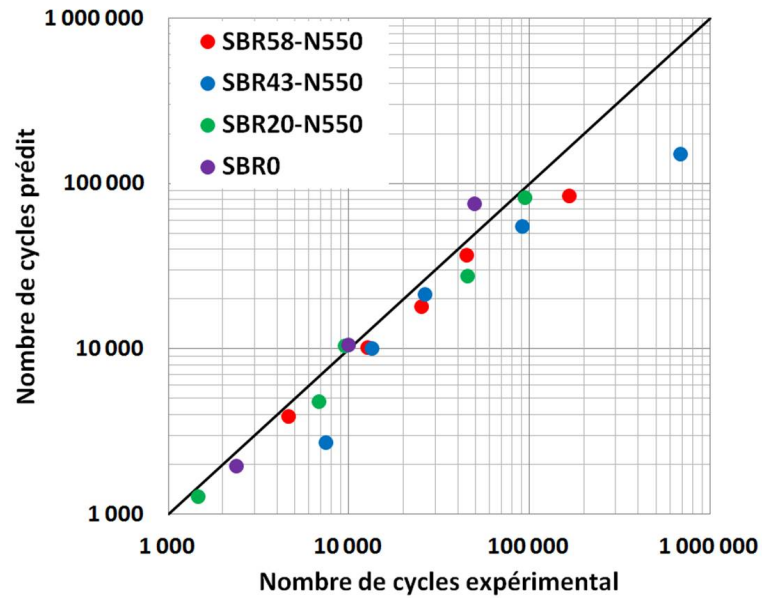


Figure 5.38 – Comparaisons des nombres de cycles prédits et obtenus expérimentalement pour les SBR0, SBR20-N550, SBR43-N550 et SBR58-N550.

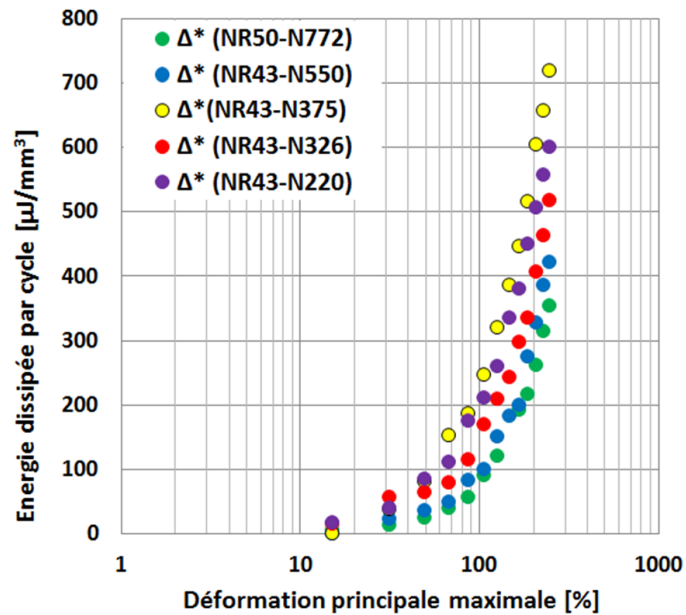


Figure 5.39 – Courbes d'auto-échauffement des NR50-N772, NR43-N550, NR43-N375, NR43-N326 et NR43-N220.

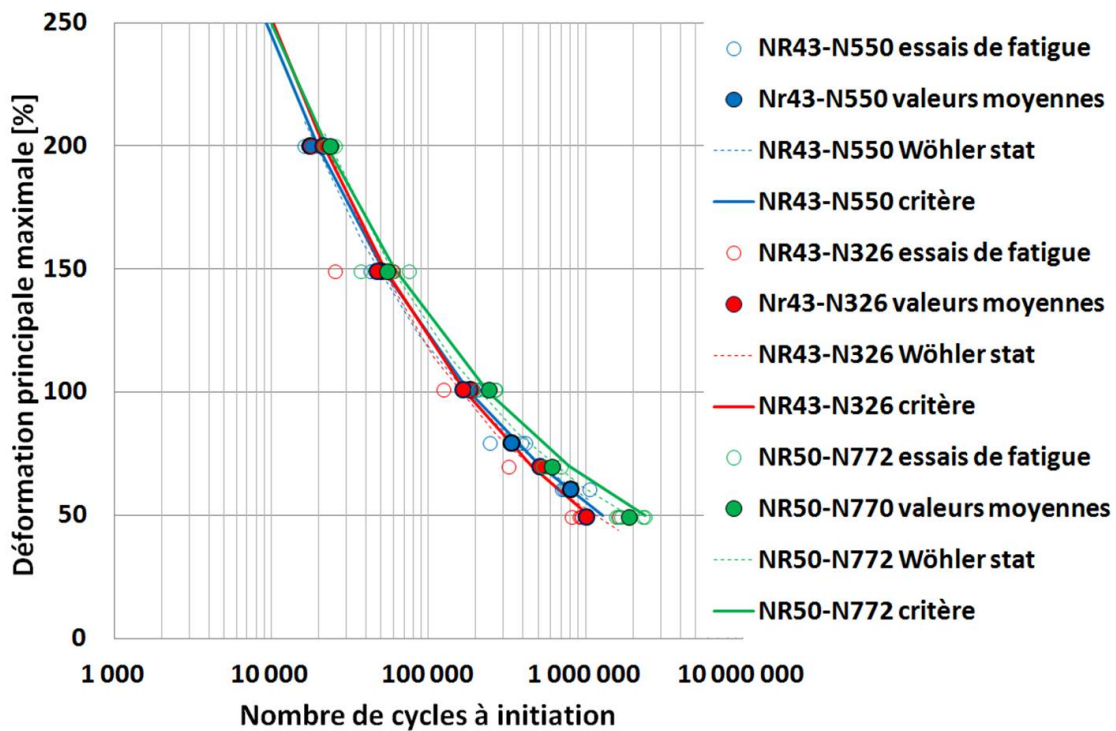


Figure 5.40 – Prédications du critère énergétique pour les NR50-N772, NR43-N550 et NR43-N326.

NR43-N550, NR50-N772 et NR43-N326, moins pour les matériaux NR43-N375 et NR43-N220 mais elles restent toutefois conservatives.

Bilan :

Le critère énergétique proposé permettant de reconstruire la courbe de Wöhler déterministe avec une seule éprouvette, en une demi-journée d'essai, et uniquement à partir de mesures thermiques, a été validé sur une large gamme de matériaux. Cependant ses limites ont été montrées dans le cas de matériaux fortement dissipatifs. De plus, ce critère ne permet pas, actuellement, d'estimer la dispersion des résultats de fatigue.

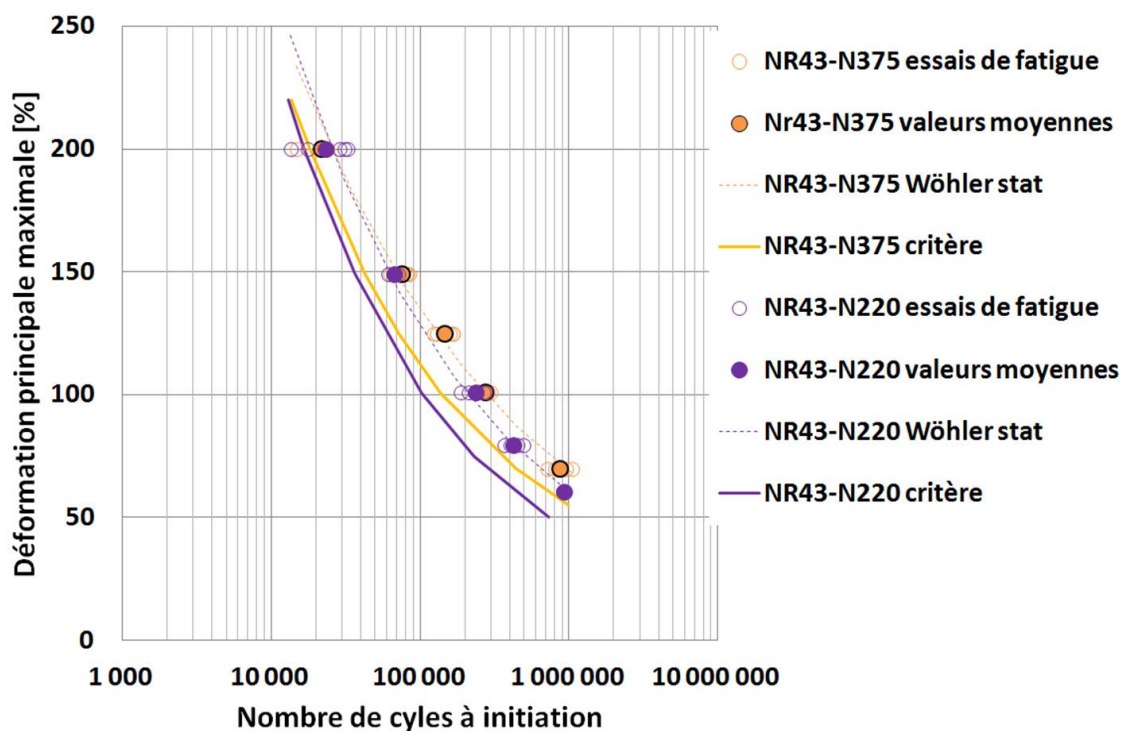


Figure 5.41 – Prédications du critère énergétique pour les NR43-N375 et NR43-N220.

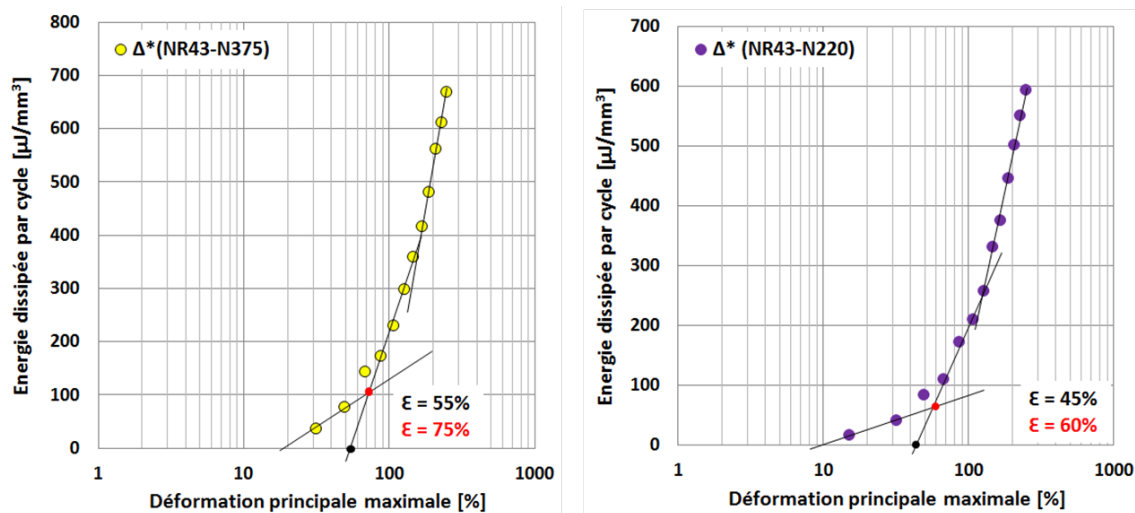


Figure 5.42 – Modification du dépouillement graphique pour les NR43-N375 et NR43-N220.

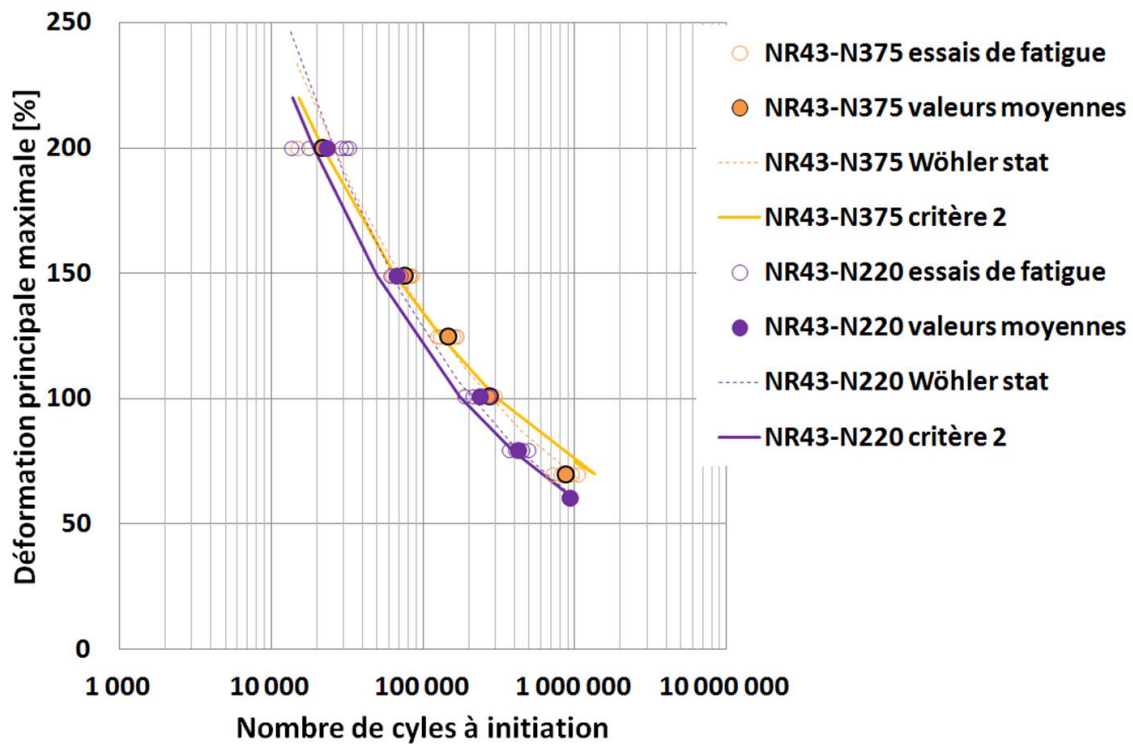


Figure 5.43 – Prédications du critère énergétique "modifié" pour les NR43-N375 et NR43-N220.

