



HAL
open science

Modélisation mircromécanique du comportement d'élastomères chargés

Benoit Omnes

► **To cite this version:**

Benoit Omnes. Modélisation mircromécanique du comportement d'élastomères chargés. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Université de Bretagne-Sud, 2007. Français. NNT : . tel-01235180

HAL Id: tel-01235180

<https://theses.hal.science/tel-01235180>

Submitted on 1 Dec 2015

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

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

UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD
Ecole doctorale pluridisciplinaire
Laboratoire Génie Mécanique et Matériaux
2007

THESE DE DOCTORAT
présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD
par **Benoît Omnès**

**MODELISATION MICROMECHANIQUE
DU COMPORTEMENT D'ELASTOMERES CHARGES**

soutenance le 18 octobre 2007

Jury composé de :

C. FOND	Professeur, Université de Strasbourg III et ICS	Président
S. FOREST	Professeur, Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
C. GAUTHIER	Professeur, INSA de Lyon	Rapporteur
S. GILLET	Ingénieur calcul, Société des Polymères Barre Thomas	Invité
P. SCHILL	Conseiller scientifique, LRCCP	Invité
P. PILVIN	Professeur, Université de Bretagne-Sud	Directeur de thèse
S. THUILLIER	Maître de conférences, Université de Bretagne-Sud	Co-directrice de thèse

Laboratoire Génie Mécanique et Matériaux
Université de Bretagne-Sud
Rue de Saint-Maudé, BP 92116, 56321 Lorient - Cedex

*A mon père,
A Anne-Marie, ma mère et mon frère.*

Remerciements

*« La Science ne cherche pas à énoncer des vérités éternelles
ou des dogmes immuables ; loin de prétendre que chaque
étape est définitive et qu'elle a dit son dernier mot, elle
cherche à cerner la vérité par approximations successives. »
Bertrand Russell, ABC de la relativité, 1872-1970*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Génie Mécanique et Matériaux (LG2M) de l'Université de Bretagne-Sud sous la direction de Philippe Pilvin et de Sandrine Thuillier. Je tiens à souligner que les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec mes encadrants ont été un point fort dans l'aboutissement de ce travail. Je remercie Philippe Pilvin, directeur de thèse, pour m'avoir permis de mieux comprendre le monde de la micromécanique et pour son soutien au cours des différents moments passés durant ces trois années. Je remercie au même titre Sandrine Thuillier, co-directrice, pour sa grande disponibilité et son écoute qui ont permis d'enrichir ce travail de thèse. Enfin, je les remercie tous les deux pour m'avoir guidé et aidé au cours de cette troisième année afin de réussir mon projet professionnel.

Je remercie également la Région Bretagne ainsi que la Société des Polymères Barre Thomas (SPBT, anciennement C.F. GOMMA) qui ont financé cette étude et mis en place des moyens matériels et humains permettant de mener cette étude dans les meilleures conditions. Je souhaite remercier particulièrement Stéphane Gillet et Stéphane-Paul Gillet, Thibault Henri, Isabelle Leblanc et Michel Glemarec pour leur disponibilité et les discussions lors des nombreuses réunions. Cette relation privilégiée avec la SPBT m'a permis d'avoir une vision du monde de l'entreprise et m'a également offert la possibilité de transférer un savoir développé au sein d'un laboratoire vers un cadre industriel.

Je remercie Philippe Schill, conseiller scientifique au Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques (LRCCP), pour ses nombreux conseils, ses corrections et sa présence en tant que membre du jury.

Je voudrais remercier vivement Catherine Gauthier et Samuel Forest pour avoir consacré une partie de leur temps à rapporter sur ma thèse et de m'avoir permis d'améliorer ce manuscrit. Je remercie aussi Christophe Fond qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Yves Grohens pour ses conseils dans le domaine des polymères ainsi qu'à Isabelle Pilin pour son aide précieuse pour la caractérisation de ces matériaux.

Cette thèse a pu aboutir également grâce à la bonne ambiance présente au sein du laboratoire. Je remercie l'ensemble des membres du LG2M et plus particulièrement Harold Fresnel et

Julien Troufflard pour la bonne humeur du bureau 24. Je remercie Jean-Claude Tchamba pour sa grande patience également! Je remercie aussi les membres du bureau 23 à savoir Sylvain Couëdo, Renaud Grêze, Nicolas Le Maoût et Thomas Parenteau pour leur imagination débordante. Je remercie également Yann Guevel pour sa grande disponibilité et sa bonne humeur. Je leur souhaite à tous une bonne continuation.

Je remercie ma mère et mon frère pour leur présence et leur soutien tout au long de mes études. Je remercie Anne-Marie pour son attention et son écoute ainsi que ces parents Henri et Armelle. Je remercie les membres de ma famille qui étaient présents ce jour particulier et ceux qui m'ont soutenu par la pensée. Enfin, mes derniers remerciements vont à mon père qui m'a toujours soutenu dans mes projets.

Table des matières

Remerciements	3
1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte de l'étude	1
1.2 Les élastomères chargés	2
1.3 Organisation du mémoire	3
I CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE ET DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE	5
Introduction	6
2 Etude bibliographique sur le renforcement des élastomères chargés	8
2.1 Les élastomères	8
2.1.1 Généralités	8
2.1.2 La réticulation	11
2.1.3 Les charges	11
2.1.4 La mise en œuvre	14
2.2 Microstructure d'un élastomère chargé	15
2.2.1 Gomme occluse	15
2.2.2 Gomme liée	16
2.2.3 Réseau percolant de charges	18
2.3 Comportement mécanique des élastomères chargés	20
2.3.1 Comportement mécanique	20
2.3.2 Influence des charges renforçantes	23
2.4 Synthèse	32
3 Caractérisation des élastomères chargés	33
3.1 Les matériaux de l'étude	33
3.1.1 Mélangeage et mise en œuvre	35
3.1.2 Détermination de la durée optimale de vulcanisation	36
3.2 Caractérisation de la microstructure	37
3.2.1 Observations au Microscope Electronique à Balayage	37
3.2.2 Caractérisation du réseau tridimensionnel : gonflement	40
3.2.3 Détermination de la quantité de gomme liée	43
3.2.4 Propriétés rhéologiques et percolation mécanique	47
3.2.5 Conclusions	48

3.3	Caractérisation mécanique	50
3.3.1	Essais quasi-statiques	50
3.3.2	Synthèse des résultats en quasi-statiques	58
3.3.3	Essais de relaxation en compression	60
3.3.4	Influence de la vitesse	60
3.3.5	Caractérisation à froid de la gomme pure	61
3.3.6	Essais dynamiques : effet Payne	63
3.4	Conclusions	67
	Conclusion	68
 II MODÉLISATION MICROMÉCANIQUE DU COMPORTEMENT		71
	Introduction	73
4	Rappels bibliographiques sur l'homogénéisation	74
4.1	Introduction aux méthodes d'homogénéisation	74
4.2	Approche micromécanique en élasticité linéaire	74
4.2.1	Volume Élémentaire Représentatif et Milieu Homogène Equivalent	74
4.2.2	Démarche d'homogénéisation	75
4.2.3	Bornes et estimations du comportement de milieux hétérogènes	76
4.2.4	Exemple d'application	83
4.3	Homogénéisation en non linéaire	85
4.3.1	Différentes approches micromécaniques en non linéaire	85
4.3.2	Extensions des modèles autocohérents en non linéaire	86
4.4	Synthèse	89
5	Modélisation micromécanique des élastomères chargés	91
5.1	Introduction	91
5.2	Modèle « 2+1-phases »	92
5.2.1	Modules effectifs en élasticité linéaire	93
5.2.2	Validation du motif représentatif	96
5.3	Extension non linéaire du modèle autocohérent généralisé	105
5.3.1	Formulation mécanique en grandes transformations	105
5.3.2	La gomme pure	105
5.3.3	Comportement mécanique de la phase renforçante	108
5.3.4	Modélisation micromécanique des élastomères chargés	109
5.3.5	Conditions d'autocohérence	110
5.3.6	Identification du modèle pour les élastomères chargés	111
5.3.7	Simulation des essais dynamiques	119
5.4	Modélisation à deux échelles imbriquées	121
5.4.1	Description du motif $(3\varphi)^2$	122
5.4.2	Elasticité linéaire	124
5.4.3	Extension du modèle $(3\varphi)^2$ en non linéaire	125
5.4.4	Comparaison avec les résultats expérimentaux	127
5.5	Conclusions	130

Conclusion	131
III APPLICATION INDUSTRIELLE	133
6 Validation sur une articulation élastique	135
6.1 Introduction	135
6.2 Description de l'articulation	135
6.2.1 Fonctions et géométrie de la pièce T5 sur le train arrière	135
6.2.2 Mise en œuvre	137
6.3 Protocole expérimental et résultats	137
6.3.1 Essais quasi-statiques et dynamiques	138
6.4 Modélisation	140
6.4.1 Maillage éléments finis 3D	140
6.4.2 Loi de comportement hyperélastique	140
6.5 Comparaisons expériences - calculs	142
6.5.1 Résultats quasi-statiques	142
6.5.2 Résultats dynamiques	144
6.6 Conclusions	147
7 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	149
7.1 Principaux résultats	149
7.2 Perspectives	151
Bibliographie	152
Annexes	162
A Dimensionnement du dispositif œdométrique	162
A.1 Introduction	162
A.2 Dimension du rayon interne de la chambre	162
A.3 Déformation de la chambre de compressibilité	164
A.4 Traitement des données	165
A.5 Installation du dispositif	165
B Estimation des tenseurs de localisation \mathcal{A}_k	167
B.1 Introduction	167
B.2 Vérification pour $N = 2$ phases	168
B.2.1 Données du problème	168
B.2.2 Modules homogénéisés k_h et μ_h	169
B.2.3 Calcul des paramètres α_i et β_i	169
B.2.4 Conclusion	171
B.3 Influence du maillage éléments finis	171
B.4 Vérification pour $N \geq 2$ phases	172
B.4.1 Calcul des paramètres α_i et β_i	173
B.4.2 Chargement déviatoire : β_i	174

C	Homogénéisation périodique d'élastomères chargés	175
C.1	Introduction	175
C.2	Caractéristiques matériaux	175
C.3	Résultats	176
	C.3.1 Influence de la distribution des particules de noir de carbone :	176
	C.3.2 Influence de la fraction volumique	176
C.4	Conclusion	179
	Résumé	182

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat préparée au Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux (LG2M) de l'Université de Bretagne-Sud. Cette thèse est menée en partenariat avec la Région Bretagne et l'entreprise La Société des Polymères Barre Thomas SPBT (anciennement C.F. GOMMA) située à Rennes. Cette société est spécialisée dans le développement de pièces techniques en élastomère destinées au secteur automobile pour diverses applications telles que les pièces anti-vibratoires, l'étanchéité ou encore le transport de fluides comme l'illustre la figure 1.1.

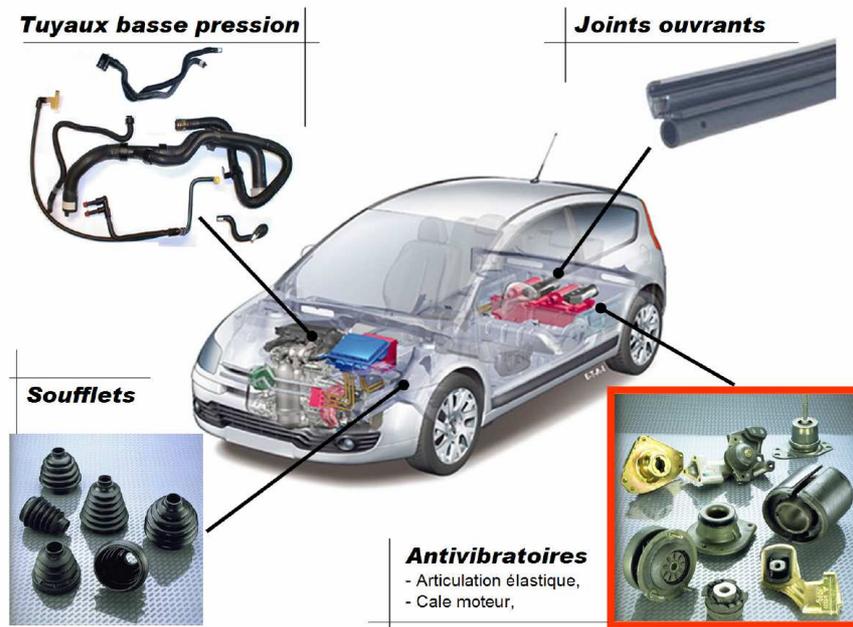


FIG. 1.1 – Illustration des diverses pièces développées par la Société des Polymères Barre Thomas.

1.2 Les élastomères chargés

Les constructeurs automobiles sont fortement consommateurs de pièces en élastomère. Certaines pièces permettent d'atténuer les effets vibratoires des groupes motorisés ou de la route, ce qui implique des chargements alternés à fréquence élevée. Pour ajuster les propriétés mécaniques des élastomères permettant de répondre à un cahier des charges bien défini, différents additifs peuvent être associés à la matrice de caoutchouc lors de la formulation [Leblanc, 2002]. Les mélanges industriels contiennent classiquement une vingtaine de composants, parmi lesquels se trouvent les charges renforçantes, qui ont un rôle prédominant sur le comportement mécanique [Curchod, 1984]. Les charges utilisées à l'échelle industrielle sont les noirs de carbone et la silice. La microstructure est contrôlée par les diverses interactions charge-charge et charge-matrice élastomère qui se développent au cours du procédé d'élaboration. Ces relations privilégiées entre le polymère et les particules de noir de carbone ou de silice ont un rôle majeur et sont à l'origine du renforcement des élastomères [Bokobza, 2004, Fröhlich *et al.*, 2004, Henrich *et al.*, 2002, Kohls et Beaucage, 2002].

Le service « calcul » de l'entreprise partenaire travaille en étroite collaboration avec le service « essais et matériau ». Les ingénieurs matériaux mettent au point des formulations complexes afin d'essayer de répondre à un cahier des charges précis. Une série d'essais permettant de déterminer certains paramètres nécessaires à la caractérisation des mélanges sont ensuite réalisés. Le service « calcul » récupère les résultats et utilise des lois de comportement phénoménologiques de type Ogden d'ordre 1 ou 2 [Ogden, 1972] ou encore Mooney-Rivlin [Mooney, 1940], qui peuvent être associées à des séries de Prony pour la prise en compte du comportement viscoélastique des élastomères. Actuellement, le service « calcul » a uniquement la possibilité d'optimiser la géométrie de la pièce et se trouve face à un problème lorsque les résultats ne correspondent pas aux exigences du cahier des charges. Il est nécessaire de se rapprocher du service « matériaux » pour réaliser d'autres mélanges et par conséquent d'autres essais retardant la mise en production. L'idée principale de l'étude est d'établir une « passerelle » entre les deux services en proposant un outil permettant d'optimiser à la fois la géométrie et la formulation et ainsi d'orienter le service « matériaux » en indiquant l'influence de tels ou tels constituants sur le comportement mécanique, en particulier le noir de carbone. Cet ingrédient constitue un élément de base dans la production de pièces en caoutchouc que l'entreprise développe et c'est principalement sur cette charge renforçante que l'étude se focalise.

L'objectif des travaux est de développer un modèle de comportement mécanique qui prend en compte la fraction volumique et le type de noir de carbone. Le comportement en service est simulé dans des conditions isothermes, sans considérer un éventuel échauffement des pièces et cette étude, qui est pour l'entreprise une première investigation dans le domaine de l'homogénéisation, se limite au comportement à température ambiante. De plus, pour les applications visées (anti-vibratoires), les déformations moyennes restent inférieures, en valeurs absolues à 0.4-0.5 et les modèles seront développés dans ce domaine des déformations modérées, ce qui permet de ne pas considérer le phénomène de cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel. Les élastomères chargés sont considérés dans cette étude comme des matériaux hétérogènes et une approche micromécanique est développée. Deux modèles autocohérents généralisés ACG sont proposés avec différents motifs représentatifs qui s'appuient sur la littérature et sur la caractérisation de la microstructure. Les modèles ACG présentés sont étendus en non linéaire avec le modèle en « bêta » qui a été utilisé pour décrire à l'origine le comportement méca-

nique des matériaux métalliques [Forest et Pilvin, 1995], des aciers à transformation de phase [Gallée *et al.*, 2007] et récemment sur les élastomères thermoplastiques [Ausias *et al.*, 2007]. Cette étude a pour objectif également de tester la pertinence et les limitations de cette approche pour ces matériaux et fait suite à mes travaux de DEA [Omnès, 2004].

1.3 Organisation du mémoire

Le présent document se divise en trois parties principales. Après une introduction générale (chapitre 1), la partie I regroupe les chapitres relatifs au matériau et à son comportement mécanique. Le chapitre 2 expose l'état de l'art sur les relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques des élastomères chargés. Cette étude bibliographique est centrée sur les principaux constituants ayant un rôle majeur dans le comportement macroscopique du matériau, autrement dit le caoutchouc naturel et le noir de carbone. Après avoir explicité la formulation des matériaux de l'étude ainsi que leur mise en forme, l'étude de la microstructure et la caractérisation du comportement mécanique, sous chargements quasi-statique et dynamique sont présentées dans le chapitre 3.

La partie II regroupe les éléments relatifs à la modélisation. Une étude bibliographique non exhaustive sur l'homogénéisation est réalisée au chapitre 4. Cette synthèse permet de mettre en place les outils nécessaires à l'étude sur les élastomères chargés. L'importance des échelles au niveau de la microstructure est abordée. La détermination des modules effectifs en élasticité linéaire par encadrement et par estimation est définie. L'extension au domaine non linéaire est également introduite en vue de la modélisation des matériaux de l'étude. Le chapitre 5 est consacré à l'approche micromécanique sur les élastomères chargés élaborés pour l'étude. La démarche d'homogénéisation, les hypothèses et les choix proposés y sont décrits. Deux modèles ACG sont proposés pour décrire le comportement des matériaux de l'étude. Le premier modèle, nommé « 2+1-phases », s'appuie sur une représentation simplifiée des élastomères chargés en considérant uniquement deux phases qui sont la gomme pure entourée de la phase renforçante. Cette loi avec un nombre limité de paramètres, a pour objectif d'être utilisée par l'entreprise partenaire. Un second modèle nommé $(3\varphi)^2$ est proposé pour améliorer la description d'élastomères chargés en s'appuyant sur une description fine de la microstructure. Il intègre un nombre plus important, qui représentent les interactions entre la charge et la matrice de phases. Les résultats numériques obtenus avec les deux modèles sont confrontés aux résultats expérimentaux en élasticité linéaire et dans le domaine des déformations modérées.

Enfin, la partie III (chapitre 6) est consacrée à une application industrielle sur une articulation de liaison au sol. Le modèle « 2+1-phases » proposé au cours de cette étude est confronté aux essais expérimentaux ainsi qu'à un modèle hyperélastique utilisé classiquement par l'entreprise partenaire. L'objectif est de montrer les avantages et les limites du modèle micromécanique implanté dans le code éléments finis industriel Abaqus. Les essais sur pièces sont présentés ainsi que la démarche utilisée actuellement dans le service calcul de la SPBT.

Pour des raisons de confidentialité vis-à-vis de certaines données industrielles, certaines valeurs numériques ont été omises du présent document. Pour ne pas modifier sa mise en page, elles sont remplacées par le symbole †.

Première partie

CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE ET DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE

Introduction

Le chapitre 2 présente l'état de l'art sur les relations entre la microstructure des élastomères chargés et leur propriétés mécaniques aussi bien en sollicitations quasi-statique que dynamique. Cette bibliographie met en avant les particularités liées à ces matériaux en introduisant les notions de réticulation, de mise en œuvre ainsi que les diverses interactions entre les particules de noir de carbone et la matrice. La complexité de la microstructure est largement discutée à l'heure actuelle comme le montrent les travaux de J.-L. Leblanc [Leblanc et Stragliati, 1997, Leblanc, 2000, Leblanc, 2002] et de S.S. Choi [Choi, 2004].

Cette étude bibliographique décrit également le comportement mécanique des élastomères et des élastomères chargés. L'introduction de charges telles que le noir de carbone ou la silice entraîne des modifications majeures du comportement du matériau composite. Ces charges sont dites renforçantes lorsqu'elles ont une influence sur le comportement mécanique. Les modifications induites par ces charges font l'objet de nombreux travaux.

Le chapitre 3 est consacré aux moyens d'analyses physico-chimiques utilisés pour caractériser la microstructure des matériaux de l'étude permettant de retrouver et quantifier l'influence des charges sur la matrice élastomère décrite dans la littérature. Les résultats obtenus sont utilisés pour préciser la morphologie complexe des élastomères chargés permettant une représentation schématique nécessaire à la modélisation micromécanique. Ensuite, les essais mécaniques en quasi-statique et en dynamique sont détaillés dans le paragraphe 3.3. Ces essais sont réalisés sur l'ensemble des mélanges permettant ainsi de montrer l'influence de la fraction volumique et de la nature des charges. Ces résultats vont constituer la base expérimentale nécessaire à l'identification des modèles micromécaniques.

Chapitre 2

Etude bibliographique sur le renforcement des élastomères chargés

Les caoutchoucs ou élastomères font partie de la famille des polymères qui ont une transition vitreuse (T_g) inférieure à la température ambiante. Une des particularités des élastomères est leur faculté à se déformer de façon quasi-réversible lors de fortes élongations. Ils se divisent en deux grandes familles les caoutchoucs naturels et les élastomères synthétiques et il est possible d'ajuster leurs caractéristiques mécaniques en agissant sur leur formulation. Le matériau subit une cuisson lors de la mise en forme, appelée vulcanisation assurant une stabilisation géométrique de la pièce. Un processus de création de liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires rend possible une quasi recouvrance des propriétés initiales du matériau à la fin de la sollicitation [Curchod, 1984].

Toutefois, le caoutchouc qu'il soit d'origine naturelle ou synthétique n'est que rarement utilisé seul. Pour améliorer les caractéristiques mécaniques, des charges renforçantes sont incorporées lors du mélangeage. Deux types de charges renforçantes sont classiquement utilisés dans le secteur industriel : les noirs de carbone, majoritaires dans le domaine automobile et les silices. Leur présence permet d'accroître sensiblement le module d'élasticité, la dissipation d'énergie ou encore la résistance à la rupture. Les charges ont une influence aussi bien dans le domaine des petites déformations que dans celui des fortes élongations. Le domaine linéaire du comportement élastique diminue en présence des charges et la rigidité du matériau commence par diminuer puis par augmenter considérablement aux grandes déformations.

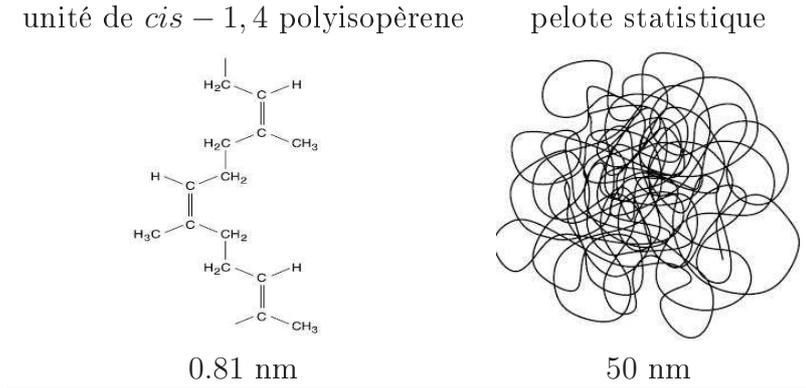
L'origine précise de ces phénomènes est encore discutée comme le montre la littérature [Flandin *et al.*, 2000b, Leblanc, 2002, Vilgis, 2005]. Les mécanismes moléculaires qui interviennent dans le renforcement ne sont pas clairement établis. Toutefois, un grand nombre d'études attribue le renforcement à l'intensité et à la nature des liaisons interfaciales entre les charges elles-mêmes et entre les charges et la matrice élastomère.

2.1 Les élastomères

2.1.1 Généralités

Le principal constituant des pièces caoutchoutiques est la matrice caoutchouc, appelé également gomme pure. Ce polymère est constitué de plusieurs millions de chaînes macromolé-

culaires. Une chaîne est en réalité une succession de molécules monomères assemblées par un squelette covalent d'atomes de carbone pouvant se replier sur elle-même pour former une pelote statistique. Du fait de la multiplicité des chaînes, celles-ci sont enchevêtrées ce qui engendre des points de jonction physique appelés enchevêtrements. Ces chaînes peuvent se désenchevêtrer sous sollicitation et permettre l'écoulement de l'élastomère lors de la mise en œuvre. Pour avoir un matériau qui conserve sa forme pendant l'usage, il sera nécessaire de créer quelques liaisons chimiques entre les chaînes appelés ponts de réticulation permettant d'éviter l'écoulement. Les tailles caractéristiques d'un caoutchouc naturel sont indiquées dans le tableau 2.1.



TAB. 2.1 – Différentes échelles de taille du caoutchouc naturel [Vilgis, 2005].

La longueur des chaînes du polymère et sa distribution sont caractérisées par la masse molaire en nombre \overline{M}_n (éq. 2.1), la masse molaire en poids \overline{M}_w (éq. 2.2) et l'indice de polydispersité I (éq. 2.3) [Ehrenstein et Montagne, 2000, De et White, 2001].

- \overline{M}_n correspond à la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i}{\sum_i n_i} \quad (2.1)$$

- Le calcul de \overline{M}_w suppose qu'une molécule plus grosse contient davantage de masse totale de l'échantillon qu'une molécule plus petite :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i \cdot M_i^2}{\sum_i n_i \cdot M_i} \quad (2.2)$$

- I traduit la distribution des longueurs des chaînes macromoléculaires de l'échantillon :

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.3)$$

avec M_i la masse d'une macromolécule et n_i le nombre de macromolécules de masse M_i . A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de ces caractéristiques pour un caoutchouc naturel sont $\overline{M}_n = 5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 2 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $I = 4.0$ dans les travaux de [Kovuttikulrangsi et Sakdapipanich, 2004].

Dans le cas des polymères, le matériau peut se trouver dans deux états. Si on se situe en-dessous de la température de transition vitreuse, les liaisons secondaires de type van der Waals relient les molécules pour former un solide rigide. Lorsque la température est supérieure à T_g , ces liaisons commencent à disparaître et le solide se trouve dans un état caoutchoutique. Les caractéristiques mécaniques entre ces deux états sont très différentes du fait de la mobilité des chaînes macromoléculaires [Curchod, 1984, Laraba-Abbes, 1998, Clarke *et al.*, 2000, Berriot *et al.*, 2003].

Dans l'état vitreux, le matériau est particulièrement rigide car l'agitation thermique est trop faible pour faire disparaître les liaisons de van der Waals. Le comportement mécanique est de type élastoplastique dans ce cas. En revanche dans l'état caoutchoutique, le matériau est relativement souple grâce à des changements aisés de conformation des chaînes moléculaires. Par conséquent, lors de chargements mécaniques, les chaînes peuvent s'étirer aisément. La figure 2.1 illustre l'évolution du module d'Young en fonction de la température d'utilisation réduite, autrement dit adimensionnée par rapport à T_g [Verron, 2003].

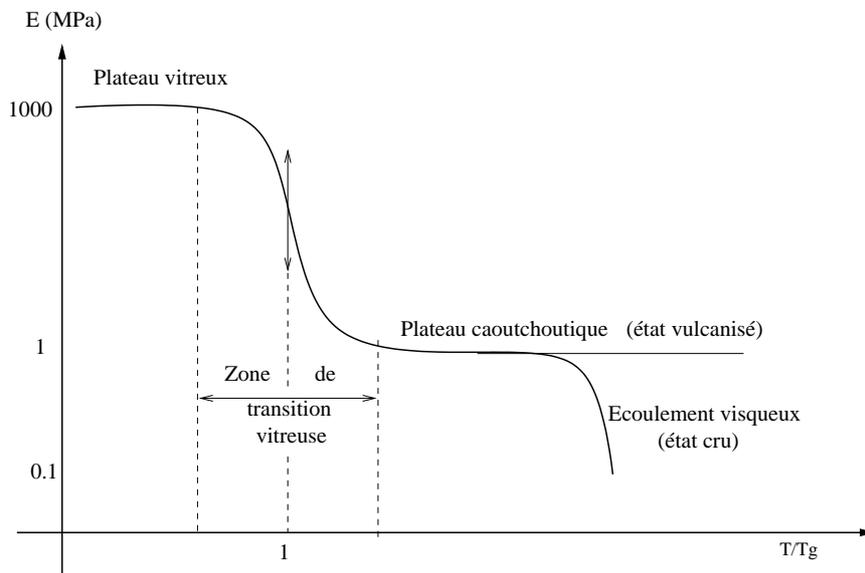


FIG. 2.1 – Module d'élasticité d'un élastomère vulcanisé et cru en fonction du domaine de température à 1 Hz [Curchod, 1984, Verron, 2003].

Les élastomères sont dans leur état caoutchoutique à la température ambiante [M.S.Sobhy *et al.*, 2003, Vieweg *et al.*, 1998] et l'ordre de grandeur du module d'Young des élastomères à 20°C est de 1 à 100 MPa.

Deux voies sont possibles pour obtenir des élastomères : la voie naturelle et la voie synthétique. Le caoutchouc naturel se présente sous forme d'un latex et est extrait de l'hévéa, arbre présent dans différentes régions du monde (Asie, Afrique, Amérique du Sud). Le contexte mondial lors de la seconde guerre mondiale a augmenté les besoins en caoutchouc naturel forçant les industriels à s'orienter vers des produits de synthèse possédant les mêmes propriétés mécaniques. Des produits synthétiques ont été découverts lors de ces recherches comme les copolymères styrène-butadiène (SBR), les homopolymères isoprène (IR) ou encore les copolymères éthylène et propylène (EPDM). Toutefois, ces matériaux n'ont pas les caractéristiques mécaniques

nécessaires pour remplacer totalement le caoutchouc naturel [Curchod, 1984]. Pour exemple, la quasi totalité des pièces anti-vibratoires destinées au secteur automobile sont constituées de caoutchouc naturel (SPBT).

Cependant, le caoutchouc naturel (NR) présente peu d'intérêt à l'état cru du point de vue industriel car c'est un liquide viscoélastique, autrement dit qui s'écoule lors d'une sollicitation mécanique. On fait subir au polymère un traitement au cours duquel des liaisons covalentes s'établissent entre les longues chaînes moléculaires transformant le caoutchouc naturel en solide viscoélastique. Un réseau tridimensionnel se forme lors de la vulcanisation, procédé découvert par Goodyear en 1839, supprimant l'écoulement des chaînes et conduisant à une stabilité dimensionnelle [Curchod, 1984]. Ce procédé est décrit dans la partie suivante.

2.1.2 La réticulation

La réticulation peut être réalisée de différentes manières dépendant principalement de la nature de l'élastomère. Sur certains élastomères, la vulcanisation peut se faire directement grâce aux sites actifs présents sur les chaînes [Laraba-Abbes, 1998]. Dans d'autres cas, il est nécessaire d'utiliser des agents de réticulation qui viennent agir au niveau des insaturations de la chaîne carbonée. Dans le cas du caoutchouc naturel (NR) et dans la plupart des caoutchouc, le soufre est l'agent le plus répandu. Il se fixe sur les chaînes naturellement ou par l'intermédiaire de réactions chimiques faisant intervenir des accélérateurs et des activateurs. L'accélérateur le plus utilisé est le CBS (n-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide) et les activateurs sont l'oxyde de zinc ZnO et l'acide stéarique qui permettent de faciliter et d'optimiser les durées de réticulation. Les accélérateurs jouent un rôle prépondérant en permettant d'accroître la vitesse de vulcanisation. La courbe 2.2(a) montre l'influence des différents agents de vulcanisation sur l'évolution du couple mesuré en fonction du temps à une température de $T = 150^\circ\text{C}$ à une fréquence de 1Hz dans un rhéomètre à disque oscillant (Rubber Process Analyser type RPA 2000) dans le cas d'un SBR [Ramier, 2004].

Les propriétés des élastomères varient selon certains paramètres liés à la vulcanisation. Il est possible d'intervenir à plusieurs niveaux pour modifier la réticulation en faisant par exemple varier la quantité d'agents de vulcanisation ou d'accélérateurs, ou en modifiant la durée de vulcanisation [Curchod, 1984]. Certaines caractéristiques mécaniques sont considérablement améliorées avec la densité de réticulation telles que le module dynamique ou statique comme le montre la figure 2.2(b). En revanche, d'autres propriétés du matériau se dégradent comme la résistance à la rupture ou l'hystérésis [Bellander, 1998].

2.1.3 Les charges

Lorsque l'introduction d'un constituant engendre une amélioration des caractéristiques mécaniques du polymère comme la rigidité et la résistance, on parle de renforcement. Les charges renforçantes de type noir de carbone ou silice sont des charges « actives » puisqu'elles permettent d'améliorer certaines propriétés de l'élastomère telles que l'augmentation du module et le niveau de contrainte à la rupture [Ehrenstein et Montagne, 2000]. Le domaine d'application des élastomères s'accroît considérablement avec ce type de charges.

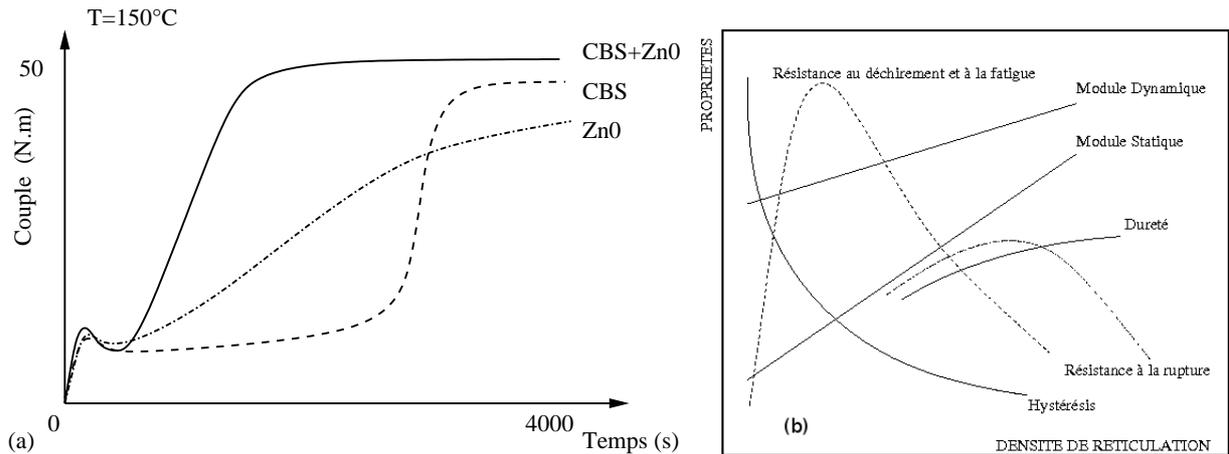


FIG. 2.2 – (a) Influence de l’activateur ZnO et de l’accélérateur CBS sur une courbe de vulcanisation obtenue sur un rhéomètre à disque oscillant [Ramier, 2004] à une température de $T = 150^{\circ}\text{C}$ et une fréquence de 1Hz ; (b) Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la densité de réticulation [Bellander, 1998, Bouchereau, 1997].

L’incorporation de noir du carbone au sein d’une matrice élastomère est aisée du fait de la nature chimique des deux composants qui sont similaires [Ramier, 2004]. Le noir de carbone est constitué d’arrangements complexes de particules à peu près sphériques [Donnet, 2003] dont le diamètre est de quelques dizaines de nm comme le montre la figure 2.4(a). Ces particules dont la taille est comprise entre 20 et 50 nm sont soudées de façon aléatoire formant ainsi des agrégats de taille comprise entre 100 et 200 nm. Ces amas sont insécables et ont des structures ramifiées assimilables à des chapelets connus sous le nom de structures primaires comme le montre l’image 2.4(b) obtenue par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Un noir de carbone de faible degré peut contenir moins de 20 particules par agrégat alors qu’un noir de haut degré peut contenir jusqu’à 200 particules [Leblanc, 2002, Vilgis, 2005].

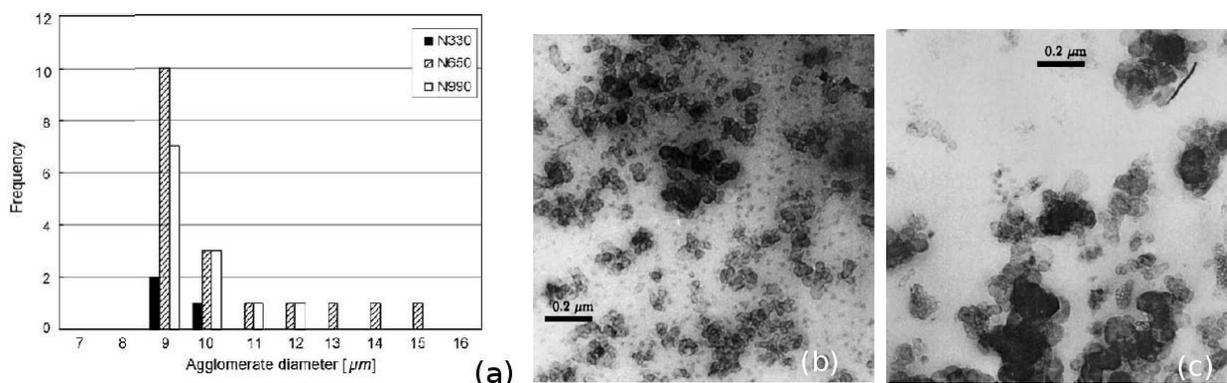


FIG. 2.3 – (a) Diamètre et fréquence des agglomérats de noir de carbone de type N330, N650 et N990 [Kim et Jeong, 2004] ; (b) micrographie au MET d’un caoutchouc naturel chargé de noir de carbone N351 à 9 %v et (c) un caoutchouc chloroprène chargé de N600 à 7 %v

Les charges renforçantes sont caractérisées par trois paramètres principaux à savoir la



FIG. 2.4 – Modèle d’une particule de noir de carbone (20-50 nm); (b) micrographie MET de noir de carbone [Donnet, 2003].

structure, la surface spécifique et l’activité chimique définies ci-dessous. L’ouvrage de G. Wypych [Wypych, 2000] détaille largement les différentes charges associées aux polymères.

- **la structure** : la structure correspond au nombre de particules de noir de carbone dans l’agrégat supposé être une structure primaire indivisible. Un noir de carbone de faible structure comporte environ 20 particules alors qu’un noir de carbone de structure élevée en comporte environ 200. Une attraction plus faible entre les agrégats conduit à la formation d’une structure secondaire sous forme d’agglomérats. Elle est destructible sous l’effet d’une action mécanique durant le malaxage ou encore lors d’une sollicitation. Ce paramètre varie selon les types de noir de carbone comme le montrent les travaux de [Kim et Jeong, 2004] sur le graphe 2.3(a).
- **la surface spécifique (S_p)** : cette surface correspond à l’aire de la surface développée de la charge par unité de masse. La surface spécifique est d’autant plus grande que la taille de la particule est faible. Selon le type de noir de carbone, la surface varie de quelques $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [Leblanc, 2002, Wang *et al.*, 1993]. Les micrographies 2.3(b) et (c) montrent deux types de noir de carbone N351 ($S_p=85 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et N600 ($S_p=40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) dans des matrices de caoutchouc pour des fractions volumiques proches. La surface spécifique influe sur la taille et la distance entre les particules ce qui engendre des différences au niveau de la dispersion et au cas échéant des réseaux de charges, et par conséquent des comportements différents.
- **l’activité de surface** : elle permet de quantifier les différentes interactions charges-charges ou charges-matrice ainsi que la dispersion des particules dans le polymère [Wang *et al.*, 1991]. La grandeur observée est l’énergie de surface γ de la charge qui se décompose :

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (2.4)$$

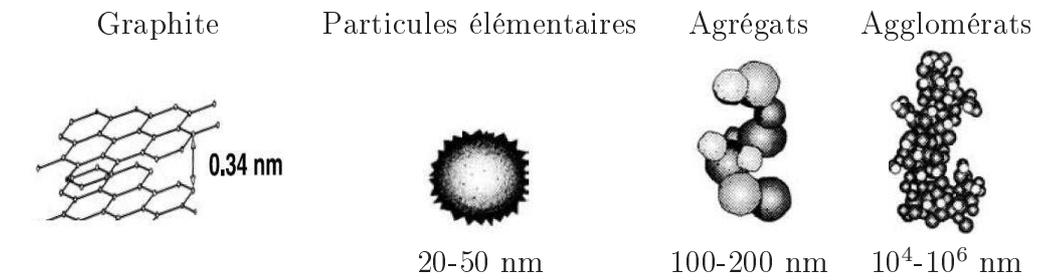
où γ_s^d est la composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge, γ_s^{sp} est la composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge-charge. J.L Leblanc recense des valeurs d’activités chimiques dans ces travaux [Leblanc, 2002] ainsi que leur noir de carbone surface spécifique. Quelques valeurs sont indiquées dans le tableau 2.2 sur trois noirs de carbone distincts. D’après

[Kohls et Beaucage, 2002], la composante dispersive γ_s^d serait reliée à la surface spécifique.

TAB. 2.2 – Surface spécifique et activité chimique de différents noirs de carbone [Kohls et Beaucage, 2002]

Référence	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Composante dispersive γ_s^d à 150°C ($\text{mJ}.\text{m}^{-2}$)	Composante spécifique γ_s^{sp} à 150°C ($\text{mJ}.\text{m}^{-2}$)
N330	84	150	80
N660	27	125	71
N990	10	79	59

Ces agrégats interagissent par des liaisons faibles et forment des agglomérats appelés structure secondaire avec une taille de l'ordre du μm (tableau 2.3).



TAB. 2.3 – Différentes échelles de taille de noir de carbone [Marceau, 2003, Vilgis, 2005].

Une charge est d'autant plus renforçante que son degré de structure est élevé et que sa surface spécifique est grande (nombre de sites actifs pour l'adsorption). Il est possible de mesurer ces agglomérats par Microscopie Electronique à Balayage ou par absorption de dibutylphtalate (DBP). Cette dernière méthode décrite dans la norme ASTM2414-00 se base sur la quantité d'huile qui s'absorbe sur le noir de carbone. Au point critique où l'on observe une augmentation de la viscosité, le volume ajouté correspond au volume mort au sein des agrégats et agglomérats. Cette valeur est fonction de la structure de la charge [Choi, 2004, Fröhlich *et al.*, 2004], elle mesure le niveau de structure primaire d'une charge sur le principe de l'adsorption.