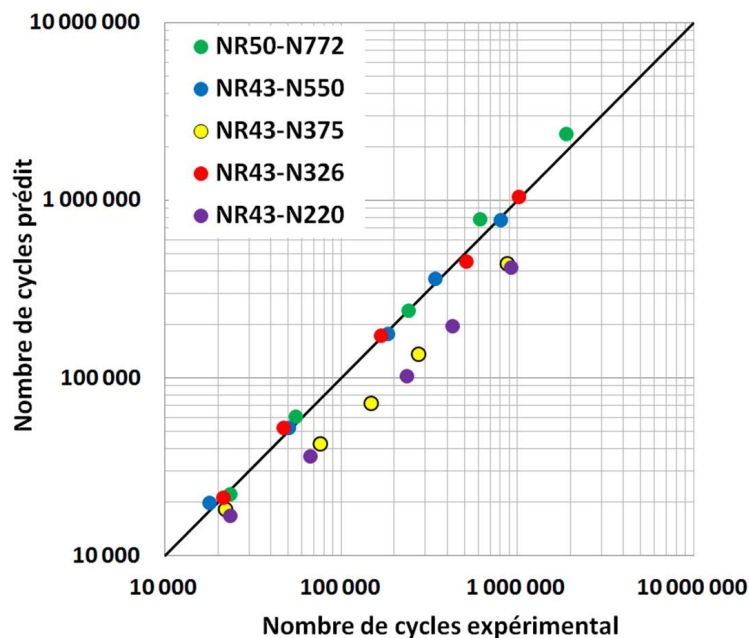


Figure 5.44 – Comparaisons des nombres de cycles prédits et obtenus expérimentalement pour les NR50-N772, NR43-N550, NR43-N375, NR43-N326 et NR43-N220.

## 5.5 Conclusion

Dans cette section nous proposons une synthèse sur le critère énergétique mis en place en commençant par un bilan puis en comparant les différents matériaux d'un point de vue énergétique pour évaluer l'apport d'un critère énergétique. Nous illustrons ensuite une démarche possible de dimensionnement en fatigue intégrant les apports des essais d'auto-échauffement. Enfin, nous suggérons plusieurs perspectives à cette étude.

### 5.5.1 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons, dans un premier temps, mis en place un critère énergétique à deux paramètres basé sur la courbe d'auto-échauffement en énergie. Ce critère permet de prédire la courbe de Wöhler avec une seule éprouvette, en une demi-journée d'essai et uniquement à partir de mesures thermiques. L'approche a été validée sur une large gamme de matériaux comprenant des NR et des SBR à différents taux de noir de carbone et des NR à différents types de noir de carbone. Une étude de sensibilité à différents paramètres a été menée et valide la robustesse de l'approche et du critère énergétique proposés. Les points forts résident donc dans la rapidité et la robustesse de mise en œuvre pour une large gamme de matériaux. Nous avons pu cependant mettre en évidence les limites de l'approche dans le cas de matériaux fortement dissipatifs. Les points faibles sont l'évaluation graphique associée au dépouillement à seuil qui peut avoir une influence non négligeable sur les prédictions du critère et la définition des régimes qui n'ont pas de sens physique établi. En dehors d'une application à d'autres matériaux (coupages notamment), c'est le point sur lequel les premières perspectives de l'étude se focalisent.

Remarque : nous pouvons tracer les propriétés en fatigue dans un repère "Energie dissipée par cycle - Nombre de cycles" pour les différents matériaux étudiés, et les comparer aux courbes d'auto-échauffement énergétiques obtenues précédemment (Figure 5.45). Les courbes de fatigue énergétiques sont obtenues à partir des courbes de Wöhler en associant à la déformation principale maximale l'énergie dissipée par cycle évaluée grâce à l'essai d'auto-échauffement. Nous constatons que, contrairement aux thermoplastiques étudiés par Jégou (2012), il n'y a pas d'unification des courbes. Nous pouvons également remarquer que le classement des courbes d'auto-échauffement en énergie se retrouve sur les courbes de fatigue en énergie. Cette observation est toutefois à nuancer, en effet nous comparons ici des matériaux ayant des pentes comparables.

### 5.5.2 Illustration d'une démarche possible de dimensionnement

Les essais d'auto-échauffement peuvent être intégrés à une démarche de dimensionnement en fatigue d'une pièce industrielle illustrée en Figure 5.46. Cette démarche



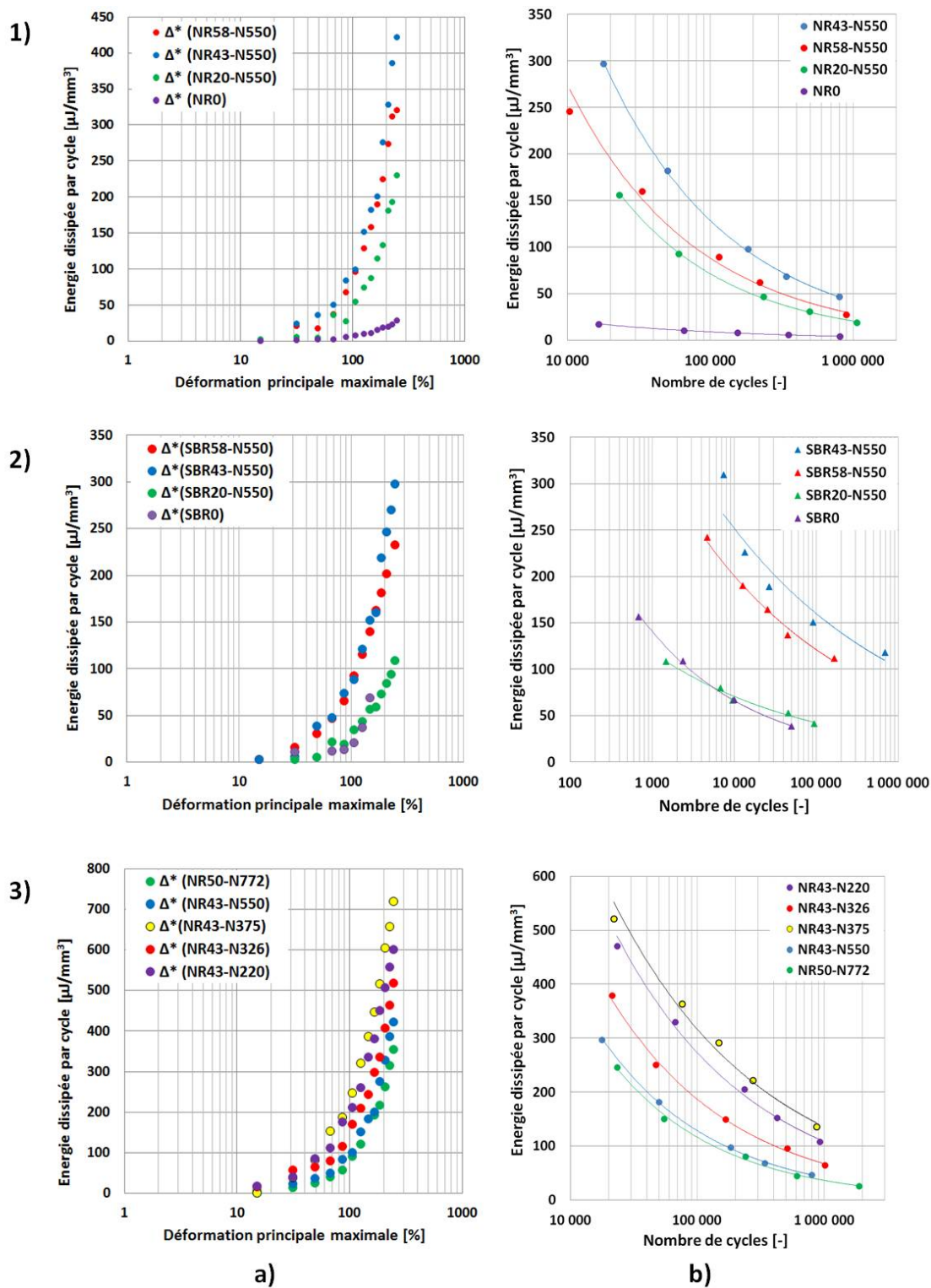


Figure 5.45 – a) Courbes d’auto-échauffement énergétiques et b) courbes de fatigue énergétiques pour les différents matériaux étudiés, 1) matrice NR à différents taux de charge, 2) matrice SBR à différents taux de charge, 3) matrice NR à différents types de charge.

comprend une caractérisation sur éprouvette AE2 (cadre tirets bleus) et une application sur pièce (cadre tirets-points rouges). L'objectif ici est de prédire les champs de durée de vie permettant de localiser les zones critiques d'une pièce industrielle. Les données d'entrée du problème (cadre vert) sont donc la géométrie de la pièce, le matériau et sa loi de comportement hyperélastique ainsi que les conditions de chargement mécanique et éventuellement d'environnement. Celles-ci permettent de générer un calcul hyperélastique (étape 0). La première étape est d'obtenir les champs d'énergie dissipée. Pour cela, nous réalisons un essai d'auto-échauffement sur éprouvette AE2. Ce dernier nous donne les champs de température qui nous permettent, par une analyse inverse, d'identifier les paramètres  $\kappa$  et  $\gamma$  du modèle de Le Chenadec *et al.* (2009) et donc de calculer les champs d'énergie dissipée pour la pièce. D'autre part, l'essai d'auto-échauffement nous donne la courbe d'auto-échauffement énergétique nous permettant d'identifier le critère énergétique de durée de vie. En appliquant ce critère aux champs d'énergie dissipée précédemment calculés, nous obtenons les champs de durée de vie. Ces derniers nous permettent alors de localiser les zones critiques de la pièce industrielle.

### 5.5.3 Perspectives

L'étude de sensibilité a montré que le dépouillement graphique à seuil est le point le plus critique. En effet, il peut dépendre de l'observateur et avoir une influence non négligeable sur les prédictions du critère. Nous suggérons plusieurs perspectives permettant de dépasser l'approche à seuil, motivées par les raisons suivantes :

- contrairement aux matériaux métalliques, les courbes de Wöhler des élastomères ne montrent pas de limite d'endurance, le dépouillement à seuil est donc une hypothèse forte dont il faut pouvoir s'abstraire ;
- l'approche à seuil nécessite une évaluation graphique qui, même si elle est le plus souvent valable comme illustré au point 5.4, peut dépendre de l'observateur et influencer les prédictions du critère énergétique ;
- les limites de l'approche à seuil ont été mises en évidence dans le cas de matériaux fortement dissipatifs ;
- l'approche à seuil se base sur l'identification des régimes de la courbe d'auto-échauffement énergétique, or ses régimes n'ont pas de sens physique établi.