Il existe de plus un seuil de percolation du noir de carbone, autrement dit, un réseau supposé continu se forme au-delà d'une certaine teneur en charge [Berriot *et al.*, 2002, Gauthier *et al.*, 2003, Yurekli *et al.*, 2000].

2.1.4 La mise en œuvre

La mise en œuvre des élastomères chargés est une étape déterminante car elle assure une bonne incorporation et une bonne dispersion des charges et des autres constituants dans la matrice. Les efforts de cisaillement sont relativement élevés surtout lors de l'introduction des charges. Les malaxeurs cisailent la matière ce qui permet de diminuer sa viscosité et ainsi éviter l'agglomération des agrégats. Le mélangeage se décompose en trois phases : la

plastification de l'élastomère, l'incorporation des constituants et la finition du mélange.

L'incorporation du noir de carbone dans le malaxeur entraîne une augmentation de la viscosité suivie d'une diminution. Certains auteurs [Clarke et Freakley, 1994] attribuent cette augmentation de la viscosité aux interactions physiques entre la matrice et le noir de carbone. La diminution de la viscosité serait induite par la désagglomération des charges en agrégats insécables.

La durée de malaxage, l'énergie apportée ainsi que l'ordre d'incorporation des différents ingrédients sont des paramètres importants qui influent sur les caractéristiques finales du matériau et assurent une bonne dispersion des constituants. Une partie des interactions qui existent entre les charges et la matrice prennent naissance lors de cette étape de mélangeage [Curchod, 1984]. L'influence de ces interactions semble être à l'origine des propriétés mécaniques des élastomères chargés [Leblanc, 2002, Marceau, 2003, Ramier, 2004]. Cette morphologie particulière est décrite dans la partie suivante.

2.2 Microstructure d'un élastomère chargé

La microstructure des élastomères chargés est complexe, résultant des interactions entre les charges et le polymère. Ces interactions ont des origines chimiques par la présence de liaisons covalentes et physiques par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène. Selon différents auteurs [Donnet, 2003, Fröhlich *et al.*, 2004, Kohls et Beaucage, 2002, Leblanc, 2002], l'origine du renforcement des élastomères se trouve dans ces diverses interactions. La nature de la charge est un paramètre important parmi ce qui gouvernent la nature de l'interaction avec les chaînes de polymère.

2.2.1 Gomme occluse

Lors du mélangeage, le polymère et les charges sont cisailés. L'énergie apportée au système permet d'assurer une bonne dispersion des différents constituants. Une partie de l'élastomère s'introduit dans les interstices intraparticulaires des agrégats et des agglomérats lors du malaxage et de la mise en forme. Ce polymère est ainsi isolé au sein de la structure de noir de carbone ou de silice, l'empêchant de jouer son rôle lors de sollicitations mécaniques macroscopiques. L'élastomère peut être emprisonné soit au sein de l'agrégat « inter », soit dans des régions relativement resserrées « intra » [Ban *et al.*, 1974, Ramier, 2004].

Le paramètre permettant de remonter au volume de gomme occluse est la mesure d'absorption de DBP [Medalia, 1970]. Cette donnée va permettre de calculer la fraction volumique effective ϕ_e du renfort qui est supérieure à la fraction volumique de noir de carbone ϕ obtenue à partir de la masse volumique du noir de carbone seule. Ce concept permet de prendre en compte les morphologies avec de la gomme occluse [Kohls et Beaucage, 2002]. Il en résulte un facteur correctif du type :

$$\beta' = \frac{\phi_e}{\phi} = 0.5 \left[1 + \frac{1 + 0.02139 \times \text{DBP}}{1.46} \right] \quad (2.5)$$

Les travaux de [Yatsuyanagi *et al.*, 2001, Suzuki *et al.*, 2005] prennent en compte cette fraction volumique effective et représentent la gomme occluse au sein des agglomérats de silice comme sur la figure 2.5. Cette correction de la fraction volumique de charges ne prend pas en compte l'influence du malaxage sur l'état d'agglomération du noir de carbone. Toutefois, elle permet d'avoir une première estimation de la quantité de gomme occluse.

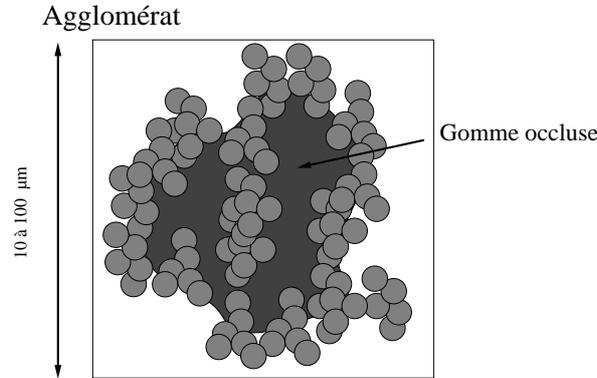


FIG. 2.5 – Représentation schématique de la gomme occluse au sein d'un agglomérat de silice [Yatsuyanagi *et al.*, 2001].

2.2.2 Gomme liée

De fortes interactions d'origines physiques se font lors de la phase de mélangeage entre les chaînes d'élastomère et les charges. Une fraction de l'élastomère est adsorbée en surface du noir de carbone. Elle correspond à la quantité de gomme qui ne peut pas être extraite à l'aide d'un bon solvant même pour un matériau non vulcanisé [Ban *et al.*, 1974, Kruse, 2002, Leblanc, 2000, Leblanc, 2002]. Cette gomme fixée aux charges forme un gel élastomère-renfort, elle est appelée couramment « gomme liée » ou « bound rubber » (BdR).

La quantité de gomme liée est sensible à plusieurs paramètres tels que le taux, la nature ou encore l'énergie de surface de la charge renforçante [Wolff et Wang, 1992]. Tout d'abord, la quantité de gomme liée augmenterait proportionnellement avec la teneur en noir de carbone ou de silice. S. Choi [Choi, 2004] montre dans ces travaux que la gomme liée évolue de façon affine avec la fraction volumique de charges et estime une augmentation de cette gomme de 4.6% par 10 pce (parts pour cent d'élastomère) dans le cas du noir de carbone N330 HAF (figure 2.6(a)). De plus, il existerait un seuil en dessous duquel le gel obtenu, après solubilisation dans le toluène, n'aurait aucune tenue mécanique [Ramier, 2004]. La distance interparticulaire serait trop grande pour permettre l'établissement de connexions entre les îlots de gomme liée (figure 2.7a). Les travaux de [Berriot *et al.*, 2002] montrent que cette gomme liée a un comportement mécanique différent car la mobilité des chaînes serait réduite à proximité des charges de noir de carbone qui se traduit par une augmentation du module d'élasticité figure 2.7(b). Pour une épaisseur z inférieure à l'épaisseur e_g de polymère peu mobile, le module de conservation $G = G_{glass}$. En revanche, pour $z > e_g + \Delta z$, $G = G_N$ où G_N correspond au plateau caoutchoutique de la matrice élastomère. Les travaux de thèse de [Marcadon, 2005] confirment

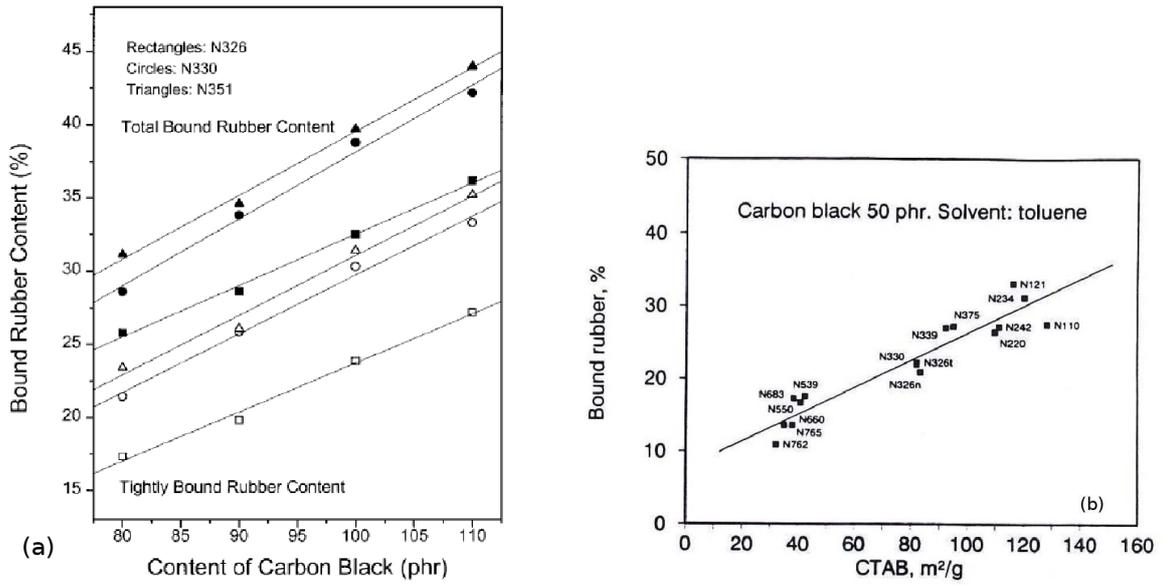


FIG. 2.6 – Evolution de la gomme liée en fonction de la fraction volumique (a) et de la surface spécifique (b) [Choi, 2004, Ramier, 2004].

également ces observations en simulant par dynamique moléculaire le comportement d'un polymère chargé de nanoparticules. La mobilité en déplacement des chaînes de polymère augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface de la particule. L'épaisseur de cette couche de gomme liée se situe entre 2 et 10 nm selon les auteurs [Mélé *et al.*, 2002, Fukahori, 2005].

Ensuite, la nature et la morphologie de la charge influent sur cette quantité de gomme liée. Elle augmente avec la surface spécifique du noir de carbone, autrement dit, la surface d'échange avec le polymère est plus importante lorsque la taille des particules diminue (figure 2.6b). L'énergie de surface de la charge (éq. 2.4) peut avoir également un rôle important. En effet, cette valeur conditionne la bonne mouillabilité avec l'élastomère.

Enfin, au-delà de ces principaux paramètres, les conditions de mise en œuvre, la nature de l'élastomère ou encore la période de stockage influe sur cette quantité de gomme liée comme le montrent les travaux de Leblanc [Leblanc, 2002, Leblanc et Stragliati, 1997] (figure 2.7). Par conséquent, il est difficile d'obtenir de façon théorique cette valeur et elle peut varier sensiblement d'une étude à l'autre. Cependant, si on s'intéresse à des systèmes élaborés de manière similaire, il est possible d'interpréter les résultats et d'en retirer des informations pertinentes. Les travaux de J.L Leblanc [Leblanc, 2000, Leblanc, 2002] proposent plusieurs équations pour estimer la quantité de gomme liée. Il considère par les expressions 2.6 et 2.7 que la gomme liée est fonction de la surface spécifique S_p . Dans le cas d'un polymère peu dispersé, la relation est du type :

$$BdR = 1 - \exp\left(\frac{\overline{M}_w c S_p}{A_0 N_{Av}}\right) \quad (2.6)$$

et pour un polymère dispersé aléatoirement :

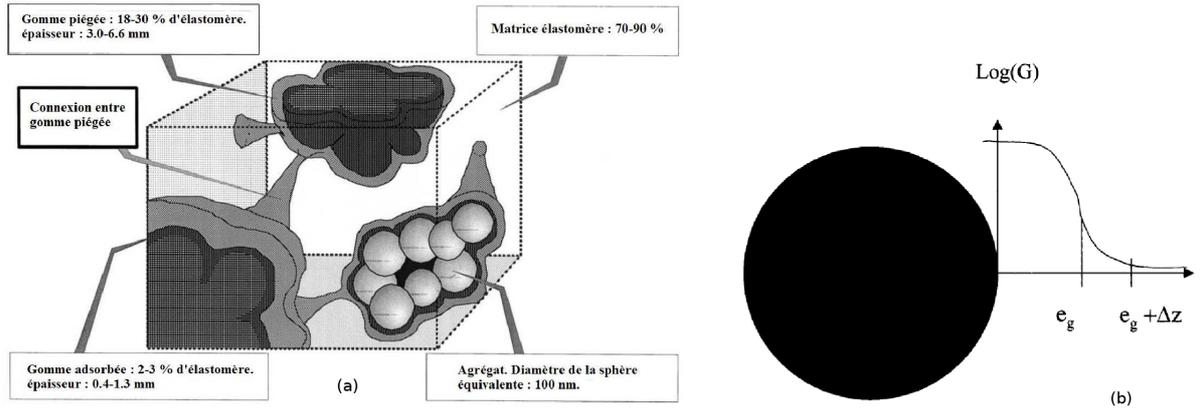


FIG. 2.7 – (a) Schématisation de la gomme liée sur le noir de carbone [Leblanc, 2002]; (b) représentation schématique de la variation du module de cisaillement G des chaînes de polymères en fonction de la distance vis-à-vis d'une particule de noir de carbone [Wang, 1998, Berriot *et al.*, 2002].

$$BdR = 1 - \exp\left(\frac{4}{2 + \frac{M_w c S_p}{A_0 N_{Av}}}\right) \quad (2.7)$$

avec BdR la fraction massique de gomme liée, c la fraction massique de noir de carbone, N_{Av} le nombre d'Avogadro (6.023×10^{23}) et A_0 la surface d'un site actif sur la charge (nm^2). De plus, J.L. Leblanc [Leblanc, 2002] montre que la quantité de gomme liée évolue avec la fraction volumique de noir de carbone et propose la relation 2.8 qui s'inspire des travaux de Guth et Gold [Guth et Gold, 1938].

$$BdR = 2.5A\phi + 14.1B\phi^2 \quad (2.8)$$

avec A et B des paramètres ajustables prenant en compte l'assymétrie de l'agrégat et ayant pour valeurs respectives 22 et 24 pour un noir de carbone N330. La fraction volumique de gomme liée f_{gl} est calculée directement par l'expression 2.9.

$$f_{gl} = \frac{BdR \times \rho_{cmp}}{\rho_{rb} M_{cmp}} \quad (2.9)$$

où ρ_{cmp} et ρ_{rb} sont respectivement la masse volumique du composite et la masse volumique de la gomme pure (g.cm^{-3}), M_{cmp} la masse totale du composite. La masse volumique du noir de carbone est prise égale à 1.8 g.cm^{-3} et celle du caoutchouc naturel de 0.93 g.cm^{-3} [Leblanc, 2002].

2.2.3 Réseau percolant de charges

Les charges présentes dans l'élastomère peuvent se comporter de différentes manières suivant les conditions de mise en œuvre, de leur nature et de leur quantité. Lorsque leur fraction volu-

98% *cis*-1,4 Polybutadiène / N330 (50 phr) binary compound

Banbury mixer 3.1 l. ; upside down mixing

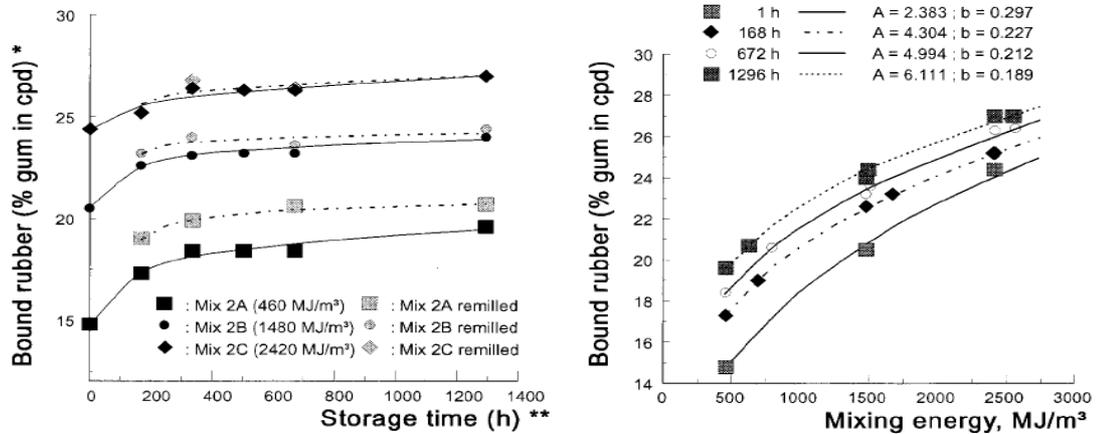


FIG. 2.8 – Effet du temps de stockage et du mélangeage sur la gomme liée sur un polybutadiène chargé à 50 pce de N330.

mique augmente, un réseau continu peut s'établir appelé également réseau percolant (figure 2.9).

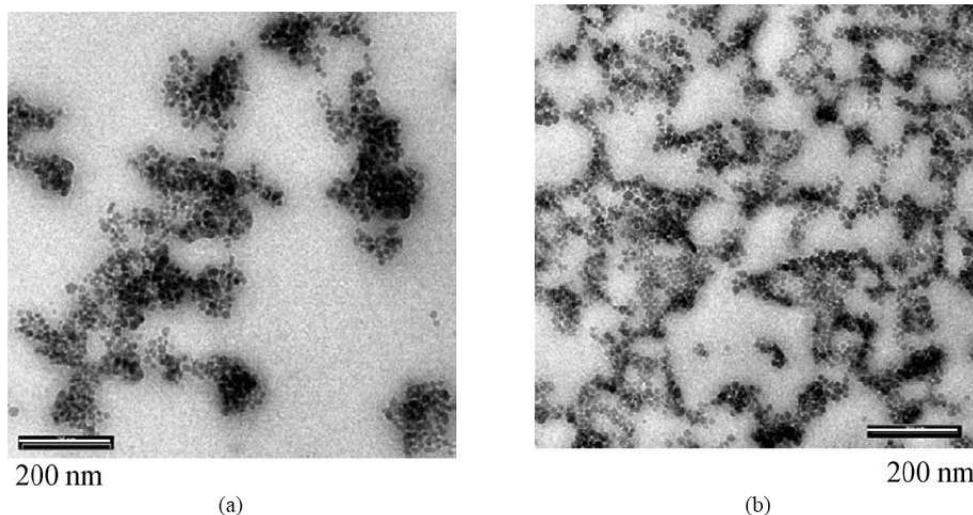


FIG. 2.9 – Observations par MET de nanocomposites renforcés par (a) 5%v et (b) 11%v environ de silice [Mélé *et al.*, 2005].

Ce phénomène apparaît au-delà d'un certain seuil qui correspond au seuil de percolation géométrique. Cet aspect a fait l'objet de nombreuses études [Torquato, 1998, Vieweg *et al.*, 1998, Leblanc, 2000, Yurekli *et al.*, 2000, Marceau, 2003, Mélé *et al.*, 2005]. Les propriétés mécaniques changent d'un ordre de grandeur entre ces deux structures morphologiques. En effet, lorsque le seuil de percolation est franchi, il existe un réseau constitué de charges et d'une quantité d'élastomère. La figure 2.10(a) montre que le module d'Young évolue non linéairement en fonction de la fraction volumique de charge au-delà d'une valeur seuil pour un matériau

vulcanisé.

Le seuil de percolation peut être déterminé de deux manières différentes soit par mesures mécaniques, soit par mesures électriques. Cependant, une réelle différence existe entre la percolation mécanique et la percolation électrique. Certains auteurs [Flandin *et al.*, 2000a] se sont intéressés à l'évolution de la résistivité en fonction de la fraction volumique et de la nature de la charge. La percolation électrique se traduit par une chute importante de la résistivité et apparaît entre 10-40%v selon les caractéristiques des renforts. La conductivité entre agrégats de noir de carbone apparaît pour des distances quasi-nulles ce qui entraîne des seuils de percolation électrique élevés. De plus, le réseau percolant semble sensible aux sollicitations mécaniques suggérant une réorganisation des charges [Flandin *et al.*, 2000b].

En revanche la percolation mécanique apparaît pour des seuils plus faibles. Le réseau continu est constitué d'un squelette de noir de carbone connecté par des filaments de gomme liée. Les travaux rhéologiques de [Yurekli *et al.*, 2000] montrent un seuil de percolation mécanique décrit par un plateau du module d'élasticité aux basses fréquences sur des matériaux non vulcanisés. Cette percolation apparaît pour une fraction volumique située aux alentours de 9%v avec un BrPMS (brominated isobutylene paramethylstyrene) chargé de N234 (figure 2.10b). En prenant le principe d'équivalence temps-température auquel obéit de nombreux polymères, les matériaux non vulcanisés dont le taux de noir de carbone est inférieur au seuil de percolation, s'écoulent de façon monotone à température élevée. Pour des taux supérieurs au seuil de percolation, le réseau continu empêche l'écoulement de la matrice ce qui se caractérise par un plateau du module de conservation. La valeur du seuil de percolation donnée par [Yurekli *et al.*, 2000] est cohérente avec les travaux de [Wang et Rackaitis, 2006] qui l'estime à 8 %v pour un polybutadiène chargé de N343 et ceux de [Ravier *et al.*, 2001] qui détermine le seuil à 7.5%v pour un copolymère chargé de noir de carbone N300. Les travaux de [Mélé *et al.*, 2005] sur les élastomères chargés de silice montrent un seuil de percolation au-delà de 6 %v.

Cette description de la morphologie des élastomères chargés permet de comprendre les différentes interactions qui existent entre les charges et le polymère. Ces différentes caractéristiques sont à la base de l'interprétation des réponses mécaniques macroscopiques de ces matériaux composites.

2.3 Comportement mécanique des élastomères chargés

2.3.1 Comportement mécanique

Le comportement mécanique des élastomères est basé sur la grande déformabilité des macromolécules, points d'ancrage et enchevêtrements compris. La déformabilité du réseau est caractérisée par une extension possible des chaînes et par la capacité d'un retour à l'état initial instantané après suppression de la sollicitation. Lors de la déformation, le réseau se réorganise et l'entropie diminue ce qui se traduit par une élévation de la température. Lorsque l'effort diminue, les chaînes se contractent et l'élastomère se refroidit simultanément.

Le comportement mécanique de la plupart des élastomères vulcanisés est non linéaire et

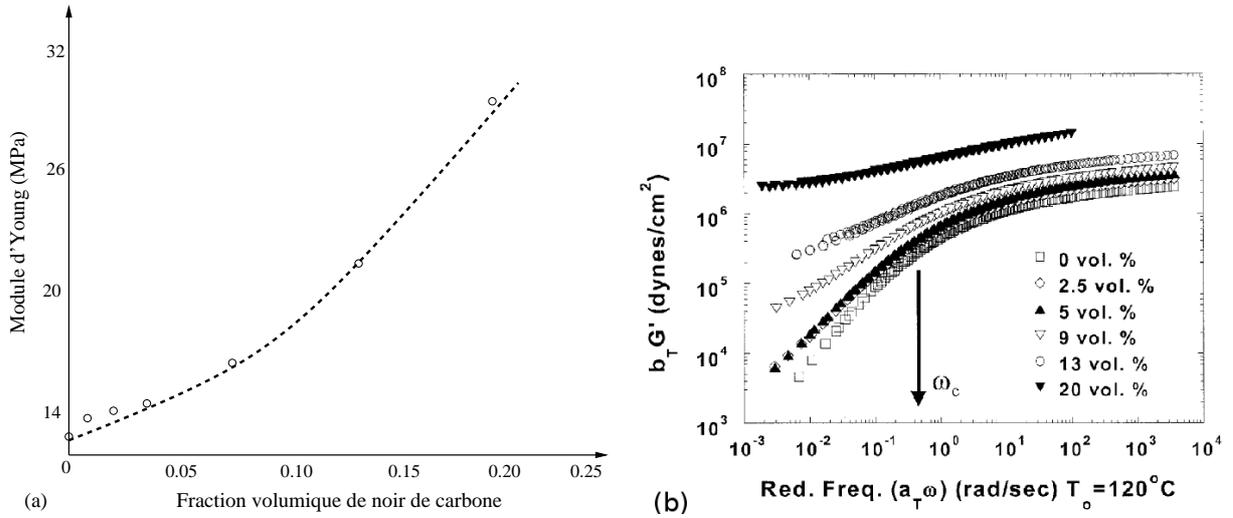


FIG. 2.10 – (a) Module d'Young en fonction de la fraction volumique de noir de carbone sur matériau vulcanisé; (b) courbes maîtresses du module de conservation G' à $T_{ref} = 120^\circ\text{C}$ pour différents mélanges non vulcanisés chargés de noir de carbone. La valeur de G' décroît aux faibles fréquences pour des fractions volumiques inférieures à 9 %v.

quasi-incompressible [Holownia, 1974]. Les courbes contrainte-déformation issues d'essais de traction ne présentent aucune limite d'élasticité nette (seuil d'écoulement), mais un point d'inflexion comme le montre la figure (2.11) [Ehrenstein et Montagne, 2000]. Trois phases sont observées sur cette courbe :

- **phase I** : rigidité initiale de l'élastomère et processus de déplacement de chaînes les unes par rapport aux autres à partir d'un allongement critique.
- **phase II** : les chaînes entre les nœuds s'orientent dans le sens de la sollicitation, augmentant légèrement la contrainte.
- **phase III** : les segments de chaînes alignés peuvent cristalliser ou tout simplement permettre une rigidification provenant de l'extensibilité limite des chaînes macromoléculaires. La contrainte augmente fortement jusqu'à la rupture à de très fortes élongations.

Il est possible de modéliser l'élasticité caoutchoutique en utilisant la théorie statistique avec une distribution gaussienne. On considère les chaînes comme un assemblage indépendant de segments libres en rotation. L'origine de l'élasticité caoutchoutique est entropique et permet une description statistique des nombreuses conformations possibles des segments. L'élasticité dépend de la longueur des chaînes entre les nœuds d'enchevêtrement et des points de réticulation.

Dans le cas d'une approche moléculaire, l'expression de Flory et Huhn [Flory, 1944, Flory, 1979] peut être utilisée. La contrainte de Cauchy (éq. 2.10) est calculée à partir de l'élongation $\lambda = l/l_0$, avec l_0 la longueur initiale et l la longueur actuelle, pour une sollicitation uniaxiale et en considérant le matériau quasi-incompressible.

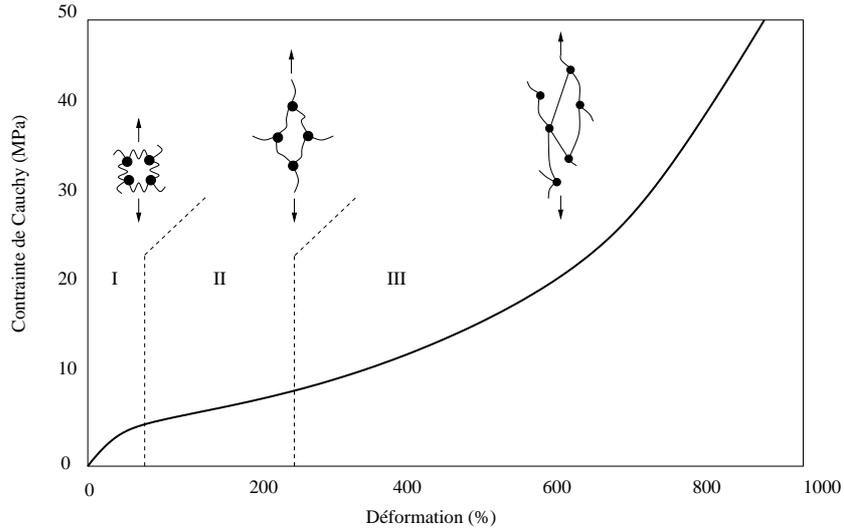


FIG. 2.11 – Courbe contrainte-déformation (essais de traction) d'un élastomère vulcanisé non chargé [Ehrenstein et Montagne, 2000].

$$\sigma = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2.10)$$

avec $G = nkT$, où on considère un réseau constitué de n -chaînes moléculaires par unité de volume, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$ la constante de Boltzmann, T la température en kelvin.

Ce modèle lisse correctement l'expérience uniquement sur de faibles élongations. Par conséquent, Arruda et Boyce [Arruda *et al.*, 1995] ont remplacé l'approche gaussienne par une autre approche qui prend en compte une extensibilité limite des chaînes. L'équation (2.13) devient ainsi :

$$\sigma = \frac{nkT}{3} n^{1/2} \left(\frac{\lambda^2 - \lambda^{-2}}{\lambda_c} \right) \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\lambda_c}{n^{1/2}} \right) \quad (2.11)$$

avec $\lambda_c = [(\lambda^2 + 2/\lambda)/3]^{1/2}$, n est un paramètre qui permet de reproduire la courbure positive, autrement dit le durcissement lors de la traction, \mathcal{L}^{-1} est la fonction inverse de Langevin.

La relation 2.11 permet de décrire le comportement de la matrice élastomère pour les grandes déformations. Dans le cas des élastomères chargés, il est nécessaire d'introduire des modèles différents qui vont être exposés dans la partie suivante.

L'approche phénoménologique permet dans le cadre de l'hyperélasticité d'établir le tenseur des contraintes en dérivant un potentiel hyperélastique W tel que $\underline{\underline{\sigma}} = \partial W / \partial \underline{\underline{\varepsilon}}$. La théorie fondatrice est développée en 1948 par Rivlin [Rivlin, 1948] et propose l'expression 2.12.

$$W(\underline{\underline{C}}) = \sum_{i,j=0,0}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (2.12)$$

avec C_{ij} des paramètres matériau, et I_1 et I_2 le premier et le second invariant du tenseur de Cauchy droit $\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{F}}^t \underline{\underline{F}}$ obtenu à partir du gradient de transformation $\underline{\underline{F}}$. Les invariants sont définis par les expressions suivantes :

$$I_1 = tr(\underline{\underline{C}}) \quad \text{et} \quad I_2 = \frac{1}{2}[I_1^2 - tr(\underline{\underline{C}}^2)] \quad (2.13)$$

Les travaux menés avec Mooney [Mooney, 1940] ont permis d'établir une fonction linéaire des deux invariants I_1 et I_2 permettant de calculer d'énergie de déformation sous la forme :

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (2.14)$$

avec C_{10} et C_{01} deux paramètres matériau du modèle.

D'autres modèles phénoménologiques basés sur les fonctions d'énergie de déformation W sont utilisés pour décrire le comportement hyperélastique des élastomères tel que le modèle de Ogden [Ogden, 1972] utilisé dans la validation industrielle, présentée partie III).

2.3.2 Influence des charges renforçantes

Notion de renforcement

La présence des charges favorise le renforcement du matériau et peut s'expliquer par différents mécanismes. Beaucoup de théories s'appuient sur l'effet hydrodynamique des charges dans un fluide selon la théorie d'Einstein, établie en 1906 [Einstein, 1906]. Les hypothèses de cette théorie correspondent à des cas très simplifiés. On considère des charges rigides sphériques, isolées et bien dispersées dans un milieu continu de viscosité constante η_0 . L'expression qui en découle est la suivante :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (2.15)$$

où la viscosité η du mélange dépend de la fraction volumique du renfort. Smallwood [Smallwood, 1944] a extrapolé cette relation au cas des élastomères en remplaçant la viscosité par le module d'Young :

$$E = E_0(1 + 2.5\phi) \quad (2.16)$$

Toutefois, cette théorie ne s'applique qu'au cas des milieux fortement dilués. Afin de prendre en compte les interactions possibles entre les charges lorsque la teneur augmente, Guth et Gold [Guth et Gold, 1938] se sont appuyés sur l'équation (2.16) et ont ajouté un terme quadratique :

$$E = E_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (2.17)$$

avec E_0 le module de la gomme pure.

La validité de ces équations est limitée aux charges purement sphériques. Il est possible de prendre en compte l'évolution de l'agrégation et l'anisotropie des charges par l'expression 2.18 proposée par Guth [Guth, 1945]. Elle fait intervenir un facteur de forme ψ qui correspond au rapport des axes d'un ellipsoïde enveloppant un agrégat moyen.

$$E = E_0(1 + 0.67\psi\phi + 1.62(\psi\phi)^2) \quad (2.18)$$

Cette équation ne rend que partiellement compte du comportement mécanique des élastomères chargés dans le domaine des petites déformations. Lorsque le taux de charges tend vers des valeurs élevées, les résultats expérimentaux s'éloignent de ces modèles. Les modules d'élasticité sont sous-estimés par rapport à la réalité et cela peut s'expliquer par la présence des interactions entre les particules, la gomme occluse ou par la gomme liée. Certains auteurs comme Wang [Wang, 1998] ont déterminé que la valeur critique de taux de charges, à partir de laquelle une divergence est observée, est inversement proportionnelle à la surface spécifique de la charge.

D'autres travaux récents ont tenté d'améliorer ces expressions en introduisant la notion de compacité maximum, ϕ_{max} , pour des composites particulaires fortement chargés [Smith *et al.*, 2002] :

$$E = E_0 \left(1 + \frac{1.25\phi}{(1 - \phi/\phi_{max})^2} \right) \quad (2.19)$$

Ces modèles sont illustrés sur les figures 2.12(a) et (b), et sont comparés aux résultats expérimentaux de l'étude détaillés dans la partie 3.3. Les modules d'élasticité sont obtenus à partir des essais de traction uniaxiale. La figure 2.12(a) montre que les différents modèles sous-estiment le renforcement lorsque la gomme occluse n'est pas prise en compte. Le modèle de Guth-Gold intégrant le facteur de forme ψ permet d'estimer correctement les résultats expérimentaux pour $\psi = 2$. En revanche, dans le cas où la gomme occluse est prise en compte, les modèles prennent mieux en compte le renforcement comme le montre la figure 2.12(b) pour un facteur de forme $\psi = 1.25$ dans ce cas.

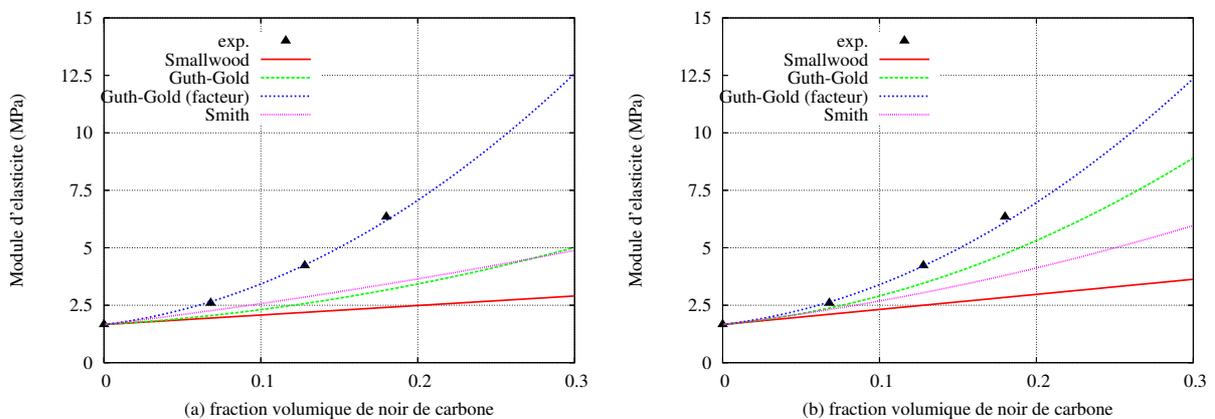


FIG. 2.12 – Evolution du module d'élasticité en fonction de la fraction volumique de noir de carbone. Comparaison modèles-expérience pour des élastomères chargés de N330 (cf partie 3.3) avec la fraction volumique de noir de carbone pour (a) et la fraction volumique effective pour (b).

Cependant, ces expressions empiriques sont limitées car elles ne prennent pas en compte la morphologie complexe des élastomères chargés ni l'influence des charges sur la microstructure de l'élastomère [Mélé, 2004]. Le taux de charges a une influence sur la réponse mécanique comme l'illustre la figure 2.13. Toutefois, la comparaison entre différents types de noir de carbone n'est pas aisée car le comportement mécanique des élastomères chargés dépend de la qua-

lité et de la finesse du noir de carbone qui influe sur la liaison gomme et charges [Curchod, 1984].

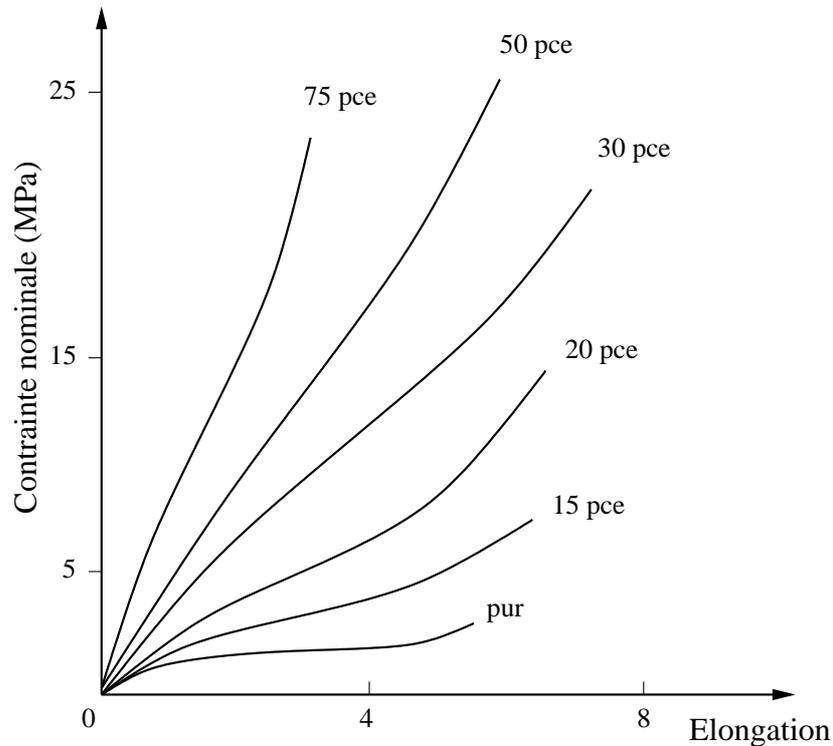


FIG. 2.13 – Influence du taux de noir de carbone sur le comportement mécanique du caoutchouc naturel [Holownia, 1974].

Une autre démarche fait l'objet de récents travaux en s'appuyant sur une approche micro-mécanique [Marcadon, 2005, Marceau, 2003, Ravier *et al.*, 2001]. Cette approche se base sur des méthodes d'homogénéisation permettant de gérer le passage de l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique et inversement. Les premiers travaux réalisés sur l'homogénéisation sont ceux de Voigt et Reuss [Bornert *et al.*, 2001, Forest, 2006], qui se basent sur les propriétés mécaniques et la morphologie des différentes phases présentes dans le mélange pour prédire le comportement macroscopique du matériau composite. En élasticité linéaire, les bornes proposées par Voigt et Reuss permettent d'encadrer les résultats expérimentaux mais les valeurs obtenues sont dans la plupart des cas très éloignées.

L'approche dite autocohérente consiste à prendre en considération la morphologie des charges et faire le choix d'un motif qui soit le plus représentatif du matériau composite [Bornert *et al.*, 2001]. Des modèles micromécaniques sont de plus en plus développés pour modéliser le comportement des élastomères chargés [Ramier, 2004, Marceau, 2003, Bokobza, 2004]. Le modèle actuellement le plus répandu est le modèle autocohérent à $N+1$ phases, où N est le nombre de phases prises en compte [Alberola *et al.*, 2001, Marceau, 2003, Ramier, 2004, Raos, 2003]. La démarche adoptée est l'utilisation de sphères concentriques plongées dans un milieu homogène équivalent (MHE) ayant les propriétés mécaniques du matériau composite. Les paramètres utilisés pour définir les sphères incluses les unes dans les autres sont les fractions volumiques. La position d'une phase

par rapport à une autre joue également un rôle important. Cette approche micromécanique permet de modéliser des élastomères fortement chargés allant jusqu'à 40% en volume pour certains auteurs [Raos, 2003].

Bien que la plupart des travaux utilisent deux phases, il semble assez difficile de décrire correctement le comportement des élastomères chargés avec un modèle à deux phases. Certains travaux proposent des alternatives pour prendre en compte les différentes interactions entre les charges et le polymère [Gauthier *et al.*, 2003]. Ils utilisent un modèle autocohérent 2 + 1 phases en trois étapes. Dans d'autres cas, le nombre de phases N est supérieur à 2 comme dans les travaux de [Marceau, 2003, Mélé *et al.*, 2005] ce qui permet également de prendre en compte la complexité de la morphologie du matériau. Cette approche micromécanique est détaillée plus largement dans la bibliographie de la partie II.

Dans cette partie, nous avons vu que l'introduction des charges dans la matrice élastomère a une influence sur le comportement mécanique. L'origine des mécanismes de renforcement peut s'expliquer par le biais de certaines théories dans un domaine bien défini. Un autre phénomène observé sur les élastomères chargés et mis en évidence par [Payne, 1962, Payne, 1965] est une diminution non linéaire du module d'élasticité en fonction de l'amplitude de déformation, connu sous le nom d'effet Payne. Cette particularité des élastomères chargés est présentée dans le paragraphe suivant.

Influence des charges aux faibles déformations : l'effet Payne

L'évolution non linéaire du module d'élasticité en fonction de la déformation, communément appelée effet Payne, est étudiée dans de nombreux travaux [Krauss, 1984, Maier et Göritz, 1996, Vieweg *et al.*, 1998, Gauthier *et al.*, 2003]. Dans le cas d'essais alternés à différentes fréquences, le comportement d'un matériau chargé évolue considérablement. Le domaine de linéarité du comportement viscoélastique des élastomères non chargés s'étend jusqu'à 50 % environ. Comme le montre la figure 2.14(b), la présence des charges vient réduire ce domaine de linéarité et la non linéarité s'accroît quand la fraction volumique augmente. Quand les déformations tendent vers zéro, un plateau apparaît (module initial G'_0) et correspond au module du plateau caoutchoutique évoqué dans la partie 2.1.1. La valeur du module d'élasticité diminue avec la déformation imposée et tend à se stabiliser vers une valeur de saturation G'_∞ . Les travaux de [Chazeau *et al.*, 2000] montrent que la variation de la pente contrainte-déformation (figure 2.14a) observée sur des essais quasi-statiques en traction uniaxiale traduit également l'effet Payne. Les points *A* et *B* indiqués sur la courbe (2.14a) correspondent aux valeurs du module obtenues au cours d'essais dynamiques à deux amplitudes différentes.