#### 5.5.3.1 Tentative d'unification des courbes de fatigue

Un premier point que nous pouvons examiner est la possible unification des courbes en énergie dissipée. Pour cela, nous proposons de faire le ratio entre l'énergie dissipée et l'énergie dissipée correspondant à une durée de vie d'un million de cycles. L'hypothèse sous-jacente est que cette énergie dissipée est essentiellement visco-élastique sans phénomènes d'endommagement. La Figure 5.47 représente les courbes obtenues pour, a) les NR à différents taux de charges, b) les SBR à différents taux de charges, c) les NR à différents types de charge et d) la superposition de l'ensemble des



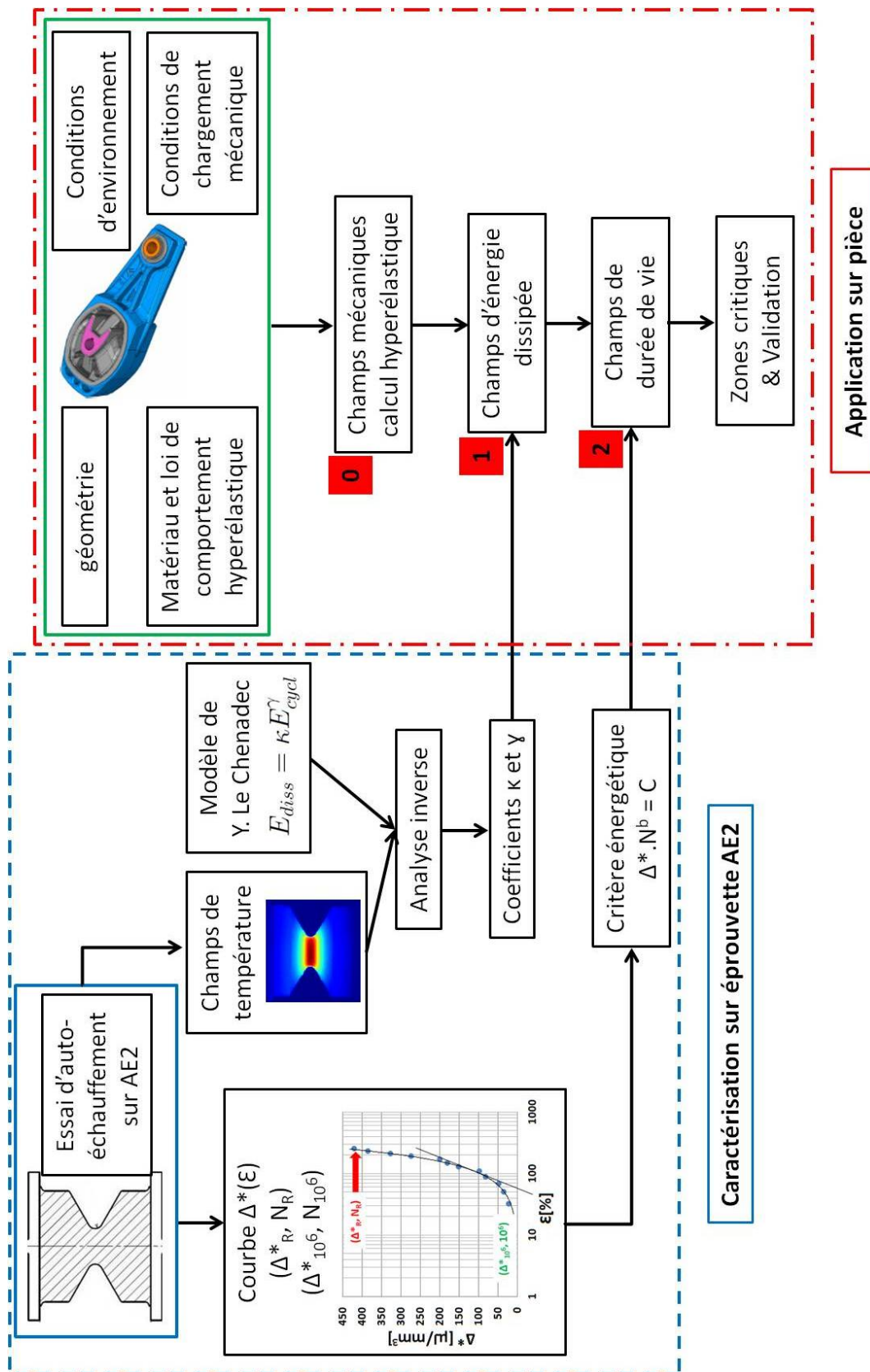


Figure 5.46 – Illustration de l'utilisation de l'essai d'auto-échauffement pour une démarche de dimensionnement en fatigue d'une pièce industrielle.

matériaux. Les résultats semblent se regrouper sur une courbe maîtresse et dégager deux faisceaux, l'un correspondant aux matériaux à base de matrice NR (courbe ligne pleine) et l'autre correspondant aux matériaux à base de matrice SBR (courbe pointillée). En réalisant la même opération mais avec la déformation principale maximale (c'est-à-dire que l'on considère le ratio entre la déformation principale maximale et celle correspondant à une durée de vie d'un million de cycles), les courbes semblent également s'unifier et mettre en évidence deux faisceaux distincts en fonction de la matrice (Figure 5.48). Sur ce point, l'approche en énergie dissipée ne permet pas de "faire mieux" qu'une approche en déformation.

Ce point est à approfondir, notamment en développant un modèle dissipatif permettant de dissocier les processus dissipatifs liés à la fatigue ou en enrichissant les données énergétiques par des données associées à la population de défauts.

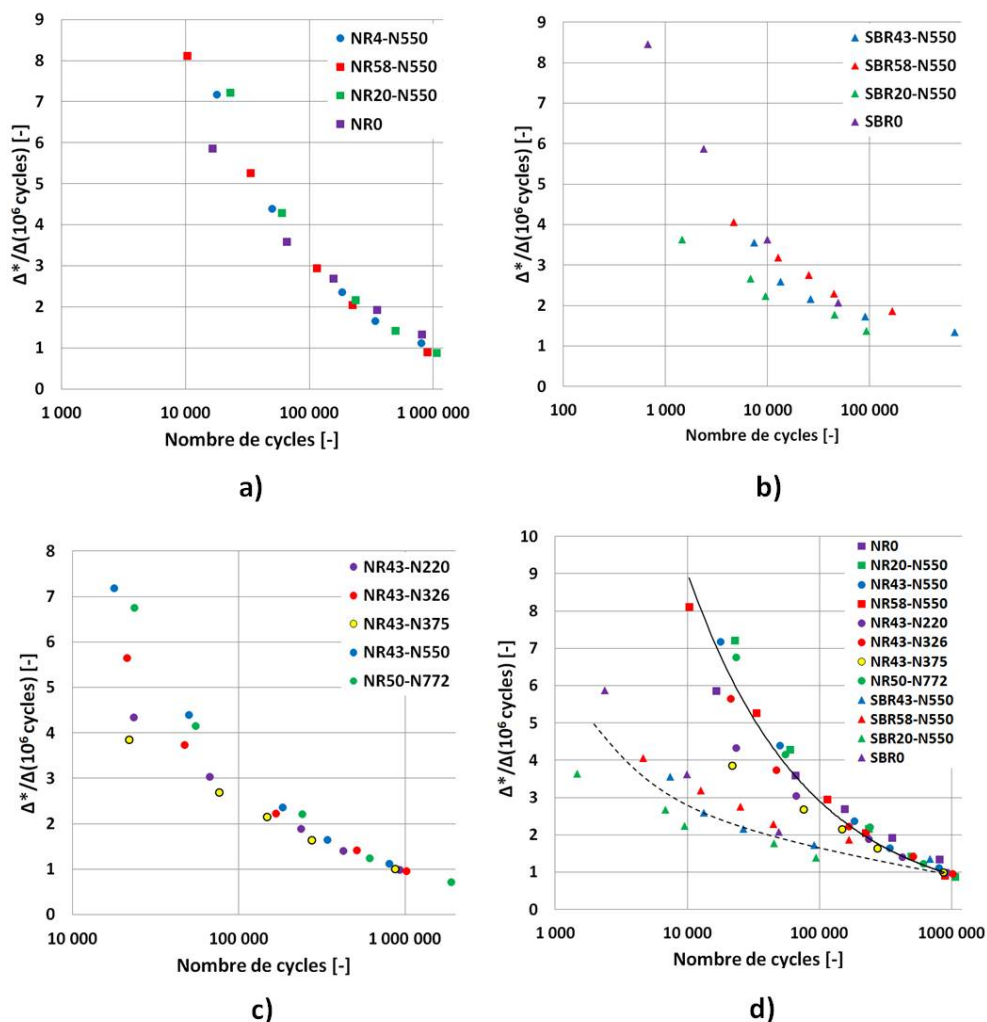


Figure 5.47 – Courbes de fatigue en ratio d'énergie dissipée par cycle.

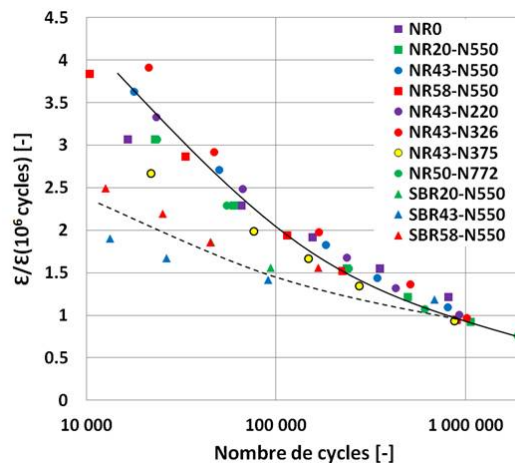


Figure 5.48 – Courbes de fatigue en ratio de déformation principale maximale.

### 5.5.3.2 Développer un modèle physique dissipatif

Les courbes d'auto-échauffement énergétiques semblent mettre en évidence plusieurs régimes. Ces régimes n'ont, pour le moment, pas de sens physique établi. Une perspective serait donc le développer un modèle micromécanique dissipatif permettant de séparer les phénomènes dissipatifs, à savoir la part purement viscoélastique et la part liée à l'endommagement par fatigue.

Ce type de modèle est en cours de développement au LIMATB et peut être alimenté par les mesures énergétiques à l'échelle de la microstructure présentées au Chapitre 4.

### 5.5.3.3 Combiner les courbes d'auto-échauffement énergétiques et les données d'endommagement à l'échelle microscopique

L'idée ici est de combiner les courbes d'auto-échauffement en énergie et les données d'endommagement à l'échelle microscopique issues du Chapitre 3 pour s'abstraire du dépouillement à seuil et alimenter un critère de fatigue permettant de prédire la courbe de Wöhler en reprenant l'approche proposée par Le Saux *et al.* (2010b) sur le CR (décrite dans la partie 5.1).

Rappelons que cette approche se base sur l'hypothèse que, quelles que soient les conditions de chargement mécanique, il existe une énergie dissipée critique associée aux mécanismes d'endommagement par fatigue, notée  $E_D$ , pouvant être considérée comme une propriété intrinsèque du matériau. Elle se définit comme étant le cumul de l'énergie dissipée par cycle par les mécanismes de fatigue  $E_{diss,f}$ , jusqu'à l'amorçage

d'une fissure de fatigue au cycle  $N_i$ . Elle s'écrit :

$$E_D = \int_0^{N_i} E_{diss,f}(\varepsilon, N) dN \quad (5.4)$$

L'énergie dissipée par cycle par les mécanismes de fatigue ne pouvant être évaluée directement l'idée est de la relier à l'énergie totale dissipée par cycle ( $\Delta^*$ ) et à la densité surfacique de défauts ( $\omega_d$ ) telle que :

$$E_{diss,f} = \Delta^*(\varepsilon) \cdot \omega_d(\varepsilon, N) \quad (5.5)$$

L'équation B.1 devient :

$$E_D = \int_0^{N_i} \Delta^*(\varepsilon) \cdot \omega_d(\varepsilon, N) dN \quad (5.6)$$

soit

$$E_D = \Delta^*(\varepsilon) \int_0^{N_i} \omega_d(\varepsilon, N) dN = Constante \quad (5.7)$$

La loi d'évolution  $\Delta^*(\varepsilon)$  est connue grâce à la courbe d'auto-échauffement en énergie. Il faut alors définir la loi d'évolution de la population de défauts  $\omega_d(\varepsilon, N)$ . Pour cela, nous pourrions utiliser les données issues du Chapitre 3. Avec cette approche tirant partie des informations sur l'endommagement, le critère énergétique permettant de prédire la courbe d'endurance ne nécessiterait qu'un seul paramètre. Même si nous perdrons l'aspect rapide du premier critère, cela permettrait de s'abstraire du dépouillement à seuil graphique. C'est la donc première perspective que nous développerions.

*NB : Cette approche a finalement été développée et présentée lors de la soutenance. Les résultats sont présentés en Annexe B.*





---

# Conclusion

Ce travail de thèse fait partie du projet ANR PROFEM, *PROcess influence on Fatigue Elastomeric Materials*, pour des applications antivibratoires automobiles. Le projet regroupe cinq partenaires, l'ENSTA Bretagne, TrelleborgVibracoustic, l'Ecole Centrale de Nantes, le LRCCP et l'UBS. Dans un contexte de réduction des coûts et des durées de développement, ainsi que de restriction sur l'usage de certains produits, il est essentiel de disposer d'une démarche d'évaluation rapide et robuste de la tenue en fatigue des élastomères, permettant de décrire les influences des très nombreux paramètres impliqués. Dans cette étude nous abordons en particulier l'influence d'une étape du procédé de fabrication, la formulation.