La diminution du module de conservation G' se traduit par une augmentation de la dissipation d'énergie visible sur la figure 2.15(a). Le phénomène est sensible à différents paramètres :

- **teneur en charge** : le module G'_0 est relativement sensible à la fraction volumique de charges contrairement au module G'_∞ . Cette augmentation du module est nette lorsque le seuil de percolation est dépassé.
- **surface spécifique et structure** : l'effet Payne augmente lorsque la surface spécifique de

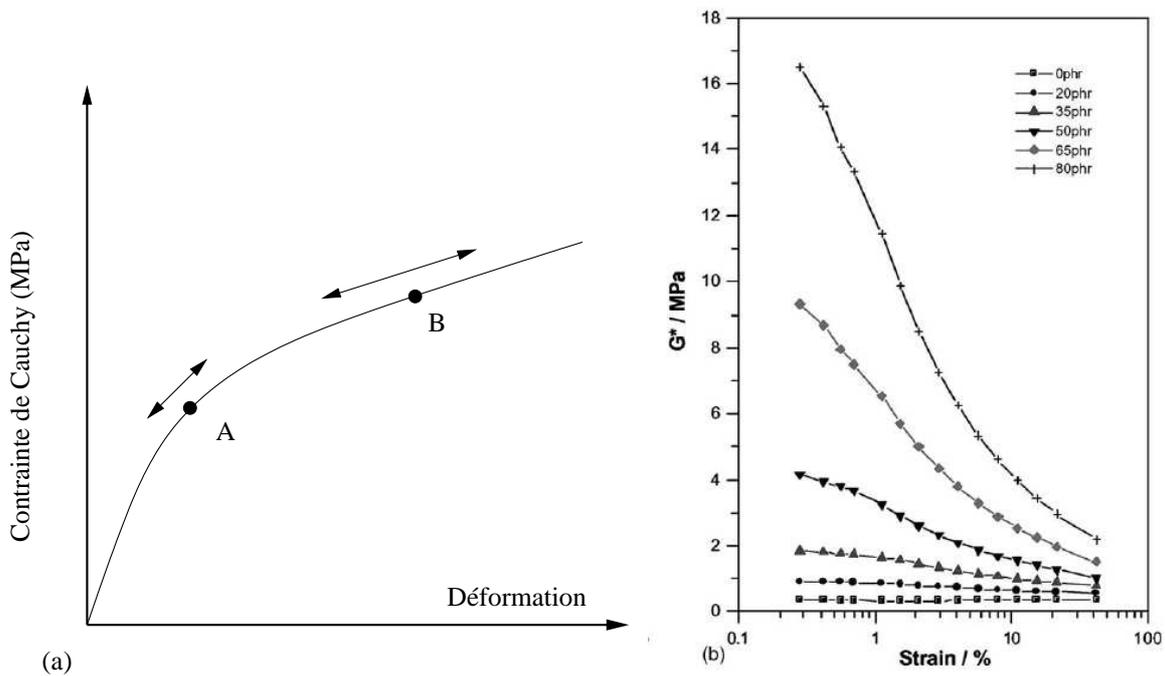


FIG. 2.14 – (a) Contrainte-déformation en traction uniaxiale avec A et B les valeurs du module tangent obtenus sur des essais dynamiques à deux amplitudes différentes [Chazeau *et al.*, 2000]; (b) évolution du module complexe G^* en fonction de l'amplitude de déformation pour différentes fractions volumiques de charges [Fröhlich *et al.*, 2004].

la charge augmente. Comme précédemment, le module d'élasticité initial G'_0 est beaucoup plus sensible à ce paramètre que le module G'_∞ .

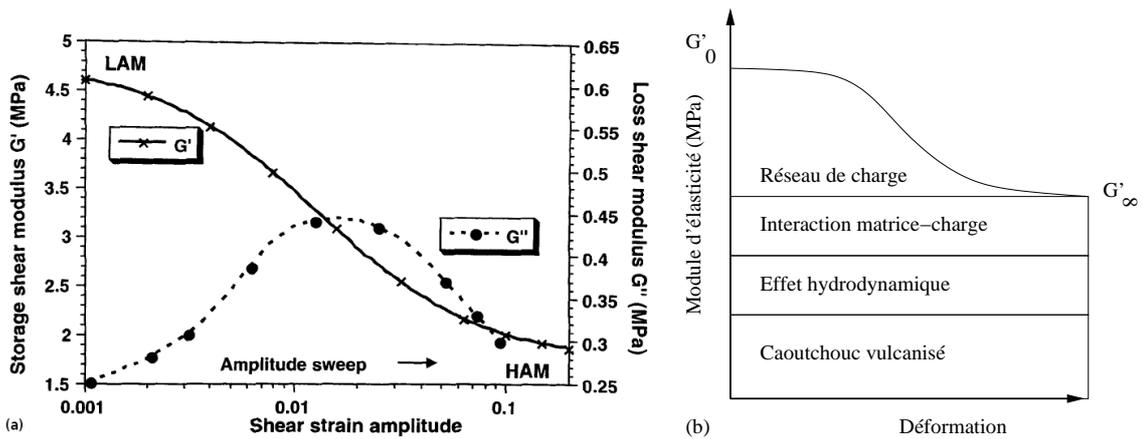


FIG. 2.15 – (a) Modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la déformation pour un caoutchouc naturel chargé à 75 pce à une fréquence de 1 Hz [Chazeau *et al.*, 2000]; (b) contributions des différents phénomènes sur le module de conservation G' en fonction de la déformation [Curchod, 1984, Fröhlich *et al.*, 2004, Vieweg *et al.*, 1998].

L'origine de l'effet Payne est toujours sujet à discussion mais correspondrait à la modification de la morphologie du matériau lors de la sollicitation. Plusieurs théories existent mettant en avant soit un processus de désagglomération ou de rupture du réseau de charges ou encore des mécanismes liés à l'interface charges-polymère [Marceau, 2003]. [Yatsuyanagi *et al.*, 2001] proposent une représentation schématique de cette déstructuration du réseau de charges avec la déformation comme le montre la figure 2.16.

Payne [Payne, 1965] attribue la valeur du module G'_0 aux interactions présentes entre les charges et élastomère-charges. Cette hypothèse semble validée par Flandin [Flandin *et al.*, 2000b], qui met en évidence une corrélation entre la conductivité des élastomères chargés et l'évolution du module d'élasticité en fonction de la déformation. En effet, le module d'élasticité diminue lorsque la déformation augmente et parallèlement la conductivité baisse. Lorsque le réseau est totalement déstructuré, deux paramètres interviennent sur la valeur du module G'_∞ : les effets hydrodynamiques induits par les charges et les interactions fortes entre le polymère et les agrégats.

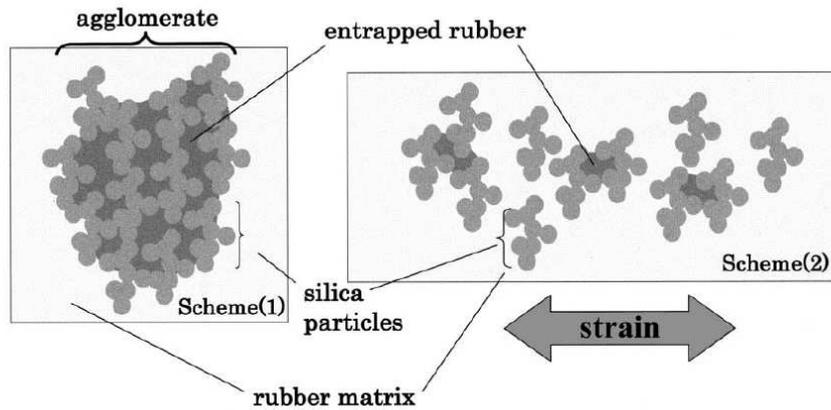


FIG. 2.16 – Représentation schématique de la désorganisation des agglomérats pour un élastomère SBR chargé de silice [Suzuki *et al.*, 2005, Yatsuyanagi *et al.*, 2001].

L'évolution du module d'élasticité est souvent décrit par le schéma 2.15(b). Ce phénomène de non-linéarité élastique des élastomères chargés est décrit par plusieurs modèles. Deux modèles sont souvent évoqués dans la littérature [Marceau, 2003, Ramier, 2004, Vieweg *et al.*, 1998].

Le premier cité est le modèle de Krauss [Krauss, 1984]. Il considère que l'évolution du module G' est induit par la destruction et la reformation du réseau de charges par la présence des forces de van der Waals. Cette modification de la structure s'accompagne d'une augmentation de la dissipation d'énergie mise en évidence par le module de perte G'' . Les essais menés dans ces travaux sont des essais rhéologiques de cisaillement au cours desquels l'évolution du module complexe G^* est mesurée en fonction de la déformation en cisaillement γ qui est reliée à l'angle de rotation de la géométrie. Toutefois, ce modèle (éq. 2.20) ne prend pas en compte les interactions entre les charges et l'élastomère et l'adhésion entre les différentes phases est supposée parfaite. L'évolution des deux modules est donnée par les relations 2.20 en fonction de l'amplitude de déformation en cisaillement γ .

$$\frac{G' - G'_\infty}{G'_0 - G'_\infty} = \left(1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}\right)^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{G'' - G''_\infty}{G''_0 - G''_\infty} = \frac{2\left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^m}{1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad (2.20)$$

avec γ_c la déformation correspondant à la moitié de la chute du module et m un paramètre ajustable.

Le second modèle est celui de Maier et Göritz [Maier et Göritz, 1996]. Ce modèle considère que les chaînes macromoléculaires se désadsorbent lors du chargement mécanique. Lorsque le matériau composite n'est pas sollicité, les chaînes de polymère s'adsorbent à la surface des charges, soit en segments isolés, soit en plusieurs segments consécutifs. Dans le premier cas, les liaisons mises en jeu sont relativement faibles, les rendant instables. Elles sont très sensibles aux sollicitations. En revanche, dans l'autre cas, l'adsorption est plus forte du fait de la présence des différents segments. La liaison entre les charges et l'élastomère est stable. Afin de rendre compte de ces phénomènes de liaisons stables et instables, Maier et Göritz ont développé leur modèle (éq. 2.21) en reliant l'évolution des modules en fonction de la déformation à la quantité de liens stables et instables entre les agrégats et la matrice ; elle est donnée par :

$$G'(\gamma) = G'_{st} + \frac{G'_i}{1 + c\gamma} \quad \text{et} \quad G''(\gamma) = G''_{st} + G''_i \frac{c\gamma}{(1 + c\gamma)^2} \quad (2.21)$$

avec :

- G'_{st} est la contribution des liens stables, incluant les points de réticulation et les liens polymère-charges, autrement dit l'équivalent de G'_∞ ,
- G'_i la contribution des liens instables,
- G''_{st} la contribution induite par les frottements internes dans le polymère,
- G''_i la contribution induite par les glissements des segments,
- c une constante.

Maier et Goritz montrent que le module G'_{st} évolue linéairement avec la fraction volumique de noir de carbone. En revanche, l'évolution de G'_i est non linéaire.

Les charges ont une réelle influence sur le comportement mécanique des élastomères dès le domaine des petites déformations. Toutefois, les pièces techniques en élastomère chargé développées par les industriels subissent de fortes elongations dans la plupart des cas. Le comportement mécanique des élastomères chargés dans le domaine des grandes déformations fait l'objet du paragraphe suivant.

Comportement mécanique aux grandes déformations

Effet Mullins

Une des propriétés les plus connues des élastomères est leur capacité à supporter de grandes déformations comme le montre la courbe 2.11. Cette particularité des élastomères justifie leur utilisation dans de nombreuses applications industrielles. La structure morphologique des élastomères, décrite précédemment, est à l'origine de cette propriété. Certains travaux [Mullins, 1947, Mullins, 1969, Dorfmann et Ogden, 2003] ont étudié le comportement des élastomères sous chargement cyclique. Les courbes 2.17(a) et (b) illustrent quelques particularités

de ces comportements. La contrainte nominale, définie par $\sigma_n = F/S_0$ avec F la force et S_0 l'aire de la section initiale est tracée en fonction de l'élongation λ dans le cas d'un essai de traction uniaxiale pour deux taux de charges (1 et 60 pce). Au regard de ces courbes plusieurs phénomènes peuvent être mis en évidence :

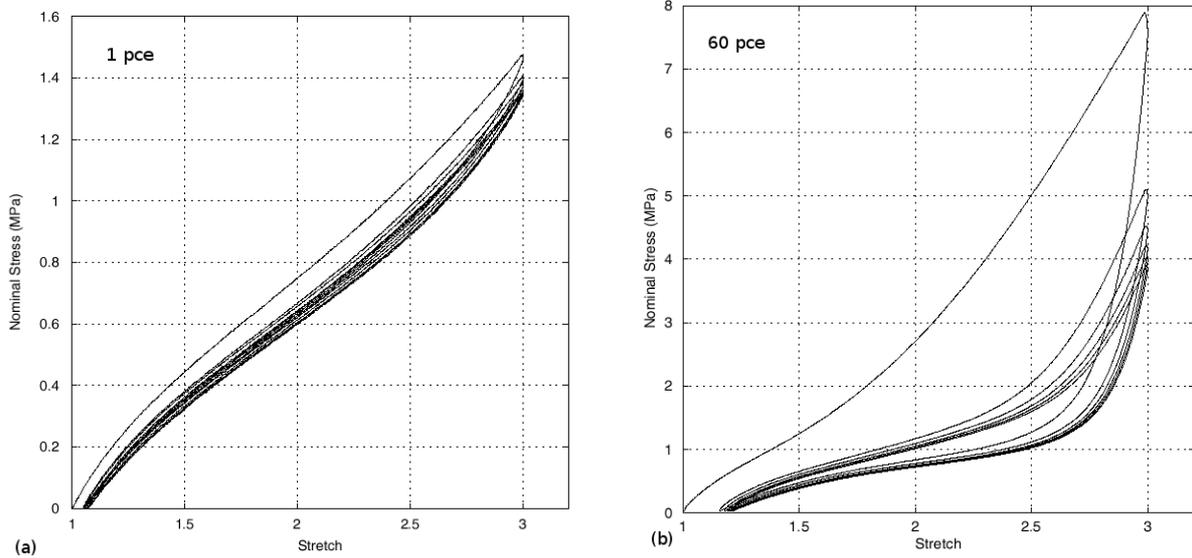


FIG. 2.17 – Contrainte nominale en fonction de l'élongation dans le cas de la traction uniaxiale pour 1 pce (a) et 60 pce (b) de noir de carbone [Dorfmann et Ogden, 2003].

- quel que soit le cycle considéré, on peut voir une différence notable de la valeur de contrainte pour une déformation donnée entre la charge et la décharge, mettant en évidence l'hystérésis du processus. Cette différence est d'autant plus importante que la fraction volumique de charges est importante,
- le niveau de contrainte diminue avec le nombre de cycles et tend à se stabiliser aussi bien en charge qu'en décharge. Cette diminution est connue sous le nom d'effet Mullins ou encore d'accommodation dans le secteur industriel. Cette variation de contrainte est fortement dépendante du taux de noir de carbone comme le montrent les figures 2.17(a) et (b),
- le module du matériau s'accroît avec la quantité de noir de carbone ainsi que la déformation rémanente. Cette déformation correspond à la déformation résiduelle lorsque la contrainte s'annule lors de la décharge. Cependant, cette déformation rémanente se résorbe et disparaît après une durée d'attente suffisamment longue (recouvrance).

L'effet Mullins reste sujet à discussion à ce jour. Certains auteurs [Govindjee et Simo, 1992, Miehe et Keck, 2000] modélisent ce phénomène en basant leur modélisation sur la mécanique de l'endommagement. Dans le cadre de cette étude, la modélisation de l'effet Mullins n'est pas envisagée, autrement dit le modèle micromécanique n'intégrera pas cet assouplissement sous contrainte [Verron, 2003]. Toutefois, l'histoire du matériau est conservée à l'aide des variables internes présentes dans le modèle micromécanique.

Cristallisation sous contrainte

Un autre phénomène apparaît aux grandes déformations sur certains élastomères et en particulier dans le cas d'un caoutchouc naturel, c'est la cristallisation sous contrainte. Certains auteurs *et al.* [Trabelsi *et al.*, 2003] ont étudié cette particularité sur le caoutchouc naturel vulcanisé non renforcé. Les travaux mettent en évidence la cristallisation en imposant un chargement en traction uniaxiale pour de fortes elongations $\varepsilon = 1.8$. La figure 2.18 montre la contrainte en fonction de l'elongation. La cristallisation débute à une déformation logarithmique de $\varepsilon = 1.4$ ($\lambda = 4$) au point A. Une stabilisation est observée entre A et B puis un raidissement important apparaît entre $1.6 < \varepsilon < 1.8$. Lors de la décharge, la contrainte diminue rapidement vers le point D puis tend vers un plateau entre D et E. La courbe est en forme de « ventre » à ce niveau ce qui traduit la cristallisation [Trabelsi *et al.*, 2003]. La valeur du plateau est dépendante de la densité de réticulation du caoutchouc. Lorsque $\varepsilon < \varepsilon_E$, la cristallisation disparaît et l'élasticité du matériau est proche de l'élasticité originale.

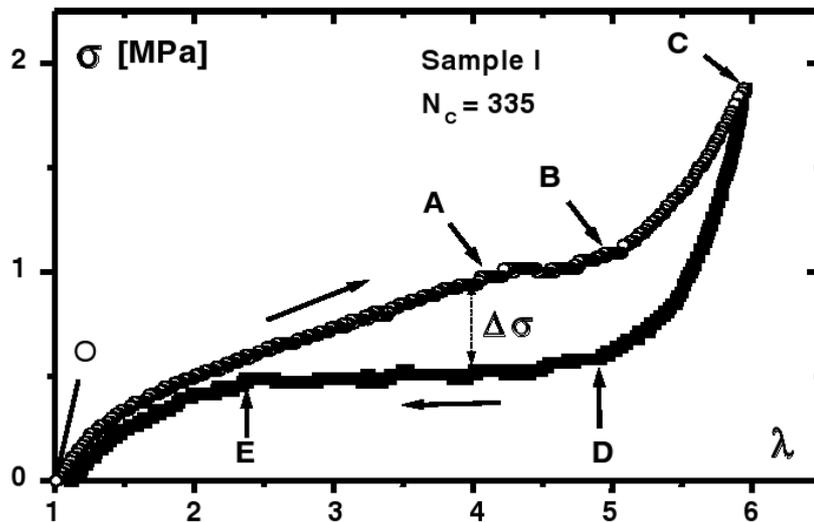


FIG. 2.18 – Evolution de la contrainte en fonction de l'elongation sur un caoutchouc naturel non renforcé, en traction uniaxiale à température ambiante et à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ [Trabelsi *et al.*, 2003].

De plus, la formation des cristallites est favorisée thermodynamiquement et cinématiquement dès qu'une chaîne macromoléculaire atteint une extension critique comme le montre les travaux de [Marchal, 2006]. Les cristallites jouent alors le même rôle qu'un point de réticulation sur le module. La figure 2.19 met en évidence que la fraction volumique de charges influe sur la cristallisation. En effet, la cristallisation débute à des elongations plus faibles lorsque la quantité de noir de carbone augmente dans l'échantillon et l'hystérésis augmente également.

Le phénomène peut apparaître pour des elongations voisines de $\varepsilon = 0.7$ à 1.0 pour un taux de noir de carbone de 50 pce. Toutefois, les pièces techniques de l'étude n'atteignent pas ces déformations lorsqu'elles sont sollicitées. Par conséquent, la modélisation de la cristallisation ne sera pas envisagée dans ce travail.

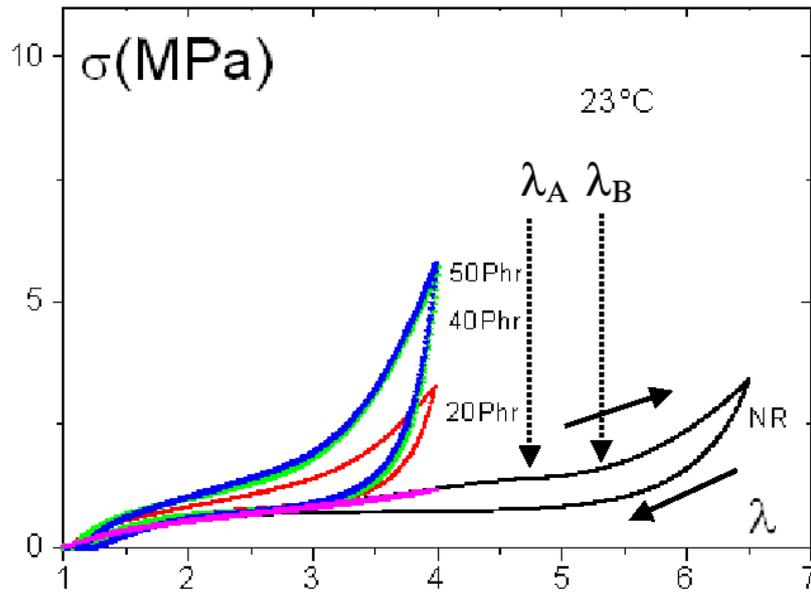


FIG. 2.19 – Evolution de la contrainte nominale en fonction de l'élongation en traction uniaxiale sur la gomme pure (NR) et des élastomères chargés de noir de carbone N375 à 20, 40 et 50 pce [Marchal, 2006].

2.4 Synthèse

Au travers de cet état de l'art, l'influence des charges sur le comportement mécanique des élastomères a été analysée. L'origine de ces modifications est due aux différentes interactions existantes entre les charges elles-mêmes et le polymère. Plusieurs paramètres semblent intervenir dans l'établissement de ces interactions comme la nature, la structure ou encore l'activité chimique des charges. Le renforcement des élastomères s'explique par diverses théories précédemment citées qui s'appuient sur les effets hydrodynamiques, les interactions possibles entre les différentes phases voire la forme des agrégats.

Ces principaux phénomènes mécaniques liés aux élastomères chargés ont été évoqués dans cette bibliographie comme l'effet Payne, l'effet Mullins, la cristallisation sous contrainte ainsi que la notion d'hystérésis. Il semble nécessaire de considérer certains phénomènes afin de modéliser aux mieux le comportement mécanique. Les informations évoquées vont constituer la base de l'étude sur la caractérisation de la microstructure et du comportement mécanique des élastomères chargés élaborés par le partenaire industriel. L'objectif est de développer un modèle pour les matériaux constitués de caoutchouc naturel et de noir de carbone, qui prenne en compte ϕ et S_p pour la description du comportement mécanique en statique et l'effet Payne.

Chapitre 3

Caractérisation des élastomères chargés

Ce chapitre présente les matériaux de l'étude dont la formulation et la mise en œuvre sont assurées par le service « matériau » de l'entreprise. Les mélanges réalisés sont volontairement simplifiés afin de limiter les effets connexes dus aux nombreux constituants (environ vingt) présents dans un mélange industriel. Les ingrédients retenus assurent un mélange homogène et une bonne densité de réticulation. Un contrôle accru des paramètres liés à la durée de vulcanisation est réalisé permettant de déterminer la durée optimale de vulcanisation.

Les expériences liées à la caractérisation de la microstructure sont détaillées dans la partie 3.2. Des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) montrent l'homogénéité des matériaux composites à l'échelle micronique et également les différences en fonction de la fraction volumique de noir de carbone et de leur nature. Des essais de gonflement ont été réalisés sur les différents échantillons vulcanisés afin de caractériser le réseau tridimensionnel. Enfin, le seuil de percolation mécanique est mis en évidence à partir d'essais rhéologiques sur les matériaux non vulcanisés.

La partie 3.3 est dédiée à l'étude du comportement mécanique des matériaux vulcanisés. Des essais quasi-statiques sont menés suivant différentes sollicitations telles que la traction et la compression uniaxiale, le cisaillement simple monotone et alterné. Des essais de relaxation en compression ainsi que des essais à différentes vitesses de déformation complètent la base expérimentale. La détermination du module de compressibilité k est obtenue à l'aide d'un dispositif œdométrique conçu pour l'étude. Par ailleurs, l'objectif est de développer un modèle permettant de répondre aux exigences en sollicitation quasi-statique mais également dynamique. Pour ce faire, des essais spécifiques permettant de caractériser l'effet Payne, décrit dans la bibliographie [Payne, 1962], sont réalisés. Des balayages des faibles aux fortes amplitudes et inversement sont réalisés à différentes fréquences sur des éprouvettes de cisaillement double.

Les caractérisations physico-chimiques et mécaniques ont pour objectif de décrire correctement la microstructure des élastomères chargés, de mettre en place la modélisation micromécanique et de déterminer l'ensemble des paramètres matériaux des modèles proposés.

3.1 Les matériaux de l'étude

Une formulation simplifiée des matériaux a été retenue par le service « matériau » de l'entreprise diminuant ainsi la complexité des effets. Les ingrédients autres que le noir de

carbone sont à quantité constante et les teneurs sont reportées dans le tableau 3.1. Ces éléments d'addition servent à maîtriser la dispersion des charges renforçantes lors du malaxage pour l'homogénéité du mélange, et à assurer la cinétique et la densité de réticulation. L'objectif de l'étude étant de rendre compte de l'influence de la fraction volumique ϕ de la charge, cinq teneurs sont choisies : 0, 2, 5, 15, 30 et 45 pce.

TAB. 3.1 – Composition des mélanges en pce et masse volumique des constituants

Constituants (i)	masse (g) pour 100 g de caoutchouc m_i (pce)	masse volumique ρ_i (g.cm^{-3})
caoutchouc naturel	100	ρ_{rb}
acide stéarique	†	†
activateur ZnO	†	†
noir de carbone	$0 < X < 45$	ρ_{cb}
soufre	†	†
accélérateur CBS	†	†
Total	† + X	-

Les charges renforçantes de type noir de carbone diffèrent selon les procédés de fabrication. Ils sont rangés en différentes familles suivant leur surface spécifique, leur activité chimique et de leur structure [Leblanc, 2002]. La norme ASTM permet de classer les noirs de carbone et chaque noir est décrit par trois chiffres.

- le premier désigne les neuf classes de noirs de carbone caractérisés par une fourchette de diamètre moyen des particules élémentaires qui les composent, auxquels correspondent des surfaces spécifiques,
- le second correspond à l'indice de structure,
- le troisième est réservé à la désignation de caractéristiques particulières.

Afin de rendre compte de la nature de la charge sur le comportement des élastomères, les deux noirs de carbone retenus sont le N330 HAF et le Spheron 5000 A qui est proche d'un N650. Leurs caractéristiques sont distinctes et permettent ainsi de voir l'influence de la nature de la charge. Les mélanges sont notés respectivement NX et SX dans la suite de l'étude, où X est la masse de noir de carbone pour 100 g de caoutchouc (pce) dans le mélange. Le tableau 3.2 indique les principales caractéristiques des noirs de carbone de l'étude données par le fournisseur CABOT [Vicario, 2001].

TAB. 3.2 – Caractéristiques principales des noirs de carbone de l'étude [Vicario, 2001]

Référence	diamètre de particules (nm)	surface spécifique S_p ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	DBP ($\text{ml}.(100\text{g})^{-1}$)
N330-HAF	29	84	101
N650	50	27	122

La fraction volumique de noir de carbone est réalisée en prenant en compte l'ensemble des constituants avec la relations 3.1 et les valeurs sont reportées dans le tableau 3.5.

$$\phi = \frac{X/\rho_{cb}}{\sum m_i/\rho_i} \quad (3.1)$$

TAB. 3.3 – Correspondance entre pce et fraction volumique de noir de carbone

pce	fraction volumique
2	0.010
5	0.024
15	0.068
30	0.128
45	0.179

D'autre part, le constituant majoritaire est le caoutchouc naturel, soit le *cis*-1,4 polyisoprène. Une analyse du caoutchouc naturel de l'étude a été réalisée et les valeurs sont reportées dans le tableau 3.4.

TAB. 3.4 – Masses molaires et indice de polydispersité

Matériau	\bar{M}_n (kg.mol ⁻¹)	\bar{M}_w (kg.mol ⁻¹)	<i>I</i>
<i>cis</i> - 1,4 polyisoprène	316.8	672.7	2.1

La structure chimique et les caractéristiques des macromolécules de la matrice élastomère influent sur la quantité de « gomme liée » définie par Leblanc [Leblanc, 2002]. Le polymère utilisé a un indice de polydispersité $I = 2.1$. Cette valeur d'indice semble faible pour un caoutchouc naturel car certains travaux montrent que I est compris entre 2 et 11 [Kovuttikulrangsie et Sakdapipanich, 2004].

3.1.1 Mélangeage et mise en œuvre

Le mélangeage et la mise en œuvre sont des étapes déterminantes pour la qualité des pièces en élastomère. Les ingénieurs de SPBT ont déterminé le protocole le plus adapté pour s'assurer d'une bonne reproductibilité lors de la caractérisation physico-chimique et mécanique. La plastification de l'élastomère de base s'opère pendant la phase de malaxage et les différents ingrédients sont ajoutés dans le mélangeur interne. Cette opération est délicate car elle conditionne les propriétés finales du matériau et doit être réalisée rapidement pour éviter toute dégradation prématurée de l'élastomère. Lors de la stabilisation du couple appliqué au mélangeur caractérisant la fin de la dispersion des ingrédients, le mélange est refroidi énergiquement. Les informations relatives au malaxage des matériaux sont indiquées dans le tableau 3.5 et une courbe type d'évolution de la température et de l'énergie fournie au mélangeur en fonction du temps de malaxage est illustrée sur la figure 3.1.

TAB. 3.5 – Informations relatives au malaxage

Mélange	Temps de malaxage (s)	Température maximale (°C)	Energie fournie (kWh)
N0	†	†	†
N5	†	†	†
N15	†	†	†
N30	†	†	†
N45	†	†	†
S5	-	-	-
S15	†	†	†
S30	-	-	-
S45	†	†	†

La figure 3.1 montre que la température dans le malaxeur augmente lors du mélangeage. La température du pic croît avec la fraction volumique de charges traduisant une viscosité plus importante de la matière (tableau 3.5).

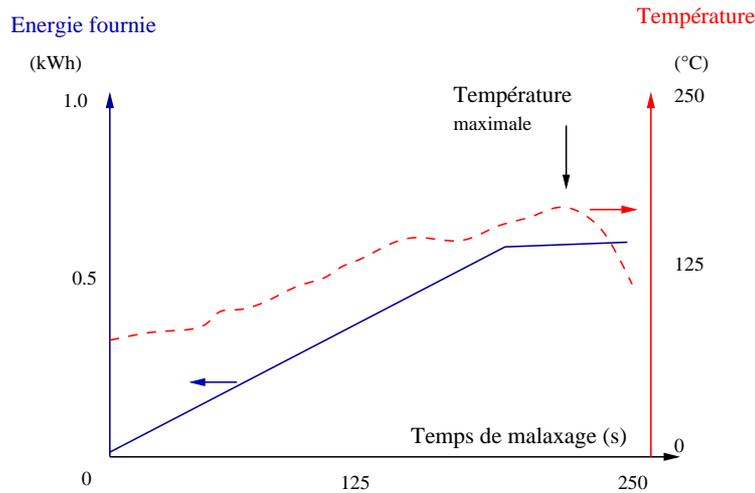


FIG. 3.1 – Courbe d'évolution type de la température et de l'énergie en fonction du temps de malaxage

Une fois les mélanges obtenus, les pièces sont mises en forme et vulcanisées dans le moule. Le moulage permet de vulcaniser la pièce directement, contrairement à l'extrusion ou au calandrage qui conduisent à des semi-produits ; les pièces sont alors réticulées dans un second temps [Laraba-Abbes, 1998].

3.1.2 Détermination de la durée optimale de vulcanisation

Une des difficultés dans la mise en œuvre des élastomères chargés est de déterminer la durée optimale de vulcanisation (DOV). Ce laps de temps est déterminant pour obtenir une pièce ayant des propriétés mécaniques optimisées. La démarche consiste à faire varier la durée de

cuisson pour une même formulation et à observer les caractéristiques mécaniques des pièces obtenues. Deux critères peuvent être retenus pour déterminer la DOV :

- la contrainte atteinte pour une déformation donnée : la durée optimale de vulcanisation correspond à la durée minimale pour laquelle la contrainte est la plus élevée pour une déformation donnée,
- la déformation rémanente : la durée optimale de vulcanisation correspond à la durée minimale pour laquelle la déformation rémanente est la plus faible lorsque l'échantillon est déchargé.

Le tableau 3.6 indique les DOV retenues après des mesures réalisées sur des plots Goodrich en compression et sur des éprouvettes haltères H2 en traction (cf. paragraphe 3.3.1). Les matériaux sont vulcanisés aux environs de 180°C.

TAB. 3.6 – Durées de vulcanisation optimales retenues pour la base expérimentale

Mélange	Goodrich (min)	H2 (min)	Mélange	Goodrich (min)	H2 (min)
Gomme	†	†	-	-	-
N2	†	†	S2	†	†
N5	†	†	S5	†	†
N15	†	†	S15	†	†
N30	†	†	S30	†	†
N45	†	†	S45	†	†

La DOV est dépendante du volume de l'éprouvette et de la fraction volumique de noir de carbone. En effet, les charges renforçantes favorisent la conduction de la chaleur au sein de la matrice élastomère réduisant ainsi la DOV. Cette variation des durées de cuisson entre les différents échantillons en fonction de leur formulation peut entraîner des densités de réticulation différentes.

3.2 Caractérisation de la microstructure

La caractérisation de la microstructure est une étape importante lorsqu'on s'intéresse à la mécanique des matériaux hétérogènes. En effet, il est nécessaire de comprendre les différentes interactions entre les hétérogénéités afin de définir un motif représentatif de la microstructure. Plusieurs analyses sont menées pour observer et caractériser la microstructure des élastomères chargés.

3.2.1 Observations au Microscope Electronique à Balayage

Des observations au MEB ont été menées sur l'ensemble des échantillons de l'étude. Les échantillons sont préparés à partir d'une éprouvette de traction plongée dans un bain d'azote pour la rompre de manière fragile. La surface rompue est ensuite recouverte d'une couche d'argent pour éviter que l'éprouvette se charge électriquement. Les conditions d'observation

sont inspirées des travaux de Chazeau [Chazeau *et al.*, 2000]. La tension d'accélération est égale à 15 kV et la comparaison se fait à un même grossissement de 27000. Les images réalisées sur les échantillons N0, N15, N30, N45, S30 et S45 sont illustrées sur la figure 3.2.

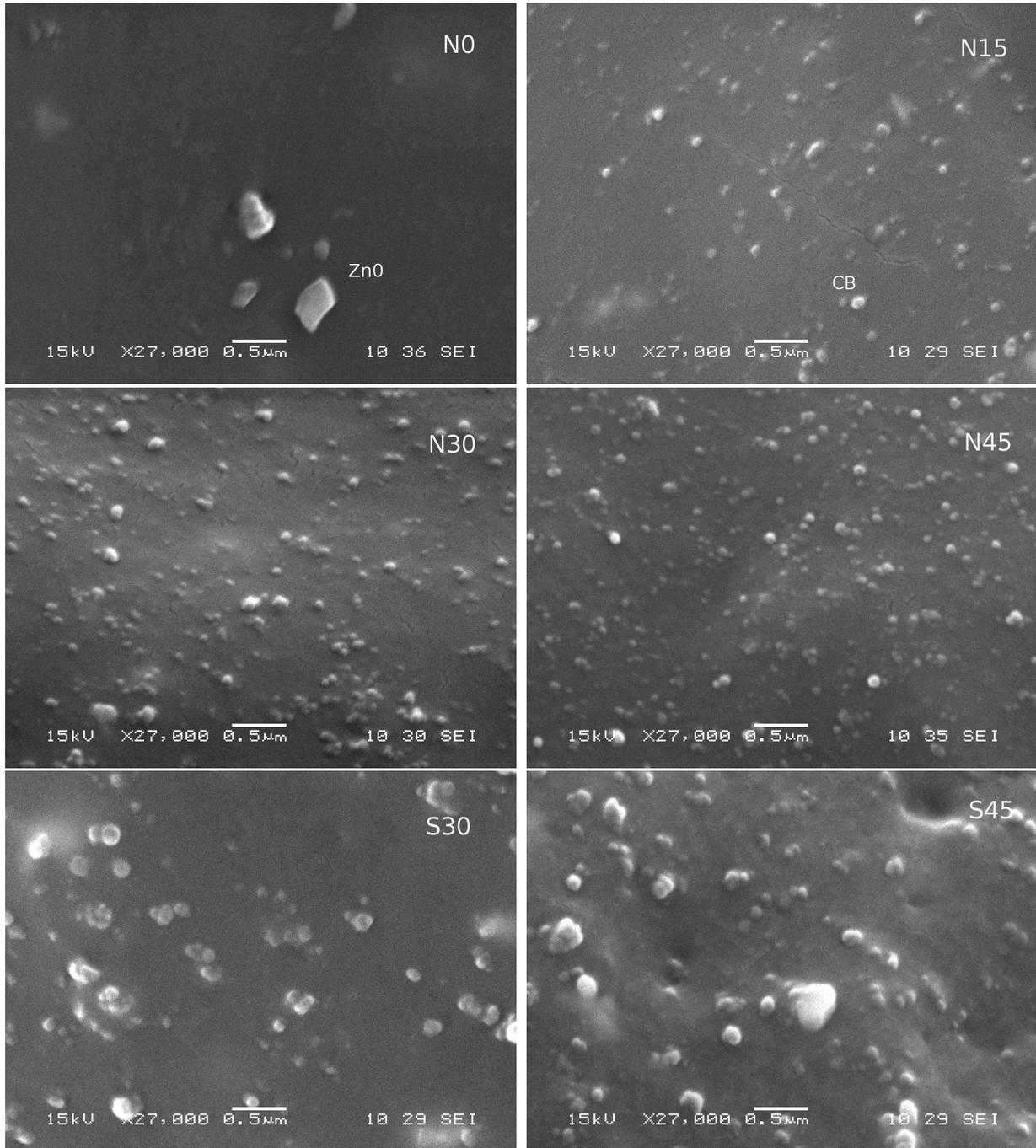


FIG. 3.2 – Observations des matériaux au Microscope Electronique à Balayage : N0 (présence de ZnO), N15 (noir de carbone), N30 et N45 ; S30 et S45.

Les observations réalisées sur le matériau non chargé N0 montrent la présence de résidus d'activateur ZnO. Une analyse par détection d'éléments chimiques a révélé du zinc lors de

l'observation. Ces résidus d'activateur sont très dispersés et peu nombreux. Les micrographies des matériaux chargés montrent un bon état de dispersion des objets correspondant probablement aux agrégats de noir de carbone dans la matrice élastomère. L'évolution de la quantité de charges est observée entre N15, N30 et N45. En s'intéressant à la nature du noir de carbone, il apparaît que les objets observés sur les échantillons de type N ont une taille nettement inférieure à celle des objets présents dans les matériaux S. Ces observations sont en accord avec les travaux de [Wang *et al.*, 1993] qui ont montré que la taille des particules dépend de la surface spécifique et que la distance entre les agrégats dépend de ϕ et de S_p . Ils déterminent un diamètre moyen de l'agrégat d_{ag} à partir de la relation 3.2 et une distance moyenne entre agrégats δ_{ag} avec l'équation 3.3. Soit d_p le diamètre de la particule :

$$d_p = \frac{6}{\rho_{cb}S_p} \quad \text{ce qui entraîne :} \quad d_{ag} = \frac{6}{\rho_{cb}S_p}\beta^{1.43} \quad (3.2)$$

avec $\beta' = \phi_e/\phi$ (éq. 2.5). Le diamètre moyen théorique des agrégats pour les mélanges NX et SX sont respectivement de $0.076 \mu\text{m}$ et $0.272 \mu\text{m}$. La distance entre agrégats s'exprime par :

$$\delta_{ag} = \frac{6}{\rho_{cb}S_p}(k'\phi^{-1/3}\beta'^{-1/3} - 1)\beta'^{1.43} \quad \text{où } k' \text{ est une constante} \quad (3.3)$$

Les travaux de [Yurekli *et al.*, 2000] montrent également que la taille moyenne des agrégats de noir de carbone est indépendante de la fraction volumique. Il estime la taille moyenne du diamètre équivalent d'une sphère pour des agrégats de N234 à $0.035 \mu\text{m}$. Une analyse quantitative sur les images MEB a été réalisée à l'aide du logiciel libre de traitement d'image MESURIM [Madre, 2006]. Les images sont transformées en noir et blanc en imposant un seuil de contraste pour mettre en évidence les objets. Les images sont ensuite traitées avec le logiciel pour remonter à la taille des objets comme le montrent les figures 3.3(a) et (b). Les résultats obtenus par analyse d'image indiqués dans le tableau 3.7 montrent que la surface moyenne des objets est indépendante de la fraction volumique dans le cas des mélanges NX. En revanche, la surface moyenne augmente légèrement avec ϕ dans le cas des mélanges SX.

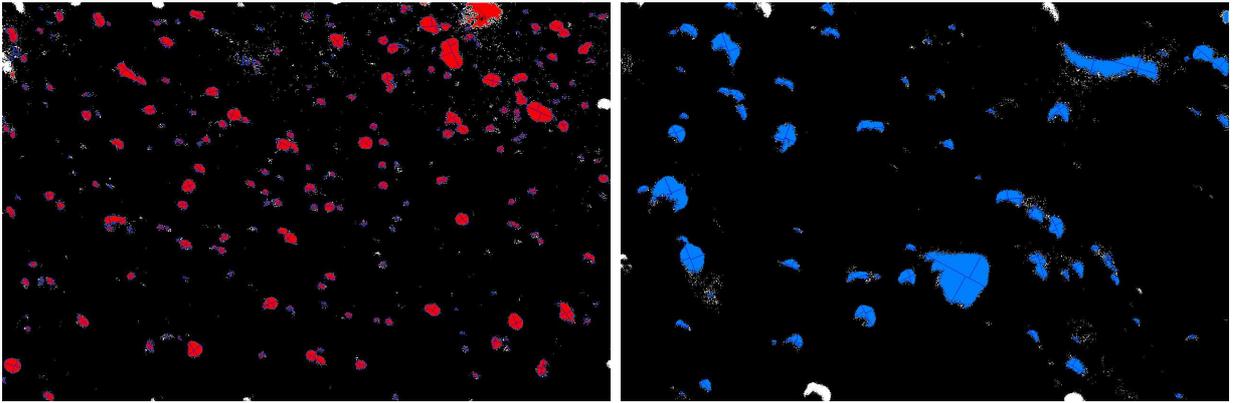


FIG. 3.3 – Mesures de la taille des objets (MESURIM) sur des images traitées pour les mélanges chargés à 45 pce de type N en rouge et de type S en bleu .