Afin de répondre aux problématique industrielles de dimensionnement en fatigue des pièces en élastomères, l'objectif de ce travail était double :

- 1) comprendre l'influence de la formulation sur les propriétés en fatigue, tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique ;
- 2) mettre en place une méthode de caractérisation rapide des propriétés en fatigue capable de rendre compte de l'influence de la formulation.

La Figure 5.49 reprend les données d'entrée de l'étude ainsi que les axes de recherche développés.

Pour cela, douze matériaux ont été choisis de sorte que leur formulation soit "simplifiée" mais représentative des formulations industrielles. L'influence de la gomme, du taux et du type de noir de carbone a été étudiée. De plus, les procédures de mélangeage et de cuisson ont été optimisées vis-à-vis de certaines propriétés industrielles standard pour pouvoir limiter les effets du procédé. Ces étapes ont été réalisées en amont de cette thèse par les différents partenaires. D'autre part, des précautions de stockage des éprouvettes nous ont permis de négliger les effets de l'environnement et les conditions de chargement mécanique étaient limitées à des sollicitations en

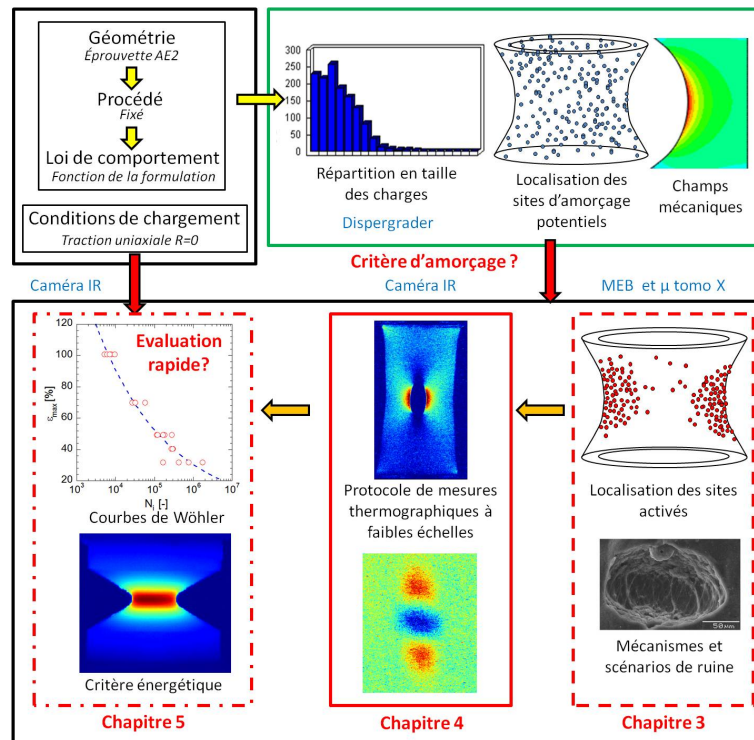


Figure 5.49 – Schéma des données d'entrée et des axes de recherches développés.

traction uniaxiale à rapport de charge nul.

Pour répondre au premier objectif de compréhension, nous avons mis en place (au Chapitre 3) une vaste campagne expérimentale visant à caractériser l'endommagement par fatigue en fonction de la formulation, du niveau de déformation et du nombre de cycles. Nous avons réalisé, pour plusieurs matériaux, des essais de fatigue interrompus pour différents niveaux de déformation et pourcentages de durée de vie permettant une analyse statistique de la population de défauts. Cette analyse a permis de définir les scénarios d'endommagement et de mettre en évidence leur dépendance principalement à la gomme (NR ou SBR). En effet, le scénario de ruine des SBR est de type *mono-amorçage* avec propagation rapide alors que celui des NR est de type *multi-amorçage* avec propagation lente. Nous avons montré l'existence de deux types de sites d'amorçage, les accidents géométriques et les inclusions. Puis la description fine des sites inclusionnaires a fait ressortir deux principales populations de défauts : les cavités s'amorçant sur des agglomérats de noir de carbone, qui se propagent et mènent à des fissures critiques, et les cavités s'amorçant sur des inclusions d'oxyde de zinc qui, dans la grande majorité des cas, ne donnent pas lieu à la propagation d'une fissure de fatigue. Grâce à l'observation des images MEB de ces défauts, nous avons pu décrire finement les étapes des mécanismes d'amorçage associés à ces deux types d'inclusions.

---

Les observations du Chapitre 3 ont permis d'avoir une bonne description géométrique et statistique des sites d'amorçage. Néanmoins l'accès à des grandeurs mécaniques à cette échelle reste nécessaire pour comprendre ce qui pilote l'amorçage. Nous avons alors mis en place un protocole expérimental, que nous avons appelé  $\theta_0$ , permettant d'obtenir directement une estimation des champs d'énergie dissipée à partir des champs de température mesurés (Chapitre 4). Ce protocole a d'abord été développé à l'échelle macroscopique sur des éprouvettes très fines, de type plaque percée. L'approche a été validée en comparant les résultats expérimentaux à ceux obtenus par des simulations numériques utilisant un modèle énergétique. Cette approche, simple à mettre en œuvre, permet d'obtenir des cartographies 2D en travaillant sur les données thermiques brutes et sans postuler la forme du champ de sources. Ce protocole a ensuite été appliqué à une échelle intermédiaire sur des cas modèles, micro trou et point de glue. Le protocole a finalement été appliqué, avec succès, à l'échelle de "grosses" inclusions et des simulations numériques à cette échelle ont permis de valider l'approche d'un point de vue qualitatif et quantitatif. La principale limite de cette approche reste sa restriction aux cas 2D. Le développement de l'approche  $\theta_0$  donne accès à un outil supplémentaire pour la compréhension des mécanismes d'endommagement à l'échelle microscopique et constitue une avancée majeure de cette étude.

Dans le but de répondre à l'objectif de caractérisation rapide des propriétés en fatigue, nous avons proposé un critère énergétique basé sur la courbe d'auto-échauffement en énergie (Chapitre 5). Ce critère à deux paramètres permet de prédire la courbe de Wöhler déterministe avec une seule éprouvette, en une demi-journée d'essais et uniquement à partir de mesures thermiques. Cela représente donc un gain de temps et d'éprouvettes important par rapport à la méthode classique. De plus, le critère a été validé sur une large gamme de matériaux et s'avère capable de rendre compte de l'influence de la gomme (NR et SBR), du taux et du type de noir de carbone. Ses limites ont cependant été montrées dans le cas de matériaux fortement dissipatifs. Elles résident dans l'évaluation graphique associée au dépouillement à seuil et dans la définition des régimes qui n'ont pas de sens physique établi.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses et sont issues de chacun des chapitres et de leur combinaison.

1) Perspectives du Chapitre 3 :

- analyser les accidents géométriques liés au plan de joint pour comprendre le mécanisme d'amorçage sur ce type de site ;
- réaliser des essais de fatigue dans un MEB et des simulations numériques à l'échelle des inclusions permettraient de mieux comprendre les mécanismes d'amorçage, les différents stades et leur transition ;
- vérifier que les scénarios d'endommagement et les mécanismes d'amorçage sont représentatifs de ceux des "vrais" matériaux industriels dont les formulations



contiennent beaucoup plus d'additifs.

### 2) Perspectives du Chapitre 4 :

- descendre encore d'une échelle pour caractériser les mécanismes dissipatifs autour d'inclusions de tailles représentatives ;
- réaliser des simulations éléments finis permettant, dans un premier temps, de valider l'approche sur des cas tests et, dans un deuxième temps, de passer à des cas 3D ;
- alimenter un modèle micromécanique dissipatif.

### 3) Perspectives du Chapitre 5 :

- appliquer le critère énergétique à d'autres matériaux (notamment des formulations industrielles) ;
- tester sa capacité à rendre compte de l'influence du procédé de mise en œuvre (mélangeage, injection et cuisson) ;
- intégrer les essais d'auto-échauffement dans une démarche de diagnostic en fatigue d'une pièce industrielle.

### 4) Perspectives associant les résultats des trois chapitres :

- combiner les informations sur la population de défauts et celles issues de la courbe d'auto-échauffement pour proposer un critère de fatigue à un seul paramètre, sans dépouillement à seuil et avec un sens physique plus fort ;
- alimenter un modèle micromécanique grâce aux mesures de champs d'énergie dissipée à l'échelle des inclusions afin de faire la transition entre les propriétés en fatigue microscopiques et macroscopiques et permettre en particulier de mieux comprendre la courbe d'auto-échauffement ;
- proposer un critère énergétique commun pour l'amorçage et la propagation permettant d'unifier les sites inclusionnaires et ceux liés aux accidents géométriques ;
- utiliser le modèle micromécanique dissipatif et un critère énergétique pour tenter de comprendre ce qui pilote les trois mécanismes d'amorçage (décohésion, cavitation et rupture d'inclusion), en particulier les concepts de "grandeur critique locale" et/ou de "cumul d'énergie".

## Modèle énergétique

*Dans cette annexe nous présentons le modèle énergétique développé par Le Chenadec et al. (2009) permettant de modéliser l'auto-échauffement et de prédire les champs de température au cours d'une sollicitation cyclique. Nous détaillons ensuite la méthode d'identification des paramètres utilisée par Le Saux (2010) sur une éprouvette AE2. Enfin nous expliquons comment calculer l'énergie dissipée par l'intermédiaire de l'énergie cyclique, une fois les paramètres du modèle identifiés.*

### A.1 Présentation du modèle énergétique de Le Chenadec et al. (2009)

L'objectif du modèle énergétique est d'évaluer l'aire de la boucle d'hystérèse pour un chargement cyclique (en régime stabilisé). Pour cela, deux façons sont possibles : soit une modélisation explicite des phénomènes dissipatifs grâce à un modèle à hystérésis, soit une modélisation "simplifiée" qui consiste à calculer une énergie dissipée sur la base d'un comportement hyperélastique. La première approche est complexe à mettre en place, c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le modèle développé par Le Chenadec *et al.* (2009). C'est un modèle phénoménologique simple qui permet de calculer l'énergie dissipée à partir d'une grandeur intermédiaire,  $E_{cycl}$  selon la relation :

$$E_{diss} = \kappa E_{cycl}^\gamma \quad (\text{A.1})$$

où  $E_{cycl}$  représente l'énergie cyclique, c'est-à-dire l'énergie élastique de déformation nécessaire au système pour se déformer au delà de sa déformation minimale imposée au cours du cycle (Figure A.1). Elle est définie par :

$$E_{cycl} = \int_{E_{min}^{(0)}}^{E_{max}^{(0)}} (T^{(0)} - T_{min}^{(0)}) : dE^{(0)} \quad (\text{A.2})$$

où  $E^{(0)} = \ln U$  et  $T^{(0)} = JR^t \sigma R$  sont les tenseurs de Hill d'ordre 0. Les paramètres  $\kappa$  et  $\gamma$  sont deux constantes qui dépendent du matériau.

La mise en œuvre du modèle appliquée aux éprouvettes AE2 (réalisée par Vincent Le Saux) est représentée sur le schéma de la Figure A.1 et les calculs sont réalisés en axisymétrique afin de réduire les temps de calcul. Nous utilisons la même méthode que Le Saux (2010).

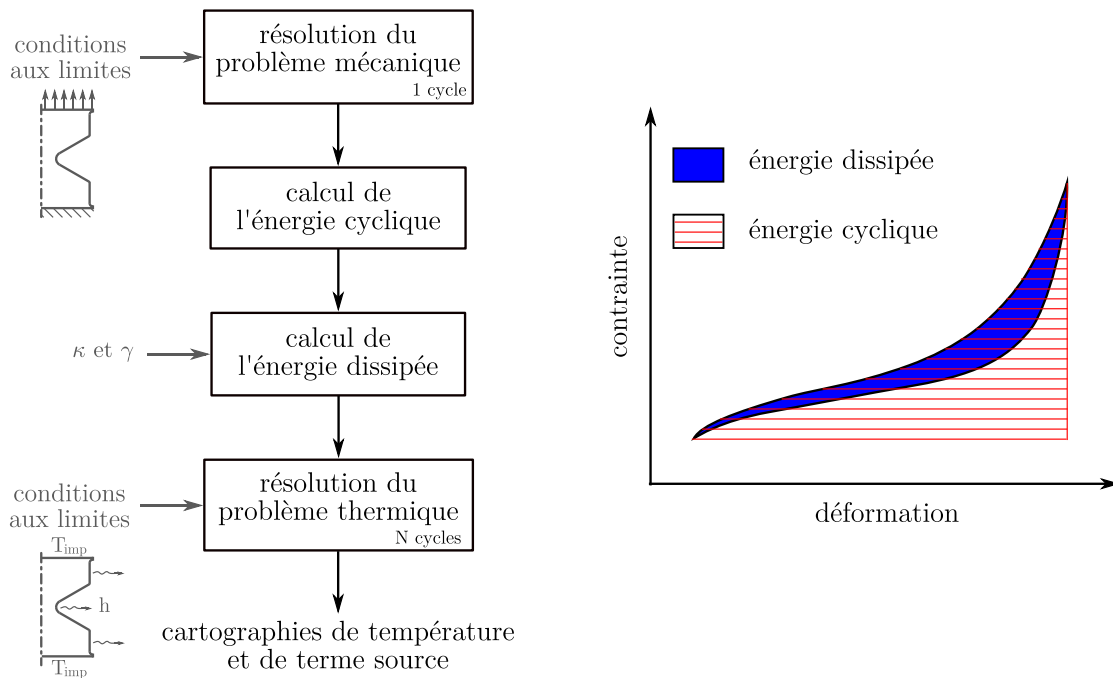


Figure A.1 – Démarche de résolution thermique.

Dans un premier temps, un calcul mécanique est réalisé, avec Abaqus, sur un cycle défini par les déplacements minimal  $d_{min}$  et maximal  $d_{max}$  que l'on applique sur la partie supérieure de l'éprouvette. La partie inférieure est encastree. Un programme Python permet ensuite de calculer l'énergie cyclique (par les grandeurs  $F$  et  $\sigma$ ) puis l'énergie dissipée (grâce aux paramètres  $\kappa$  et  $\gamma$ ). Cette dernière est utilisée comme terme source dans le calcul thermique. Les conditions aux limites thermiques sont représentées schématiquement sur la Figure A.1. Elles consistent en un échange convectif défini par le coefficient de convection  $h$  sur le bord libre de l'éprouvette et en des valeurs de températures imposées aux mors inférieur et supérieur correspondant aux données expérimentales. Ces dernières permettent de tenir compte d'un éventuel échauffement de la machine.

## A.2 Identification des paramètres

Les paramètres à identifier sont le coefficient de convection  $h$  et les constantes du modèle  $\kappa$  et  $\gamma$ . Pour cela, les grandeurs nécessaires sont :

- le potentiel hyperélastique permettant de calculer l'énergie cyclique. Dans notre cas nous utilisons le modèle de Mooney-Rivlin identifié par TBVC ;
- les paramètres matériau intervenant dans l'équation de la chaleur (la masse volumique  $\rho$ , la capacité calorifique  $C_p$  et la conductivité,  $\lambda$ ).

Les paramètres sont identifiés de manière inverse en deux temps : le coefficient de convection  $h$  est d'abord identifié sur un essai de refroidissement, puis les paramètres  $\kappa$  et  $\gamma$  sont identifiés sur un profil de température obtenu pour une condition de chargement mécanique donnée.

### A.2.1 Identification du coefficient de convection

Le coefficient de convection est identifié de manière inverse sur un essai refroidissement effectué après la stabilisation d'un profil de température. Cela consiste à mesurer le temps de retour à l'équilibre de la zone centrale de l'éprouvette. On cherche ensuite à partir d'une identification inverse sur la base d'un calcul éléments finis, le coefficient  $h$  qui permet de retrouver la cinétique de refroidissement (Figure A.1 a)). Pour ce calcul, les valeurs des paramètres  $\kappa$  et  $\gamma$  influencent le niveau d'auto-échauffement atteint en fin de palier mais pas la cinétique de refroidissement donc pas la valeur de  $h$ . Il est donc possible de les fixer à des valeurs arbitraires.

### A.2.2 Identification des paramètres du modèle

Les paramètres du modèle  $\kappa$  et  $\gamma$  sont identifiés à partir d'un profil de température stabilisé mesuré pour une condition de chargement mécanique donnée (ici  $R_\epsilon = 0$ ,  $f = 2Hz$  et  $d_{max} = 6mm$ ) obtenu lorsque l'éprouvette est en position minimale (même position que pour le calcul). L'identification est effectuée de manière graphique. La Figure A.2 b) illustre les résultats obtenus après "optimisation".

Les paramètres identifiés pour le SBR43-N550 sont  $h = 8W.m^{-2}.K^{-1}$ ,  $\kappa = 0.145$  et  $\gamma = 0.75$ .

### A.2.3 Validation de l'identification des paramètres

La validation des paramètres est effectuée sur les paliers n'ayant pas servi à l'identification. La Figure A.3 présente les résultats obtenus pour différents niveaux de sollicitation. Nous pouvons constater que la corrélation est excellente, à la fois en temporel (Figure A.3 a)) sur la phase de montée, et en espace sur les paliers stabilisés (Figure A.3 b)).

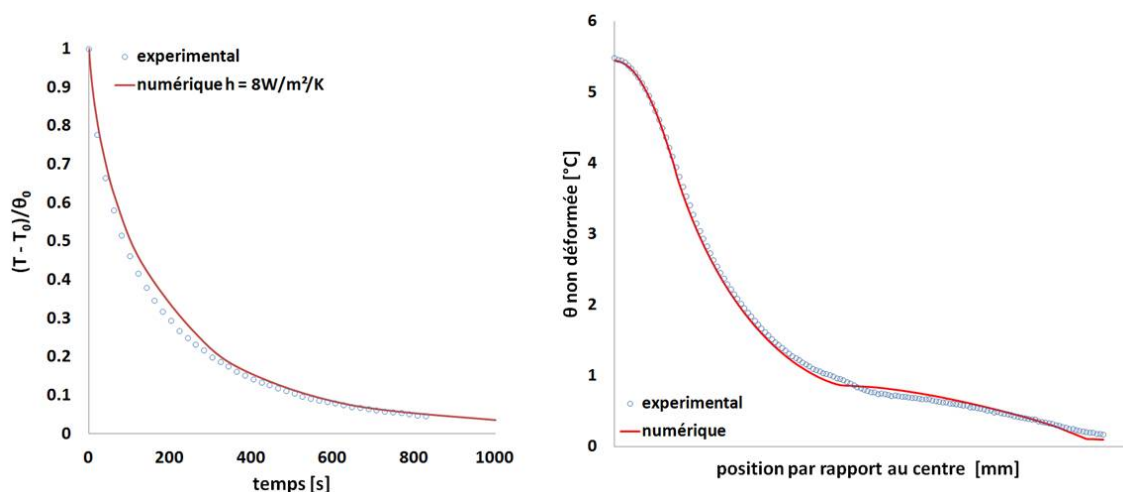


Figure A.2 – Identification des paramètres.

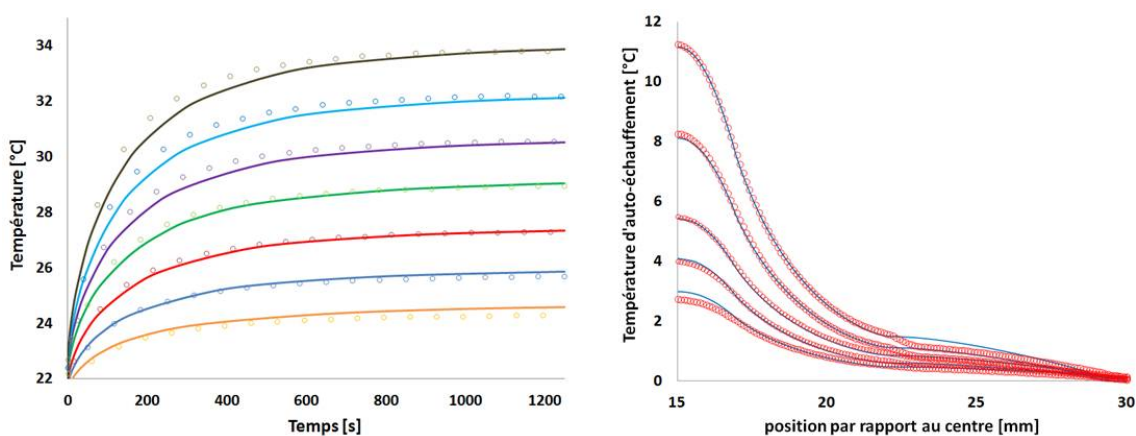


Figure A.3 – Validation de l'identification des paramètres sur le SBR43-N550.

De plus, Le Saux *et al.* (2013) ont montré la robustesse du modèle dans de nombreux cas de sollicitation, en faisant varier le mode de sollicitation (traction et torsion), l'amplitude de déplacement, la fréquence, le rapport de charge, la géométrie de l'éprouvette et donc son volume.

### A.3 Calcul de l'énergie dissipée après identification des paramètres

Grâce au modèle identifié il est possible de simuler les essais d'auto-échauffement et d'avoir accès aux cartographies des champs de température et d'énergie dissipée

(Figure A.4).

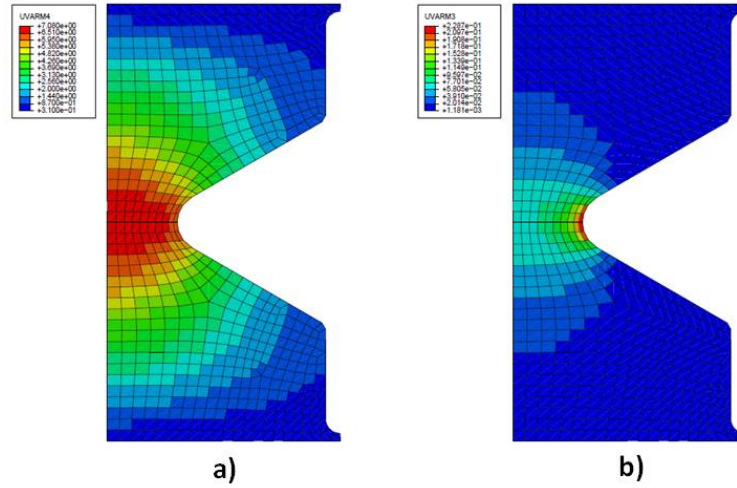


Figure A.4 – Cartographies a) de température [ $^{\circ}\text{C}$ ] et b) d'énergie dissipée [ $\text{mJ.mm}^{-3}$ ].

Une fois les paramètres identifiés pour un matériau, le calcul de l'énergie dissipée est réalisé sans simuler l'essai d'auto-échauffement. Nous réalisons, comme précédemment, le calcul mécanique sur un cycle, puis un fichier texte est extrait avec les données des tenseurs  $F$  et  $\sigma$  permettant de calculer l'énergie cyclique grâce à un programme Python. Nous appliquons ensuite la loi puissance avec les paramètres  $\kappa$  et  $\gamma$  identifiés, de façon à avoir l'énergie dissipée associée. Enfin, un programme Python permet d'écrire ces résultats de calcul dans un fichier .odb permettant d'être visualisés avec le post-processeur du code Abaqus.



## Second critère énergétique

Dans cette annexe nous présentons les résultats relatifs à la perspective proposée au paragraphe 5.5.3.3. que nous avons développée. L'objectif est de proposer un second critère de prédiction de la durée de vie combinant les courbes d'auto-échauffement énergétiques et les données d'endommagement à l'échelle microscopique issues du Chapitre 3.

### B.1 Proposition d'un second critère énergétique

Nous avons vu précédemment que les limites de la méthode de caractérisation rapide proposée résident dans l'évaluation graphique associée au dépouillement à seuil et la définition des régimes qui n'ont pas de sens physique clairement établi. Nous cherchons donc à nous abstraire de cet aspect empirique de l'approche en reprenant celle proposée par Le Saux *et al.* (2010b) sur le CR (décrite dans la partie 5.1).

Nous faisons l'hypothèse que, quelles que soit les conditions de chargement mécanique, il existe une énergie dissipée critique associée aux mécanismes d'endommagement par fatigue, notée  $E_D$ , pouvant être considérée comme une propriété intrinsèque du matériau. Elle se définit comme étant le cumul de l'énergie dissipée par cycle par les mécanismes de fatigue  $E_{diss,f}$ , jusqu'à l'amorçage d'une fissure de fatigue au cycle  $N_i$ . Elle s'écrit :

$$E_D = \int_0^{N_i} E_{diss,f}(\varepsilon, N) dN \quad (\text{B.1})$$

L'énergie dissipée par cycle par les mécanismes de fatigue ne pouvant être évaluée directement nous proposons de la relier à l'énergie totale dissipée par cycle ( $\Delta^*$ ) et à la densité surfacique de défauts ( $\omega_d$ ) telle que :

$$E_{diss,f} = \Delta^*(\varepsilon) \cdot \omega_d(\varepsilon, N) \quad (\text{B.2})$$



Nous négligeons ici la dépendance au nombre de cycle de l'énergie dissipée par cycle (les mesures de température au cours d'essai de fatigue montrent que la température est stable jusqu'à la rupture ce qui plaide en faveur d'un terme source constant). Notons toutefois que, contrairement au cas du CR étudié par Le Saux (2010) où la population de défauts ne dépendait pas du nombre de cycles, dans notre cas, la densité surfacique de défauts  $\omega_d(\varepsilon, N)$  dépend du nombre de cycles et de la déformation locale.