La surface moyenne des agrégats présents dans les mélanges NX est de l'ordre de $2.8 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ et celle des agrégats observés dans les mélanges SX de l'ordre de $7.8 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$, soit un ratio

TAB. 3.7 – Surface des objets par analyse d’image sur les mélanges NX et SX

Surface (μm^2) ϕ	NX			SX		
	0.068	0.124	0.180	0.068	0.124	0.180
Moyenne	0.0024	0.0024	0.0027	0.0061	0.0085	0.0096
Ecart type	0.0038	0.0032	0.0035	0.0101	0.0162	0.0202

de 2.8. Le diamètre équivalent d’une sphère peut être calculé à partir des surfaces observées. On obtient respectivement pour N et S, $d_N = 0.060 \mu\text{m}$ et $d_S = 0.100 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par [Yurekli *et al.*, 2000] et que les diamètres moyens théoriques calculés avec la relation 3.2. Le diamètre moyen d’un agrégat obtenu avec l’analyse d’image pour le type S est sous-estimé par rapport au diamètre moyen calculé. Cette sous-estimation peut s’expliquer par des mesures de surfaces réalisées en deux dimensions et le choix du seuil de saturation peut également supprimer une partie de l’objet.

3.2.2 Caractérisation du réseau tridimensionnel : gonflement

La vulcanisation permet de créer des liaisons chimiques entre les macromolécules qui forment un réseau tridimensionnel stable. Pour contrôler la qualité de la vulcanisation, autrement dit, connaître la densité de réticulation présente dans le matériau vulcanisé, une norme ASTM D471 a été mise en place. Le protocole expérimental consiste à plonger un échantillon de caoutchouc vulcanisé dans un bon solvant et à observer son gonflement [M.S.Sobhy *et al.*, 2003]. L’influence de la fraction volumique du noir de carbone sur la vulcanisation du caoutchouc naturel est étudiée et s’inspire de plusieurs travaux [P.Boochathum et W.Prajudtake, 2001, M.S.Sobhy *et al.*, 2003, Bokobza, 2004, Hwang et Wei, 2004, Ramier, 2004, K.Ravichandran et N.Natchimuthu, 2005].

Résultats expérimentaux

Le solvant utilisé pour gonfler le réseau élastomère est le toluène (C_7H_8). Les informations associées à ce produit se trouvent dans le tableau 3.8 [Bonnard *et al.*, 2004, Hwang et Wei, 2004].

TAB. 3.8 – Informations relatives au toluène (C_7H_8)

Solvant	Masse molaire (g.mol^{-1})	Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)	Masse volumique ρ_{sol} (g.cm^{-3})	Point d’ébullition ($^{\circ}\text{C}$)
toluène	92.14	106.1	0.867	110.6

L’expérience a été menée sur la gomme pure et sur les mélanges chargés à 15, 30 et 45 pce avec les deux types de noir. Afin d’observer la reproductibilité du test de gonflement, trois expériences ont été lancées simultanément mais la cinétique de gonflement n’est pas étudiée. En se basant sur les travaux de [Ramier, 2004] qui s’intéressent à un SBR chargé de silice, les échantillons de masse initiale m_i proche de 500 mg sont laissés dans un excès de toluène durant six jours à une température voisine de 293 K.

La masse du matériau gonflé m_g est mesurée après un léger séchage en surface. Le composite est ensuite placé en étuve sous vide, à la température de 60°C durant 12 h afin d'éliminer complètement le solvant. La masse séchée m_s est alors mesurée.

Le taux de gonflement G correspond au rapport entre le volume gonflé du polymère réticulé dans le composite, après extraction des chaînes libres et le volume sec [Ramier, 2004]. Les masses d'élastomère chargé gonflé m_g et sec m_s sont calculées à partir des relations :

$$m_g = m_r + m_{sol} + X \text{ et } m_s = m_r + X \text{ donc } m_{sol} = m_g - m_s,$$

avec m_r la masse de caoutchouc naturel et m_{sol} la masse de solvant. Le gonflement peut s'exprimer alors par :

$$G = \frac{m_r/\rho_{rb} + m_{sol}/\rho_{sol}}{m_r/\rho_{rb}} = 1 + \frac{\rho_{rb}}{\rho_{sol}} \frac{m_{sol}}{m_r},$$

Soit φ_m la fraction massique de charges dans le matériau :

$$\varphi_m = \frac{X}{X + m_r} \quad (3.4)$$

Le gonflement peut être déterminé expérimentalement par la relation :

$$G = 1 + \frac{\rho_{rb}}{\rho_{sol}} \left(\frac{m_g - m_s}{m_s} \right) \frac{1}{1 - \varphi_m} \quad (3.5)$$

De plus, la densité de réticulation ν du matériau vulcanisé peut être obtenue à partir de l'équation (3.6) de Flory-Rehner [Hwang et Wei, 2004, M.S.Sobhy *et al.*, 2003, P.Boochathum et W.Prajudtake, 2001].

$$\nu = -\frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{2(V_r^{1/3} - 0.5V_r)\rho_{rb}V_{sol}} \quad (3.6)$$

avec V_r la fraction volumique d'élastomère dans le gel gonflé, V_{sol} le volume molaire du solvant (tableau 3.8), χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins polymère-solvant qui est égal à 0.43 pour NR-toluène [K.Ravichandran et N.Natchimuthu, 2005]. Les points d'ancrage sur le noir de carbone sont assimilés à des ponts de vulcanisation d'après Flory-Huggins.

La fraction volumique d'élastomère V_r est calculée à partir de l'équation 3.7 :

$$V_r = \frac{(m_s - m_c)/\rho_{rb}}{(m_s - m_c)/\rho_{rb} + (m_g - m_s)/\rho_{sol}} \quad (3.7)$$

D'après certains auteurs [Bokobza, 2004], il est possible de remonter à la masse moléculaire moyenne en poids entre nœuds de réticulation M_c à partir de la relation 3.8 :

$$M_c = \frac{1}{\nu} \quad (3.8)$$

Cette grandeur peut être utilisée dans une relation entre la contrainte et l'élongation [W.Gedde, 2001] :

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right), \quad \text{soit} \quad E = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \quad (3.9)$$

avec ρ la masse volumique de l'élastomère, $R = 8.3145 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ la constante des gaz parfaits, T la température en kelvin, M la masse moléculaire du polymère et λ l'élongation.

L'influence de la fraction volumique et de la nature de la charge sur la réticulation est observée selon différentes grandeurs évoquées dans cette partie.

Analyse des résultats

La figure 3.4(a) montre l'évolution du gonflement en fonction de la fraction volumique de charges. L'introduction de charges diminue le gonflement du réseau réticulé comme le montre les travaux de [Bokobza, 2004] et de [Wolff et Wang, 1992]. Par ailleurs, la nature de la charge semble avoir une légère incidence sur le gonflement. Les mélanges NX gonflent plus facilement par rapport aux mélanges SX pour une même quantité de noir de carbone. L'écart entre les résultats du NX et SX est d'autant plus important que la teneur en noir de carbone est élevée.

La figure 3.4(b) montre l'évolution de la densité de réticulation en fonction de la fraction volumique de noir calculée avec l'équation 3.6. Les valeurs montrent que la présence de charges dans le mélange accroît le nombre de points d'ancrage. Les mélanges SX sont légèrement plus résistants au gonflement que les mélanges NX lorsque la teneur en noir dépasse les 30 pce qui pourrait s'expliquer par une fraction volumique effective de renfort $\phi^e(S) \geq \phi^e(N)$. Les valeurs de la masse moyenne en poids entre nœuds de réticulation ainsi que les modules d'élasticité calculés à partir de la relation 3.9 sont indiquées dans le tableau 3.9. Les modules d'élasticité obtenus à partir de M_c sont nettement inférieurs aux modules d'élasticité mesurés sur les essais mécaniques (cf. tableau 3.12). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le modèle de Flory-Huyggins utilisé dans cette étude ne prend pas en compte la présence des enchevêtrements ni la théorie de la fluctuation des jonctions. Il est à noter également que le gonflement est une sollicitation au grande déformation.

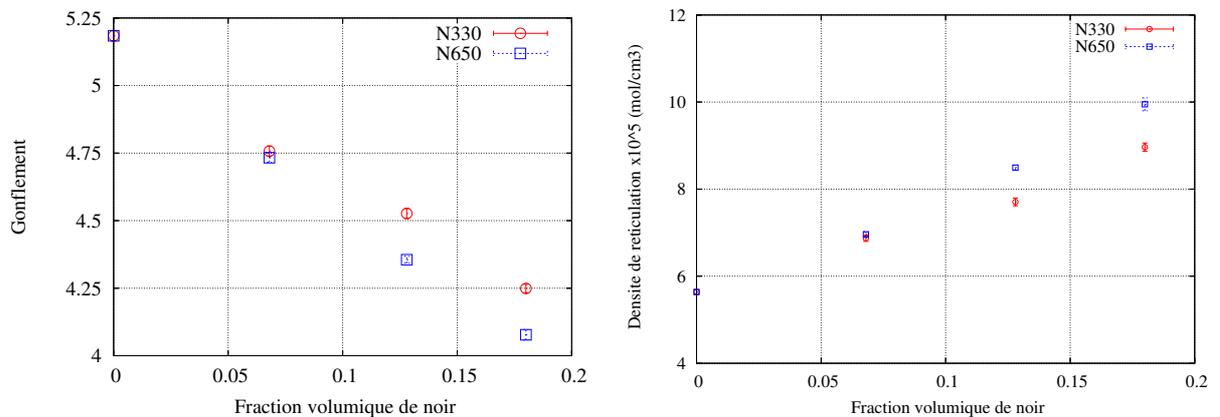


FIG. 3.4 – (a) Evolution du gonflement en fonction de la fraction volumique de noir ; (b) Densité de réticulation en fonction de la fraction volumique de noir.

TAB. 3.9 – Masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation et modules d'élasticité

pce	ϕ	NX		SX	
		M_c ($g.mol^{-1}$)	E (MPa)	M_c ($g.mol^{-1}$)	E (MPa)
0	0	17738 ± 160	0.11	17738 ± 160	0.11
15	0.068	14554 ± 151	0.14	14370 ± 136	0.14
30	0.128	12977 ± 151	0.16	11773 ± 75	0.17
45	0.180	11153 ± 117	0.18	10051 ± 154	0.20

Conclusion

Les charges semblent favoriser la réticulation comme le montre la figure 3.4(b), laissant supposer que leur présence augmente le nombre de noeuds entre les macromolécules ce qui rejoint les travaux de [Marchal, 2006]. De plus, la nature du noir de carbone semble jouer un rôle sur les interactions physico-chimiques entre les chaînes macromoléculaires et les charges. Les matériaux chargés de N650 sont plus résistants au gonflement que ceux chargés de N330. Les résultats diffèrent légèrement entre N330 et N650 d'autant plus que la teneur en noir est élevée et on peut estimer un écart maximal sur G de 5%.

3.2.3 Détermination de la quantité de gomme liée

Introduction

La détermination de la quantité de gomme liée est inspirée des travaux de J.L Leblanc [Leblanc, 2000, Leblanc, 2002]. L'étude est réalisée sur différents teneurs allant de 0 à 45 pce, pour les deux types de noir sur matériaux non réticulés. L'objectif est d'estimer une quantité de gomme qui interagit avec les charges et éventuellement sur sa structure après extraction.

Procédure expérimentale

L'étude menée par J.L Leblanc [Leblanc, 2000] est bien adaptée aux matériaux fortement chargés de noir de carbone relativement renforçant comme le N330 HAF. Cependant, lorsque le taux de noir de carbone diminue, il est difficile de séparer entièrement le solide du liquide. La filtration se fait à l'aide d'un tissu dont la taille de maille est relativement fine (100 μm). Le protocole expérimental est décrit sur la figure 3.5.

Les informations relatives au protocole sont indiquées ci-dessous :

- le toluène à 99,9% est mis en excès, environ 50 ml ,
- environ 1g d'élastomère ou de mélange coupé en petits morceaux de quelques dixièmes de grammes,
- toile filtrante avec une ouverture de maille de 100 μm et un diamètre de fil de 51 μm .

Ce protocole s'appuie également sur les travaux de J. Ramier [Ramier, 2004], qui utilise une centrifugeuse pour séparer les éléments solides du solvant. En effet, pour des fractions volumiques faibles et des charges peu renforçantes, des parties solides peuvent passer au travers des mailles du filtre. Par conséquent, la séparation des constituants s'est faite en partie par

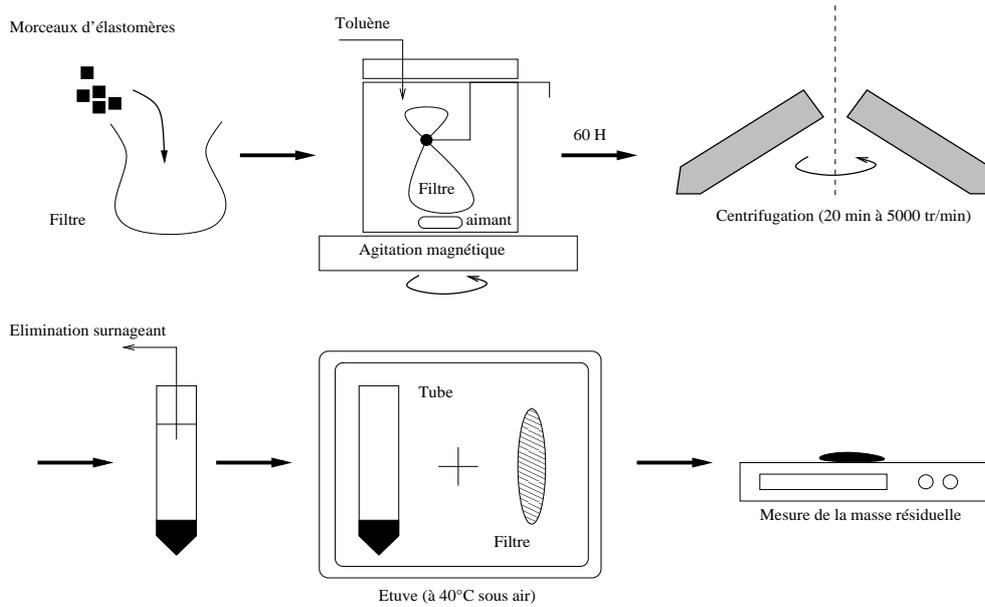


FIG. 3.5 – Description du protocole d'extraction de la gomme libre.

centrifugation. De plus, pour réduire les temps d'extraction, les échantillons sont placés sous agitation magnétique.

Dans le cas où l'élastomère n'a pas subi de vulcanisation, il est possible d'extraire une certaine quantité de caoutchouc qui est supposée non liée aux charges [Leblanc, 2002]. Afin de voir si ce solvant solubilise entièrement l'élastomère, le caoutchouc non chargé a été testé seul. La gomme pure se solubilise entièrement laissant apparaître une solution blanchâtre traduisant la présence des différents constituants autres que le noir de carbone.

L'étude de [Ramier, 2004] montre qu'un seul et unique lavage au xylène est utile. Après avoir séparé les parties solides des parties liquides, le surnageant a été enlevé et les résidus présents à la fois dans les tubes et sur les filtres ont été placés en étuve à 40°C sous air. Les résidus secs sont ensuite pesés pour déterminer la quantité de gomme liée.

Analyse des résultats

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau 3.10, m_{init} la masse initiale de l'échantillon, m_{res} la masse résiduelle sur le tube, m_{tot} la masse totale résiduelle. Pour la gomme pure, le résidu obtenu n'est pas considéré comme de la gomme liée.

Deux hypothèses sont faites pour déterminer la proportion de gomme liée par rapport à la gomme présente dans le matériau :

- (a) dans le premier cas, le solvant solubilise uniquement la gomme libre ce qui conduit à une sous-estimation de la gomme liée.

$$f_{gl}^a = \frac{m_0 - (m_{init} - m_{res})}{m_0} \quad (3.10)$$

TAB. 3.10 – Mesure de la masse résiduelle

Matériau	ϕ	m_0	m_{init}	m_{res}	m_{res}	m_{tot}
		(g)	(g)	sur filtre (g)	dans tube (g)	résiduelle (g)
N0	0.000	0.97	†	†	†	†
N5	0.024	0.89	†	†	†	†
N15	0.068	0.87	†	†	†	†
N30	0.128	0.75	†	†	†	†
N45	0.180	0.65	†	†	†	†
S5	0.024	0.91	†	†	†	†
S15	0.068	0.80	†	†	†	†
S30	0.128	0.71	†	†	†	†
S45	0.180	0.66	†	†	†	†

où f_{gl}^a est la fraction volumique de gomme liée par rapport à la gomme initiale par défaut, m_0 la masse de gomme dans l'échantillon.

- (b) dans le second cas, le toluène solubilise l'ensemble des produits (gomme libre, accélérateur,...) et laisse uniquement la gomme liée et le noir de carbone :

$$f_{gl}^b = \frac{m_{res} - (m_{init} \times pce_c / pce_{mat})}{m_0} \quad (3.11)$$

où f_{gl}^b est la fraction volumique de gomme liée par excès, pce_c et pce_{mat} respectivement les teneurs de noir de carbone et d'échantillon.

Les travaux de Leblanc [Leblanc, 2000] montrent qu'une partie des ingrédients autres que la gomme se solubilisent dans le toluène. Les ingrédients solubles sont l'acide stéarique et l'huile (plastifiant). Il propose ainsi un terme correctif qui s'exprime :

$$f_{gl}^{cor} = f_{gl}^b \left(1 - \frac{m_{init}(pce_{huile} + pce_{Ast})}{pce_{mat}[f_{gl}^b]} \right) \quad (3.12)$$

où pce_{huile} et pce_{Ast} sont respectivement, les quantités d'huile et d'acide stéarique.

Il est nécessaire de calculer la masse m_0 d'élastomère présent dans le mélange telle que :

$$m_0 = \frac{100m_{init}}{pce_{mat}} \quad (3.13)$$

[Wang, 1998, Berriot *et al.*, 2002] ont montré qu'une couche de caoutchouc s'immobilise sur les charges et [Fukahori, 2005] estime l'épaisseur de cette couche entre 2 et 10 nm. En partant d'une taille moyenne d'un agrégat représenté par une sphère de diamètre d_p et en donnant une épaisseur e de gomme liée, la fraction volumique peut être calculée. Les fractions volumiques de gomme liée sont reportées dans le tableau 3.11 et sont calculées à partir des équations 3.10, 3.11 et 3.12 et des résultats du tableau 3.10. Les fractions volumiques de gomme liée mesurées sont comparées aux fractions volumiques calculées en supposant que la couche de gomme liée

a une épaisseur constante. Les travaux de [Fukahori, 2005], montrent que la fraction volumique de gomme liée f_{gl}^e est fonction de la surface spécifique lorsque l'épaisseur e est constante. Cette épaisseur est fixée à $e = 2.5$ nm dans notre étude car cette valeur permet d'obtenir en élasticité linéaire, un renforcement par effet hydrodynamique qui est compatible avec les faibles fractions volumiques et pas trop grand pour ajouter une contribution du réseau percolant. La relation 3.14 donne f_{gl}^e .

$$f_{gl}^e = e\rho_{cb}S_p\phi \quad (3.14)$$

J.L. Leblanc [Leblanc, 2000, Leblanc, 2002] propose une approximation des valeurs expérimentales par l'expression 2.8 pour un noir de carbone de type N330 mélangé à un caoutchouc naturel. Cette approche analytique sous-estime légèrement les quantités de gomme piégée trouvées lors de l'expérience. La figure 3.6 montre les différentes fractions volumiques de gomme liée (défaut, corrigée et excès) en fonction de la fraction volumique de noir.

TAB. 3.11 – Estimations des fractions volumiques de gomme liée à partir des mesures et des relations 2.8 et 3.14

Mélanges	Mesurées				Théoriques	
	ϕ noir	f_{gl}^a (défaut)	f_{gl}^b (excès)	f_{gl}^c (corrigée)	f_{gl} (Leblanc)	f_{gl}^e (d =constante)
N0	0.000	†	†	†	-	
N5	0.024	†	†	†	0.015	0.009
N15	0.068	†	†	†	0.048	0.026
N30	0.128	†	†	†	0.104	0.048
N45	0.180	†	†	†	0.161	0.068
S5	0.024	†	†	†	0.005	0.003
S15	0.068	†	†	†	0.015	0.008
S30	0.128	†	†	†	0.034	0.016
S45	0.180	†	†	†	0.052	0.022

Conclusions

Des difficultés ont été observées lors de l'étude expérimentale. La filtration lors de la solubilisation est difficile à maîtriser. Des améliorations ont été envisagées s'orientant vers un meilleur contrôle de la granulométrie des échantillons et l'utilisation d'une centrifugeuse plus puissante mais cela n'a pas permis d'avoir des résultats exploitables. Toutefois, les premières estimations ont montré des différences entre les fractions volumiques et la nature des noirs de carbone.

Les fractions de gomme liée mesurée sont largement supérieures à celles obtenues par les calculs analytiques. Cette surestimation des valeurs expérimentales peut s'expliquer par le fait que la gomme occluse est mesurée en même temps que la gomme liée.