L'équation B.1 devient :

$$E_D = \int_0^{N_i} \Delta^*(\varepsilon) \cdot \omega_d(\varepsilon, N) dN \quad (\text{B.3})$$

soit

$$E_D = \Delta^*(\varepsilon) \int_0^{N_i} \omega_d(\varepsilon, N) dN \quad (\text{B.4})$$

La loi d'évolution  $\Delta^*(\varepsilon)$  est connue grâce à la courbe d'auto-échauffement énergétique. Il faut alors définir la loi d'évolution de la population de défauts  $\omega_d(\varepsilon, N)$ .

## B.2 Utilisation des données microscopiques de l'endommagement

Nous utilisons les données issues du Chapitre 3 pour définir la loi d'évolution de la population de défauts  $\omega_d(\varepsilon, N)$ . Nous nous focalisons sur le NR43-N550 pour lequel nous avons des données pour trois niveaux de déformation macroscopiques et trois pourcentages de durée de vie, (soient 9 éprouvettes. Pour chaque niveau de déformation macroscopique, nous utilisons les cinq tranches définies au Chapitre 3 de façon à avoir 3 niveaux de déformation locale par niveau de déformation macroscopique, soit 9 niveaux de déformation locale au total. Cela nous permet d'avoir 27 points pour l'identification (9 déformations pour 3 pourcentages de durée de vie).

Dans un premier temps, nous identifions la loi d'évolution de la densité surfacique de défauts en fonction du nombre de cycles pour chaque niveau de déformation locale (Figure B.1).

La Figure B.1 montre que le facteur d'ordre 1 sur l'évolution de la densité surfacique de défaut est la déformation locale. Nous proposons alors une loi d'évolution linéaire en fonction du nombre de cycles telle que :

$$\omega_d(\varepsilon, N) = K(\varepsilon) \cdot N \quad (\text{B.5})$$

où  $K$  est une fonction à définir.

L'identification précédente nous donne les valeurs de la fonction  $K$  pour chaque niveau de déformation locale (Figure B.2). Nous proposons ici une loi d'évolution

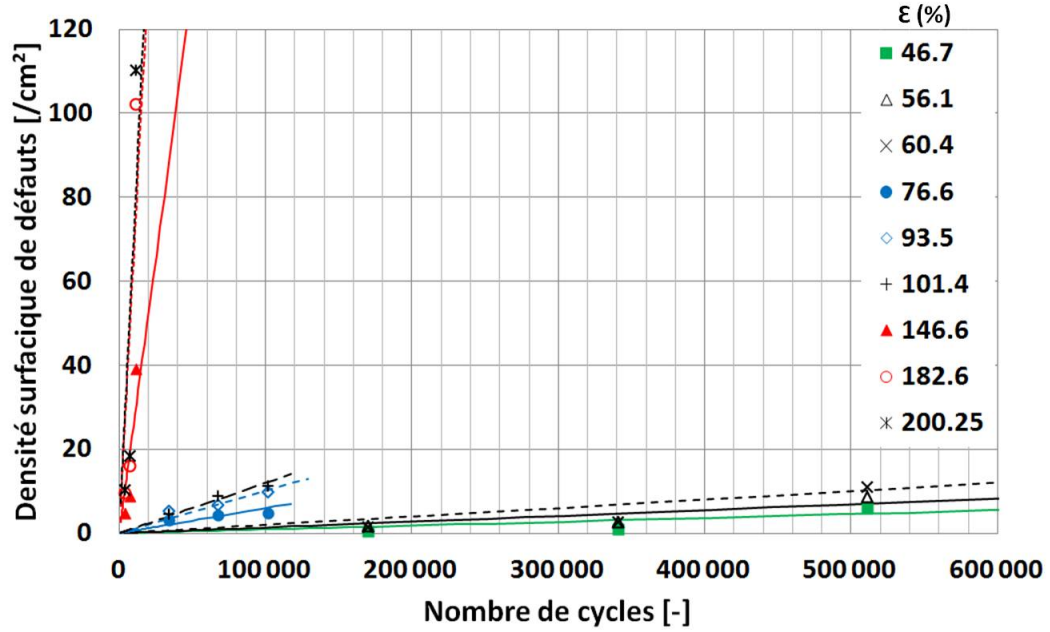


Figure B.1 – Evolution de la densité surfacique de défauts en fonction du nombre de cycles pour chaque niveau de déformation locale.

de type puissance qui permet de bien capter l'évolution tant aux bas niveaux de déformation qu'aux hauts niveaux :

$$K(\varepsilon) = 3.10^{-14} \varepsilon^{4.9525} \quad (\text{B.6})$$

En utilisant les lois d'évolution des équations B.5 et B.6, la loi d'évolution de la densité surfacique de défauts s'écrit :

$$\omega_d(\varepsilon, N) = 3.10^{-14} \varepsilon^{4.9525} \times N \quad (\text{B.7})$$

L'équation B.4 devient :

$$E_D = \Delta^*(\varepsilon) \int_0^{N_i} K(\varepsilon) \times N dN \quad (\text{B.8})$$

soit

$$E_D = \Delta^*(\varepsilon) \times K(\varepsilon) \int_0^{N_i} N dN \quad (\text{B.9})$$

finalement

$$E_D = \Delta^*(\varepsilon) \times K(\varepsilon) \frac{N_i^2}{2} = \text{Constante?} \quad (\text{B.10})$$

Cette expression donne de manière directe la loi  $N_i = f(\varepsilon)$ . Il est alors possible de tenter de prédire la courbe de Wöhler, connaissant la constante  $E_D$ .

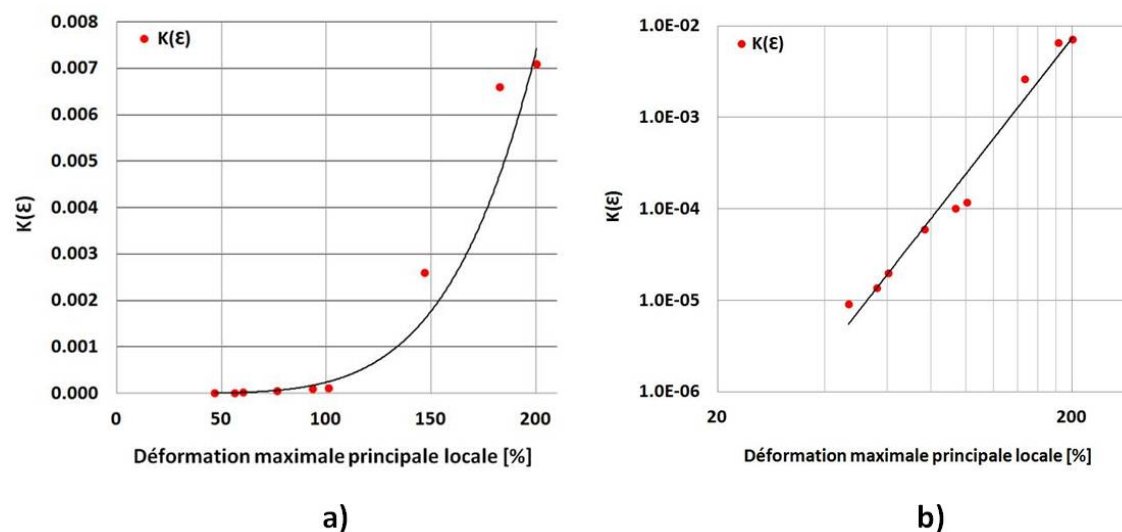


Figure B.2 – Evolution de la fonction  $K$  en fonction du niveau de déformation locale  
a) échelle linéaire ; b) échelle logarithmique.

### B.3 Validation de l'approche

Le nouveau critère énergétique proposé ne possède qu'un seul paramètre. Les données nécessaires à son identification sont :

- la loi d'évolution  $\omega_d(\varepsilon, N)$  ;
- la courbe d'auto-échauffement énergétique  $\Delta^*(\varepsilon)$  ;
- un point sur la courbe d'endurance.

Dans un premier temps nous vérifions que le paramètre  $E_D$  est bien une constante pour trois valeurs de déformations (Tableau B.1). Nous pouvons constater que les valeurs calculées de  $E_D$  sont très proches, ce qui montre que ce paramètre peut être considéré comme constant et cela valide les lois d'évolution proposées ainsi que les hypothèses énoncées.

Pour valider cette identification, nous prédisons la courbe de Wöhler en nous basant sur l'équation B.10. La courbe en tirets rouges de la Figure B.3 représente la courbe d'endurance reconstruite à partir d'une valeur de  $E_D = 3.61.10^8$ . Nous constatons que la corrélation avec la courbe de fatigue classique est excellente, ce qui permet de valider, pour le NR43-N550, l'approche proposée.

$\varepsilon$	$N_i$	$K(\varepsilon)$	$\Delta(\varepsilon)$	$E_D$
90%	250 000	$1.43 \cdot 10^{-4}$	83	$3.71 \cdot 10^8$
140%	58 000	$1.28 \cdot 10^{-3}$	167.4	$3.59 \cdot 10^8$
190%	22 000	$5.79 \cdot 10^{-3}$	277.3	$3.88 \cdot 10^8$

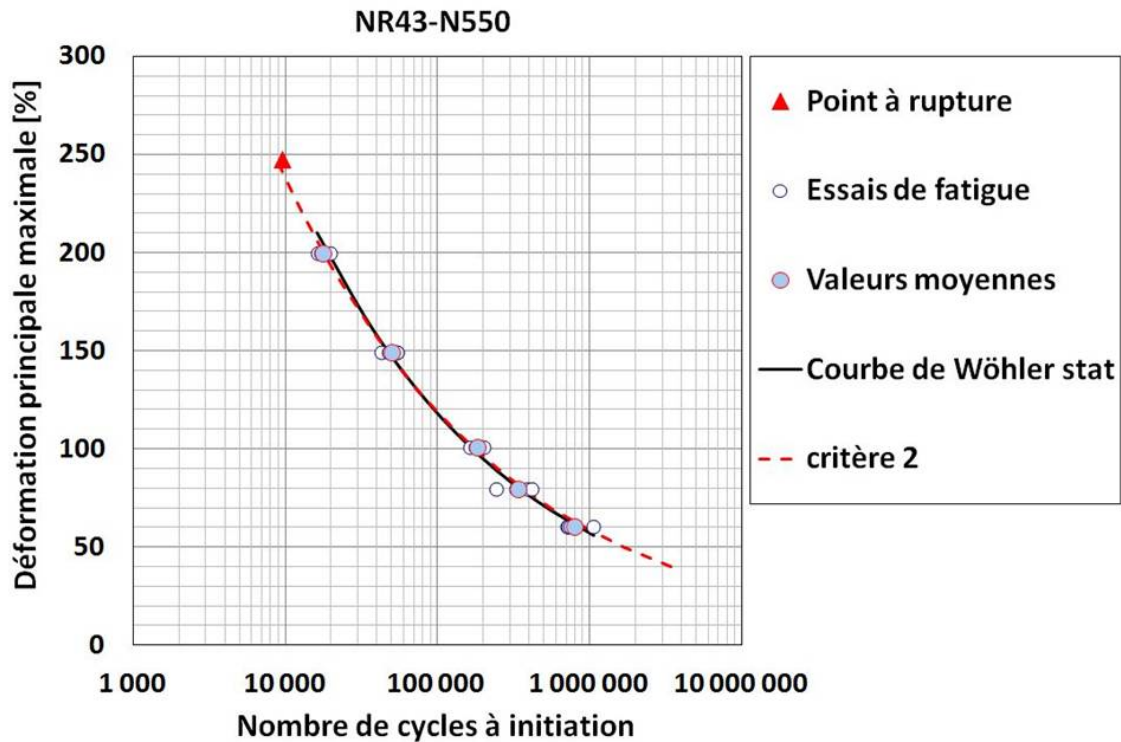
Tableau B.1 – Calcul de la constante  $E_D$  pour trois conditions de chargement.

Figure B.3 – Prédictions de l'approche proposée (critère 2).

## B.4 Conclusion

Le second critère énergétique proposé nécessite un seul paramètre et tire partie des informations sur l'endommagement pour reconstruire la courbe d'endurance. Même si nous perdons l'aspect rapide du premier critère, il permet de s'abstraire du dépouillement à seuil graphique empirique, qui est le point le plus critique du premier critère, et a un sens physique fort.





---

# Bibliographie

- [Abraham *et al.* 2005] F. Abraham, T. Alshuth, et S. Jerrams. The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers. *Materials & Design*, 26 : 239–245, 2005.
- [André et Wriggers 2005] M. André et P. Wriggers. Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization. *International Journal of Solids and Structures*, 42 : 4758–4778, 2005.
- [André *et al.* 1999] N. André, G. Cailletaud, et R. Piques. Haigh diagram for fatigue crack initiation prediction of natural rubber components. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 52(2) : 120–123, 1999.
- [Andriyana 2006] A. Andriyana. *Définition d'une nouvelle grandeur prédictive pour la durée de vie en fatigue des matériaux élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2006.
- [Arruda et Boyce 1993] E.M. Arruda et M.C. Boyce. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 41(2) : 389–412, 1993.
- [Auer *et al.* 1958] E.E. Auer, K.W. Doak, et I.J. Schaffner. Factors affecting laboratory cut-growth resistance of cold sbr tread stocks. *Rubber Chemistry and Technology*, 31(1) : 185–201, 1958.
- [Ayoub *et al.* 2014] G. Ayoub, M. Naït-Abdelaziz, et F. Zaïri. Multiaxial fatigue life predictors for rubbers : Application of recent developments to a carbon-filled sbr. *International Journal of Fatigue*, 66 : 168–176, 2014.
- [Bathias et Baïlon 1997] C. Bathias et J.-P. Baïlon. *La fatigue des matériaux et des structures (seconde édition)*. Hermès, 1997.

- [Bathias *et al.* 1998] C. Bathias, K. Legorju-Jago, C. Lu, et L. Menabeuf. Fatigue crack growth damage in elastomeric materials. *Fatigue & Fracture*, 27 : 505–513, 1998.
- [Beatty 1964] J.R. Beatty. Fatigue of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(5) : 1341–1364, 1964.
- [Bennani 2006] A. Bennani. *Elaboration, comportement et durée de vie du caoutchouc naturel renforcé de silice*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [Bergström et Boyce 1998] J.S. Bergström et M.C. Boyce. Constitutive modeling of the large strain time-dependend behavior of elastomers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46 : 931–954, 1998.
- [Berrehili *et al.* 2010] A. Berrehili, Y. Nadot, S. Castagnet, J.C. Grandidier, et C. Dumas. Multiaxial fatigue criterion for polypropylene - automotive applications. *International Journal of Fatigue*, 32 : 1389–1392, 2010.
- [Beurrot 2012] S. Beurrot. *Cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en fatigue et sous sollicitation multiaxiale*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2012.
- [Beurrot *et al.* 2010] S. Beurrot, B. Huneau, et E. Verron. In situ sem study of fatigue crack growth mechanism in carbon black-filled natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 17 : 1260–1269, 2010.
- [Bodelot *et al.* 2011] L. Bodelot, E. Charkaluk, L. Sabatier, et P. Dufrénoy. Experimental study of heterogeneities in strain and temperature fields at the microstructural level of polycrystalline metals through fully-coupled full-field measurements by digital image correlation and infrared thermography. *Mechanics of Materials*, 43 : 684–670, 2011.
- [Bodelot *et al.* 2009] L. Bodelot, L. Sabatier, E. Charkaluk, et P. Dufrénoy. Experimental setup for fully coupled kinematic and thermal measurements at the microstructure scale of an aisi 316l steel. *Materials Science and Engineering A*, 501 : 52–60, 2009.
- [Bouasse et Carrière 1903] H. Bouasse et Z. Carrière. Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse 2<sup>e</sup> série*, 5(3) : 257–283, 1903.
- [Boulanger *et al.* 2004] T. Boulanger, A. Chrysochoos, C. Mabru, et A. Galtier. Calorimetric analysis of dissipative and thermoelastic effects associated with the fatigue behavior of steels. *International Journal of Fatigue*, 26 : 221–229, 2004.
- [Busfield *et al.* 1999] J.J.C. Busfield, A.G. Thomas, et M.F. Ngah. *Constitutive Models for Rubber*. Al Dorfmann, Alan Muhr, 1999.

- 
- [Cadwell *et al.* 1940] S.M. Cadwell, R.A. Merrill, C.M. Sloman, et F.L. Yost. Dynamic fatigue life of rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*, 12(1) : 19–23, 1940.
- [Candau *et al.* 2012] N. Candau, L. Chazeau, J.M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch, et C. Rochas. Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber. *Polymer*, 53 : 2540–2543, 2012.
- [Cantournet 2002] S. Cantournet. *Endommagement et fatigue des élastomères*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2002.
- [Chagnon 2004] G. Chagnon. *Modélisation de l'effet Mullins dans les élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2004.
- [Chagnon *et al.* 2004] G. Chagnon, E. Verron, L. Gornet, G. Marckmann, et P. Charrier. On the relevance of continuum damage mechanics as applied to the mullins effect in elastomers. *International Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52 : 1627–1650, 2004.
- [Chenal *et al.* 2007] J.M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy, et Y. Bomal. Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber. *Polymer*, 48 : 6893–6901, 2007.
- [Cheymol *et al.* 2006] A. Cheymol, B. Haidar, G. Riess, et A. Vidal. *Mise en oeuvre des élastomères*, volume 1-2. Hermès – Lavoisier, 2006.
- [Chrysochoos 2012] A. Chrysochoos. Thermomechanical analysis of the cyclic behavior of materials. *Procedia IUTAM*, 4 : 15–26, 2012.
- [Chrysochoos et Louche 2000] A. Chrysochoos et H. Louche. An infrared image processing to analyse the calorific effects accompanying strain localisation. *International Journal of Engineering Science*, 38 : 1759–1788, 2000.
- [Claxton et Liska 1964] N.E. Claxton et J.W. Liska. Vulcanization part vi. a model and treatment for scorch delay kinetics. *Rubber Chemistry and Technology*, 37 : 689–697, 1964.
- [Collin 2004] V. Collin. *Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans les élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.
- [Curà *et al.* 2005] F. Curà, G. Curti, et R. Sesana. A new iteration method for the thermographic determination of fatigue limit in steels. *International Journal of Fatigue*, 27 : 453–459, 2005.
- [De et Gent 1998] D.K. De et A.N. Gent. Crack growth in twisted rubber disks. part ii : Experimental results. *Rubber Chemistry and Technology*, 71(1) : 84–98, 1998.



- [Diani *et al.* 2006] J. Diani, M. Brieu, et P. Gilormini. Observation and modeling of the anisotropic visco-hyperelastic behavior of a rubberlike material. *International Journal of Solids and Structures*, 43 : 3044–3056, 2006.
- [Diani *et al.* 2009] J. Diani, B. Fayolle, et P. Gilormini. A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, 45 : 601–612, 2009.
- [Ding *et al.* 1996] R. Ding, I. Leonov, et Y. Coran. A study of the vulcanization kinetics of an accelerated sulfur sbr compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 69(1) : 81–91, 1996.
- [Dizon 1976] E.S. Dizon. Processing in an internal mixer as affected by carbon black properties. *Rubber Chemistry and Technology*, 52(1) : 12–27, 1976.
- [Dizon *et al.* 1974] E.S. Dizon, A.E. Hicks, et V.E. Chirico. The effect of carbon black parameters on the fatigue life of filled rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 47(1) : 231–249, 1974.
- [Doudard *et al.* 2010] C. Doudard, S. Calloch, , F. Hild, et S. Roux. Identification of heat source fields from infrared thermography : Determination of self-heating in a dual-phase steel by using a dog bone sample. *Mechanics of Materials*, 42 : 55–62, 2010.
- [Doudard *et al.* 2005] C. Doudard, S. Calloch, P. Cugy, A. Galtier, et F. Hild. A probabilistic two-scale model for high-cycle fatigue life predictions. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 28 : 279–288, 2005.
- [Edwards et Vilgis 1986] S.F. Edwards et T. Vilgis. The effect of entanglements in rubber elasticity. *Polymer*, 27 : 483–492, 1986.
- [El Labban 2008] A. El Labban. *Optimisation du cycle de cuisson d’une pièce moulée en élastomère*. Thèse de doctorat, Universitaire de Technologie de Nantes, Université de Nantes, 2008.
- [Ezanno *et al.* 2013] A. Ezanno, C. Doudard, S. Calloch, et J.-L. Heuzé. A new approach to characterizing and modelling the high-cycle fatigue properties of a cast materials based on self-heating measurements under cyclic loadings. *International Journal of Fatigue*, 47 : 232–243, 2013.
- [Fielding 1943] J.H. Fielding. Flex life and crystallization of synthetic rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*, 35(12) : 1259–1261, 1943.
- [Gaussorgues 1984] G. Gaussorgues. *La thermographie infrarouge. Principes, technologie, applications (seconde édition)*. Technique et Documentation (Lavoisier), 1984.
- [Gent 1996] A.N. Gent. A new constitutive relation for rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 69 : 59–61, 1996.

- 
- [Gent et Hindi 1990] A.N. Gent et M. Hindi. Effect of oxygen on the tear strength of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 63(1) : 123–134, 1990.
- [Gent et Park 1983] A.N. Gent et B. Park. Failure process in elastomers at or near rigid spherical inclusion. *Journal of Materials Science*, 19 : 1947–1956, 1983.
- [Ghosh *et al.* 1999] P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, et J. Caruthers. Kinetic model for sulfur vulcanization for natural rubber. *156th ACS Rubber Division Meeting, Conference preprints, Orlando*, 1999.
- [Gough 1805] J. Gough. A description of a property of caoutchouc or indian rubber. *Memories of the Literacy and Philosophical Society of Manchester*, 1 : 288–295, 1805.
- [Griffith 1920] A.A. Griffith. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 221 : 163–198, 1920.
- [Hainsworth 2007] S.V. Hainsworth. An environmental scanning electron microscopy investigation of fatigue crack initiation and propagation in elastomers. *Polymer Testing*, 26 : 60–70, 2007.
- [Hamed 1999] G.R. Hamed. Energy dissipation and the fracture of rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 64(3) : 493–500, 1999.
- [Ichimura 1951] H. Ichimura. Specific heat in natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 24 : 285–289, 1951.
- [IFOCA 2013] IFOCA. *Formation Formulation des caoutchoucs : initiation*. IFOCA, 2013.
- [Isayev 1987] A.I. Isayev. Nonisothermal vulcanization of rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 68 : 277–312, 1987.
- [Jégou 2012] L. Jégou. *Caractérisation rapide des propriétés en fatigue d'un polymère renforcé par des fibres courtes, pour une application automobile*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale / Université Européenne de Bretagne, 2012.
- [Jégou *et al.* 2013] L. Jégou, Y. Marco, V. Le Saux, et S. Calloch. Fast prediction of the wöhler curve from heat build-up measurements on short fiber reinforced plastic. *International Journal of Fatigue*, 47 : 259–267, 2013.
- [Joule 1859] J.P. Joule. On some thermodynamics properties of solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 : 91–131, 1859.
- [Kim et Jeong 2005] J.H. Kim et H.Y. Jeong. A study on the material properties and fatigue life of natural rubber with différent carbon blacks. *International Journal of Fatigue*, 27 : 263–272, 2005.

- [Klüppel et Schramm 2000] M. Klüppel et J. Schramm. A generalized tube model of rubber elasticity and stress softening of filled reinforced elastomer systems. *Macromolecular Theory and Simulations*, 9(9) : 742–754, 2000.
- [La Rosa et Risitano 2000] G. La Rosa et A. Risitano. Thermographic methodology for rapid determination of the fatigue limit of materials and mechanical components. *International Journal of Fatigue*, 22(1) : 65–73, 2000.
- [Lake et Lindley 1964] G.J. Lake et P.B. Lindley. Cut growth and fatigue of rubbers. ii. experiments on a noncrystallizing rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 8(2) : 707–721, 1964.
- [Lake et Lindley 1965] G.J. Lake et P.B. Lindley. The mechanical fatigue limit for rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 9 : 1233–1251, 1965.
- [Le Cam *et al.* 2013] J.-B. Le Cam, B. Huneau, et E. Verron. Fatigue damage in carbon black filled natural rubber under uni- and multiaxial loading conditions. *International Journal of Fatigue*, 52 : 82–94, 2013.
- [Le Cam *et al.* 2004] J.-B. Le Cam, B. Huneau, E. Verron, et L. Gornet. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. *Macromolecules*, 37 : 5011–5017, 2004.
- [Le Cam 2005] J.-B. Le Cam. *Endommagement en fatigue des élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2005.
- [Le Chenadec *et al.* 2009] Y. Le Chenadec, I. Raoult, C. Stolz, et T.M.-L. Nguyen-Tajan. Cyclic approximation of the heat equation in finite strains for the heat build-up problem of rubber. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 4(2) : 309–318, 2009.
- [Le Saux 2010] V. Le Saux. *Fatigue et vieillissement des élastomères en environnement marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale / Université Européenne de Bretagne, 2010.
- [Le Saux *et al.* 2010] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, et P. Charrier. Evaluation of the fatigue defect population in an elastomer using x-ray computed microtomography. *Polymer Engineering and Science*, 57(7) : 1253–1263, 2010.
- [Le Saux *et al.* 2013] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, P. Charrier, et D. Taveau. Heat build-up of rubber under cyclic loadings : validation of an efficient demarche to predict the temperature fields. *Rubber Chemistry and Technology*, 86 : 38–56, 2013.
- [Le Saux *et al.* 2010] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, C. Doudard, et P. Charrier. Fast evaluation of the fatigue lifetime of rubber-like materials based on a heat

- 
- build-up protocol and micro-tomography measurements. *International Journal of Fatigue*, 32 : 1582–1590, 2010.
- [Leblanc 1996] J. Leblanc. *Rhéologie des élastomères et leur mise en forme*. ARTEL, Namur, 1996.
- [Leblanc 2002] J. Leblanc. Rubber-filled interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, 27(4) : 627–687, 2002.
- [Legorju Jago 2007] K. Legorju Jago. Fatigue life of rubber components : 3D damage evolution from X-ray computed microtomography. Dans *Constitutive Model for Rubber V*, pages 173–178, Paris (France), September 4-7th 2007.
- [Legorju Jago 2012] K. Legorju Jago. X-ray computed microtomography of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 85(3) : 387–407, 2012.
- [Legorju Jago et Bathias 2002] K. Legorju Jago et C. Bathias. Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers. *International Journal of Fatigue*, 24 : 85–92, 2002.
- [Lemaitre et Chaboche 2004] J. Lemaitre et J.L. Chaboche. *Mécanique des matériaux solides (seconde édition)*. Dunod, 2004.
- [Li et al. 2009] Q. Li, J.C Zhao, et B. Zhao. Fatigue life prediction of rubber mount based on test of material properties and finite element analysis. *Engineering Failure Analysis*, 16 : 2304–2310, 2009.
- [Liaw et al. 2000] P.K. Liaw, H. Wang, L. Jiang, B. Yang, J.Y. Huang, R.C. Kuo, et J.C. Huang. Thermographic detection of fatigue damage of pressure vessel steels at 1000 hz and 20 hz. *Scripta Materiala*, 42(4) : 389–395, 2000.
- [Lindley 1973] P.B. Lindley. Relation between hysteresis and the dynamic crack growth resistance of natural rubber. *International Journal of Fracture*, 9(4) : 449–462, 1973.
- [Lindley 1974] P.B. Lindley. Non relaxing crack growth and fatigue in a non-crystallizing rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 47(5) : 1252–1264, 1974.
- [Lindley et Stevenson 1982] P.B. Lindley et A. Stevenson. Fatigue resistance of natural rubber in compression. *Rubber Chemistry and Technology*, 55(2) : 337–351, 1982.
- [Longère et Dragon 2007] P. Longère et A. Dragon. Adiabatic heat evaluation for dynamic plastic localization. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 45 : 203–233, 2007.
- [Lu 1991] C. Lu. *Etude du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des élastomères en fatigue et en fissuration par fatigue*. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 1991.

- [Luong 1995] M.P. Luong. Infrared thermography scanning of fatigue in metals. *Nuclear Engineering and Design*, 158 : 363–376, 1995.
- [Luong 1998] M.P. Luong. Fatigue limit evaluation of metals using a infrared thermographic technique. *Mechanics of Materials*, 28 : 155–163, 1998.
- [Manas-Zloczower *et al.* 1982] I. Manas-Zloczower, A. Nir, et Z. Tadmor. Dispersive mixing in internal mixers - a theoretical model based on agglomerate rupture. *Rubber Chemistry and Technology*, 55(5) : 1250–1285, 1982.
- [Marckmann *et al.* 2002] G. Marckmann, E. Verron, L. Gornet, G. Chagnon, P. Charrier, et P. Fort. A theory of network alteration for the Mullins effect. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50 : 2011–2028, 2002.
- [Marco *et al.* 2010] Y. Marco, V. Le Saux, S. Calloch, et P. Charrier. X-ray  $\mu$ -tomography : a tool for the characterization of fatigue defect population in a polychloroprene rubber. Dans *Procedia Engineering*, volume 2, pages 2131–2140, 2010.
- [Marco *et al.* 2013] Y. Marco, I. Masquelier, V. Le Saux, S. Calloch, B.Huneau, et P. Charrier. Contribution of IR thermography and X-ray tomography to the fatigue characterization of elastomeric materials. Dans *Constitutive Model for Rubber VIII*, pages 387–392, San Sebastian (Espagne), June 25-28th 2013.
- [Mars 2001] W.V. Mars. *Multiaxial fatigue of rubber*. Thèse de doctorat, University of Toledo, 2001.
- [Mars et Fatemi 2003] W.V. Mars et A. Fatemi. Fatigue crack nucleation and growth in filled natural rubber. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 26(9) : 779–789, 2003.
- [Mars et Fatemi 2004] W.V. Mars et A. Fatemi. Factors that affect the fatigue life of rubber : a literature survey. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(3) : 391–412, 2004.
- [Martin Borret 1998] G. Martin Borret. *Sur la propagation de fissures dans les élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 1998.
- [Merckel *et al.* 2013] Y. Merckel, J. Diani, M. Brieu, et J. Caillard. Constitutive modeling of the anisotropic behavior of mullins softened filled rubbers. *Mechanics of Materials*, 57 : 30–41, 2013.
- [Miehe *et al.* 2004] C. Miehe, S. Goktepe, et F. Lulei. A micro-macro approach to rubber-like materials - part i : the non-affine micro-shpere model for rubber elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52 : 2617–2660, 2004.
- [Mooney 1940] M. Mooney. A theory of large elastic deformation. *Journal of Applied Physics*, 582-592 : 11, 1940.

- 
- [Mullins 1947] L. Mullins. Effect of stretching on the properties of rubber. *Journal of Rubber Research*, 16(12) : 275–289, 1947.
- [Mullins 1969] L. Mullins. Softening of rubber by deformation. *Rubber Chemistry and Technology*, 42 : 339–362, 1969.
- [Munier *et al.* 2010] R. Munier, C. Doudard, S. Calloch, et B. Weber. Towards a faster determination of high cycle fatigue properties taking into account the influence of a plastic pre-strain from self-heating measurements. *Procedia Engineering*, 2 : 1741–1750, 2010.
- [Munier *et al.* 2014] R. Munier, C. Doudard, S. Calloch, et B. Weber. Determination of high cycle fatigue properties of a wide range of steel sheet grades from self-heating measurements. *International Journal of Fatigue*, 63 : 46–61, 2014.
- [Ogden 1972] R.W. Ogden. Large deformation isotropic elasticity - On the correlation of theory and experiment for incompressible rubber like solids. *Proceedings of the Royal Society A*, 386 : 565–584, 1972.
- [Omnès 2007] B. Omnès. *Modélisation micromécanique du comportement d'élastomères chargés*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, 2007.
- [Omnès *et al.* 2008] B. Omnès, S. Thuillier, P. Pilvin, Y. Grohens, et S. Gillet. Effective properties of carbon black filled rubber : Experiments and modeling. *Experiments and modeling. Composites : Part A*, pages 1141–1149, 2008.
- [Ostoja-Kuczynski 2005] E. Ostoja-Kuczynski. *Comportement en fatigue des élastomères : application aux structures antivibratoires pour l'automobile*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2005.
- [Ostoja Kuczynski *et al.* 2003] E. Ostoja Kuczynski, P. Charrier, E. Verron, L. Gornet, et G. Marckmann. Crack initiation in filled natural rubber : experimental database and macroscopic observations. Dans *Constitutive Model for Rubber III*, pages 3–10, London (UK), September 15-17th 2003.
- [Papini et Gallet 1994] F. Papini et P. Gallet. *Thermographie infrarouge : image et mesure*. Masson, 1994.
- [Payne et Whittaker 1972] A.R. Payne et R.E. Whittaker. Influence of hysteresis on tensile and fatigue failure in rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 45(4) : 1043–1050, 1972.
- [Poisson 2012] J.L. Poisson. *Détermination d'un critère de fatigue multiaxial appliqué à un élastomère synthétique*. Thèse de doctorat, Université François Rabelais, Tours, 2012.

- [Pottier *et al.* 2013] T. Pottier, F. Toussaint, H. Louche, et P. Vacher. Inelastic heat fraction estimation from two successive mechanical and thermal analyses and full-fields measurements. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 38 : 1–11, 2013.
- [Ranc *et al.* 2014] N. Ranc, T. Pallin-Luc, P. Paris, et N. Saintier. About the effect of plastic dissipation in heat at the crack tip on stress intensity factor under cyclic loading. *International Journal of Fatigue*, 58 : 56–65, 2014.
- [Ranc *et al.* 2008] N. Ranc, L. Taravella, V. Pina, et P. Herve. Temperature field measurement in titanium alloy during high strain rate loading - adiabatic shear bands phenomenon. *Mechanics of Materials*, 40 : 255–270, 2008.
- [Rankine 1843] W.J.M. Rankine. On the causes of the unexpected breakage of the journals of railways axles, and the means of preventing such accidents by observing the law of continuity in their construction. *Institution of Civil Engineers, Minutes of Proceedings*, 2 : 105–107, 1843.
- [Rivlin 1948] R.S. Rivlin. Large elastic deformation of isotropic materials - IV. Further developments of the general theory. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 241 : 379–397, 1948.
- [Rivlin et Thomas 1953] R.S. Rivlin et A.G. Thomas. Rupture of rubber - I. Characteristic energy for tearing. *Journal of Polymer Science*, 10(3) : 291–318, 1953.
- [Roberts et Benzies 1977] B.J. Roberts et J.B. Benzies. The relationship between uniaxial and equibiaxial fatigue in gum and carbon black filled vulcanizates. Dans *Proceedings of Rubbercon'77*, pages 2.1–2.13, Brighton (UK), May 16-20th 1977.
- [Robisson 2000] A. Robisson. *Comportement viscohyperélastique endommageable d'élastomères SBR et PU : prévision de la durée de vie en fatigue*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [Roland et Sobrieski 1989] C.M. Roland et J.W. Sobrieski. Anomalous fatigue behavior in polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 62(4) : 683–697, 1989.
- [Rublon 2014] P. Rublon. *Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, Université de Nantes, 2014.
- [Saintier 2001] N. Saintier. *Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [Saintier *et al.* 2006] N. Saintier, G. Cailletaud, et R. Piques. Crack initiation and propagation under multiaxial fatigue in natural rubber. *International Journal of Fatigue*, 28 : 61–72, 2006.

- 
- [Shiga et Furuta 1985] S. Shiga et M. Furuta. Processability of epr in an internal mixer. ii. morphological changes of carbon black agglomerates during mixing. *Rubber, Chemistry and Technology*, 58 : 1–22, 1985.
- [Skinner 1972] T.D. Skinner. The cbs accelerated sulfuration of natural rubber and cis-1,4-polybutadiene. *Rubber, Chemistry and Technology*, 45 : 182–192, 1972.
- [Stainier et Ortiz 2010] L. Stainier et M. Ortiz. Study and validation of a variational theory of thermo-mechanical coupling in finite visco-plasticity. *International Journal of Solids and Structure*, 47 : 705–715, 2010.
- [Stevenson 1986] A. Stevenson. Fatigue crack growth in high load capacity rubber laminates. *Proceedings of the Royal Society of London, A90*, (2) : 208–222, 1986.
- [Stromeyer 1914] C.E. Stromeyer. The determination of fatigue limits under alternative stress conditions. *Rubber Chemistry and Technology*, 59 : 411–4252, 1914.
- [Thomas 1958] A.G. Thomas. Rupture of rubber. V. Cut growth in natural rubber vulcanizates. *Journal of Polymer Science*, 31 : 467–480, 1958.
- [Thomson 1878] W. Thomson. On the thermoelastic, thermomagnetic and pyroelectric properties of matters. *Philosophical Magazine*, 5 : 4–27, 1878.
- [Toki et al. 2000] S. Toki, T. Fujimaki, et M. Okuyama. Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide angle X-ray diffraction technique. *Polymer*, 41 : 5423–5429, 2000.
- [Treloar 1943] L.R.G. Treloar. The elasticity of a network of long chain molecules I/II. *Transaction of the Faraday Society*, 39 : 36–41/241–246, 1943.
- [Westphal 2014] O. Westphal. *Analyse thermomécanique de l’endommagement en fatigue de stratifiés carbone/époxy : application à des structures sandwich*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2014.
- [Wöhler 1867] A. Wöhler. Wöhler’s experiments on the strength of metals. *Engineering*, 4 : 160–161, 1867.
- [Xie 1992] J. Xie. *Etude de la fatigue et de la rupture des assemblages collés composites-élastomère*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris, 1992.
- [Young 1985] D.G. Young. Dynamic property and fatigue crack propagation research on tire sidewall and model compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 58(4) : 785–805, 1985.
- [Young et Danik 1994] D.G. Young et J.A. Danik. Effects of temperature on fatigue and fracture. *Rubber Chemistry and Technology*, 67(1) : 137–147, 1994.