Les travaux de [Leblanc, 2002] et de [Choi, 2004] ont montré que l'évolution de la gomme liée est proportionnelle à la surface spécifique et propose l'équation 2.9 pour déterminer la fraction volumique de cette gomme dans le cas d'un noir de carbone N330. Par conséquent, il est supposé

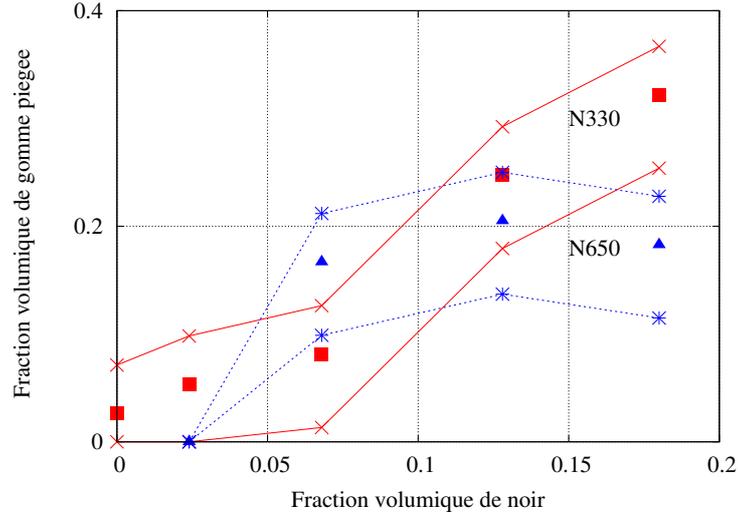


FIG. 3.6 – Fraction volumique de gomme liée en fonction de la fraction volumique de noir.

que la fraction volumique de gomme liée pour les matériaux autres que le NX est calculée à partir de la relation 3.15 qui intègre la surface spécifique S_p de la charge.

$$f'_{gl}(S_p) = f_{gl} * \frac{S_p(i)}{S_p(N)} \quad (3.15)$$

où $f'_{gl}(S_p)$ est la gomme liée du noir de carbone i de surface spécifique $S_p(i)$ et $S_p(N) = 84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et f_{gl} la fraction volumique de gomme liée.

3.2.4 Propriétés rhéologiques et percolation mécanique

Le module dynamique G^* des élastomères chargés non vulcanisés est étudié dans le domaine de la viscoélasticité linéaire. L'objectif est de déterminer la fraction volumique au-dessus de laquelle le noir de carbone constitue un réseau percolant comme le montre les travaux de Yurekli [Yurekli *et al.*, 2000]. Le comportement viscoélastique est étudié sur un rhéomètre de type Rubber Process Analyser (RPA 2000) à géométrie biconique.

Résultats expérimentaux

Une sollicitation dynamique en torsion est appliquée et l'évolution du module de conservation G' , partie réelle de G^* est observée en fonction de la température sur des échantillons non vulcanisés (fig 3.7a et b). Pour s'affranchir des effets induits par la vulcanisation, les agents vulcanisants ont été retirés de la formulation.

Le domaine de viscoélasticité linéaire est fortement réduit quand la fraction volumique de charge devient importante dans la matrice [Leblanc, 2002], c'est pourquoi ce domaine est déterminé uniquement sur les matériaux les plus renforcés. Dans cette zone linéaire, le comportement viscoélastique est indépendant de l'amplitude de déformation γ . Le balayage en déformation est mené à une température $T = 90^\circ\text{C}$ et à une fréquence de 1Hz sur les mélanges N45 et S45. Les résultats montrent que le domaine de linéarité est limité à $\gamma < 0.55\%$. La déformation est

fixée à 0.55 % à une fréquence de 1Hz pour le balayage en température. Le module de conservation G' est mesuré sur une gamme de température variant de 30 °C à 140 °C pour chaque fraction volumique. Afin que l'échantillon adhère aux parties coniques, une première montée en température est effectuée à 80 °C puis on redescend à 30 °C pour commencer le balayage.

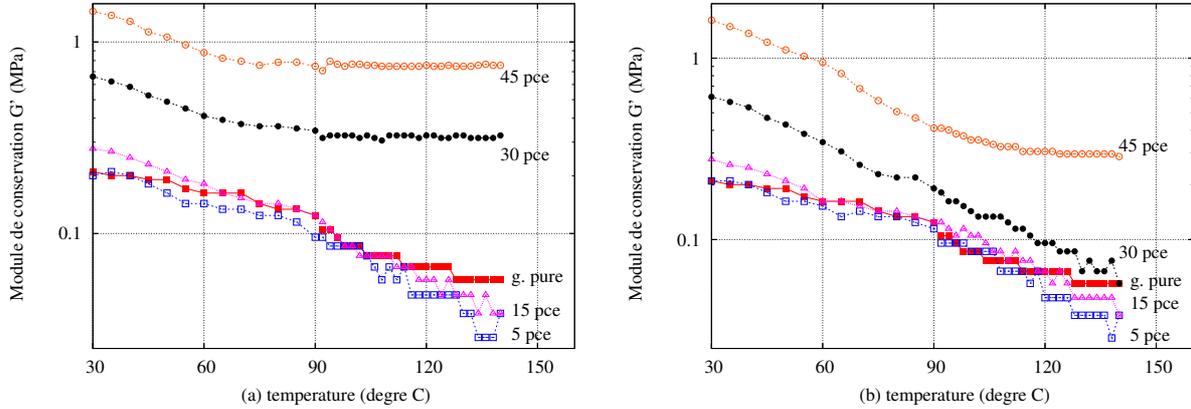


FIG. 3.7 – Module de conservation en fonction de la température pour les matériaux chargé N (a) et S (b).

Analyse des résultats

La figure 3.7(a) montre que le module de conservation G' sur les matériaux N est indépendant de l'augmentation de la température pour les teneurs de 30 et 45 pce au-delà de 90 °C. La figure 3.7(b) montre les résultats pour les matériaux S et le plateau apparaît uniquement pour un taux de 45 pce aux environs de 120 °C. L'existence d'une structure percolante constituée de noir de carbone et d'une quantité de caoutchouc se caractérise par un plateau de G' . Les modules de conservation des mélanges NX décroissent de manière monotone avec la température pour des fractions volumiques $\phi \leq 7\%v$ et pour les mélanges SX pour $\phi \leq 13\%v$. Ces valeurs de fractions volumiques sont en accord avec la littérature qui situe le seuil de percolation pour un mélange à base de noir carbone N330 entre 5 et 9% [Ravier *et al.*, 2001, Wang et Rackaitis, 2006, Yurekli *et al.*, 2000].

3.2.5 Conclusions

La caractérisation de la microstructure des élastomères chargés a permis de mieux comprendre les différentes interactions qui existent entre les charges et la matrice ainsi que l'influence de la fraction volumique et de la surface spécifique.

Les images MEB ont montré que les agrégats de noir de carbone se dispersent correctement dans la matrice et que la taille des objets varie principalement avec la nature de la charge. Le diamètre équivalent déterminé pour les agrégats de noir de carbone de type N est de $d_N = 0.06 \mu\text{m}$ et pour le type S de $d_S = 0.10 \mu\text{m}$, donnant un ratio de 2.8 en terme de surface.

De plus, la caractérisation du réseau tridimensionnel montre que le nombre de points d'ancrage entre l'élastomère et les charges augmente avec la fraction volumique de noir de

carbone. La nature de la charge a peu d'influence sur le réseau réticulé.

La détermination de la fraction volumique de gomme liée inspirée des travaux de [Leblanc, 2002] s'est avérée difficile. Cependant, les résultats montrent que la quantité de gomme liée augmente en fonction de la fraction volumique. Les noirs de carbone de type N piègent une quantité plus importante de gomme par rapport au type S. La quantité de gomme liée est fonction de la fraction volumique, de la surface spécifique et de la composante dispersive γ_s^d du noir de carbone. [Leblanc, 2002] propose une relation (éq. 2.9) permettant d'estimer une quantité de gomme liée pour un noir de carbone N330. Cette relation sera utilisée lors de la modélisation et intégrera également l'influence de la surface spécifique pour le modèle simplifié. Dans le cas du modèle plus complexe, on utilisera la relation 3.14 pour déterminer la fraction volumique de gomme liée.

Enfin, un seuil de percolation mécanique est mis en évidence par des essais rhéologiques. Les résultats montrent qu'il existe un réseau structuré pour une fraction volumique ϕ supérieure à 7%v pour les matériaux N et à 13%v pour S.

La microstructure des élastomères chargés est largement détaillée dans cette partie et une représentation schématique en vue de la modélisation micromécanique est proposée sur la figure 3.8. Cette illustration résume les différents points étudiés dans cette partie. Le prochain chapitre s'intéresse au comportement mécanique en quasi-statique et en dynamique.

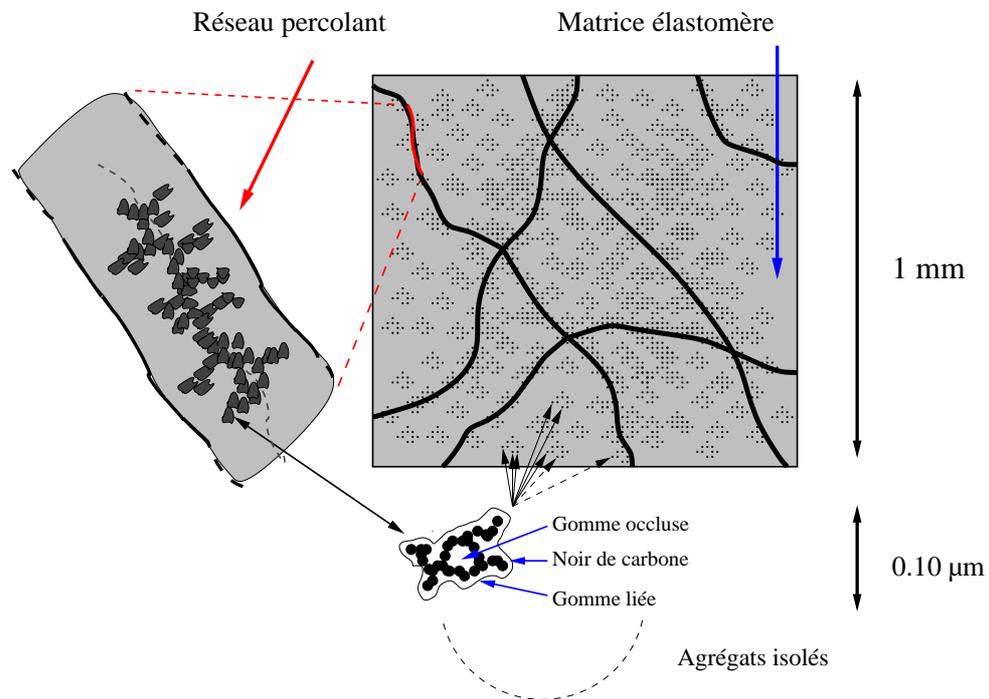


FIG. 3.8 – Représentation schématique des élastomères chargés ; illustration du réseau percolant et des agrégats/agglomérats isolés, de la gomme liée et ocluse, et de la matrice élastomère.

3.3 Caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique des élastomères vulcanisés chargés de noir de carbone va permettre de comprendre l'influence du type et de la fraction volumique du noir de carbone mais également de constituer la base de données expérimentale nécessaire à l'identification des coefficients des modèles micromécaniques. Afin de mettre en place un modèle robuste et répondant aux besoins de l'industriel, des sollicitations quasi-statiques et dynamiques sont menées. Tous les essais mécaniques, hormis les essais œdométriques, ont été réalisés dans l'entreprise partenaire. Cependant, le traitement et l'analyse des résultats expérimentaux se sont déroulés au LG2M.

3.3.1 Essais quasi-statiques

Plusieurs types d'essais quasi-statiques sont envisagés pour établir une base de données qui inclut un ensemble important de chemins de déformation. Les différents phénomènes liés à la présence du noir de carbone tels que l'augmentation de la raideur, de l'hystérésis ou encore de la déformation rémanente sont analysés sur les matériaux de l'étude. L'ensemble des résultats est exposé dans ce paragraphe et l'analyse des essais quasi-statiques est détaillée dans le paragraphe 3.3.2.

Les éprouvettes d'essais mécaniques ont été réalisées dans le service « prototype » de la SPBT. Trois géométries d'éprouvettes sont utilisées pour les différents essais quasi-statiques. Les dimensions théoriques de chaque éprouvette sont décrites ci-dessous :

- éprouvette de traction haltère type H2 en accord avec la norme française NFT 46-002 : épaisseur $e = 2$ mm ; largeur $l = 4$ mm ; longueur effective $L_e = 20$ mm. Un extensomètre installé au centre de l'éprouvette permet de mesurer la déformation longitudinale locale,
- plot cylindrique de compression type Goodrich : hauteur $h = 25$ mm ; diamètre $d = 20$ mm,
- l'éprouvette de cisaillement est de type cisaillement double et ses dimensions sont indiquées sur la figure 3.9. L'élastomère est adhérisé en pulvérisant au préalable sur les supports métalliques une couche spécifique d'un autre élastomère.

Les dimensions réelles sont mesurées avant chaque essai. En traction et compression, la déformation logarithmique $\varepsilon = \ln(l/l_0)$ est retenue pour l'analyse avec l la longueur actuelle de la base de mesure et l_0 la longueur initiale. En traction uniaxiale (TU), l_0 correspond à la base de mesure de l'extensomètre et en compression uniaxiale (CU), l_0 correspond à la hauteur de l'éprouvette. En cisaillement, l'analyse est réalisée en fonction de $\gamma = U/e$ (figure 3.9).

Une étude numérique a été réalisée avec le code de calcul éléments finis (EF) Abaqus sur l'essai de cisaillement double afin de vérifier que les mesures globales correspondent aux mesures locales dans l'éprouvette et de déterminer l'influence des effets de bord. Un quart d'éprouvette est modélisé avec des hexaèdres à interpolation linéaire (C3D8) pour l'acier et des éléments mixtes (C3D8H) pour prendre en compte la quasi-incompressibilité de l'élastomère. Le maillage illustré sur la figure 3.10 est constitué de 7375 nœuds et de 5380 éléments, dont 1440 pour l'élastomère. Les symétries sont imposées suivant Y et Z, l'armature fixe est

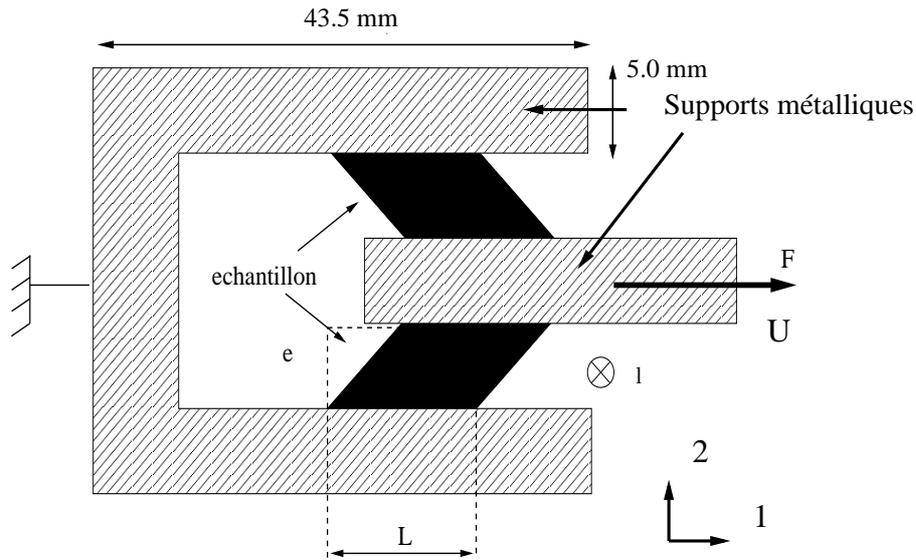


FIG. 3.9 – Epreuve de cisaillement double ; $L = 25\text{mm}$, $l = 4\text{mm}$, $e = 4\text{mm}$ et $S_0 = L \times l$

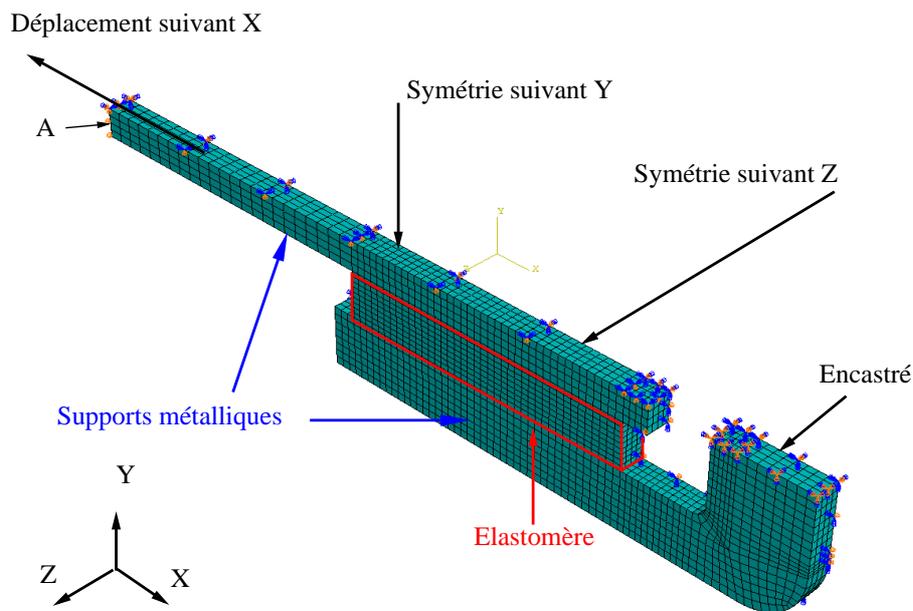


FIG. 3.10 – Maillage d'un quart d'éprouvette de cisaillement double.

encastrée et un déplacement de 4 mm est appliqué dans la direction X sur l'armature mobile. Les armatures métalliques ont les propriétés d'élasticité de l'acier $E = 210000 \text{ MPa}$ et $\nu = 0.3$. L'adhésion est supposée parfaite entre l'élastomère et l'armature métallique. Le comportement de l'élastomère, supposé être une gomme pure pour le calcul EF, est décrit par la loi de comportement de Mooney-Rivlin qui dépend de deux paramètres C_{10} et C_{01} dans le cas d'un matériau incompressible. Les deux paramètres sont identifiés sur la gomme en traction et compression uniaxiales ainsi qu'en cisaillement simple. Les valeurs des deux paramètres sont égales à $C_{10} = 0.240 \text{ MPa}$ et $C_{01} = 0.015 \text{ MPa}$.

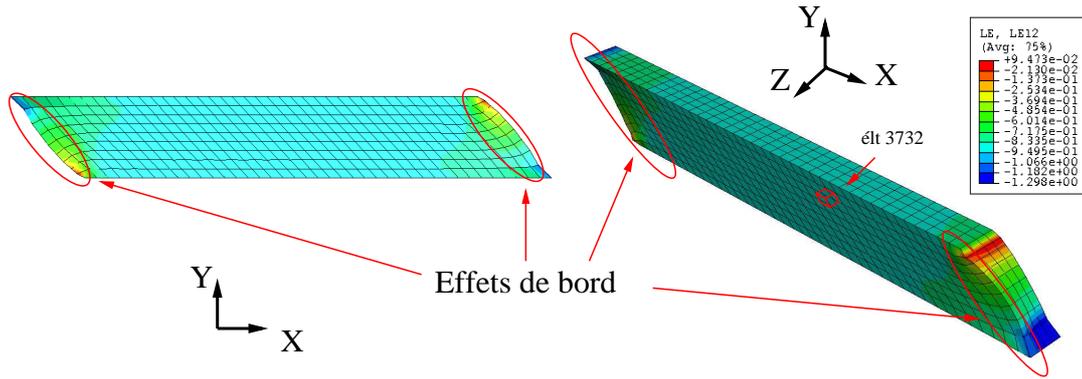


FIG. 3.11 – Effets de bord sur l'échantillon en élastomère en cisaillement simple ; isovaleurs des déformations logarithmiques ε_{XY} .

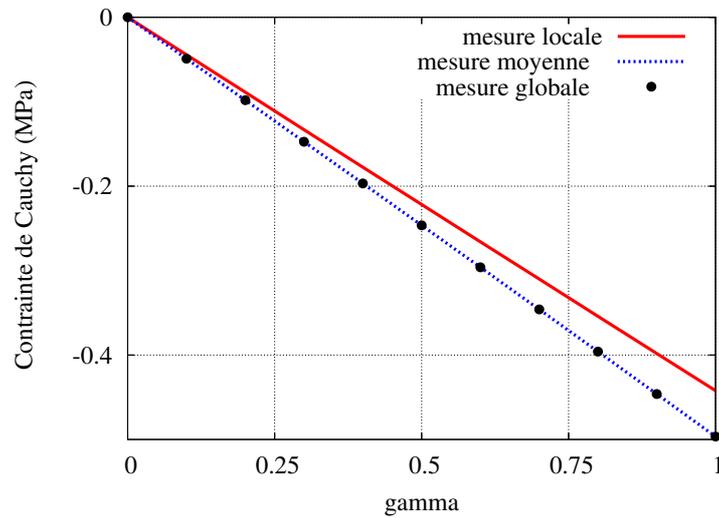


FIG. 3.12 – Evolution de la contrainte de Cauchy σ_{XY} en fonction de $\gamma = \gamma^l$ au niveau local, en moyenne et au niveau global.

Les effets de bord sont présents sur l'échantillon en élastomère lors de l'essai de cisaillement simple (figure 3.11). Afin d'estimer l'influence de cet effet sur les mesures expérimentales, une comparaison est réalisée entre les résultats numériques au niveau local et global. Le déplacement maximal imposé au niveau de l'armature donne $\gamma = 1$. Le déplacement des nœuds qui constituent l'élément 3732 situé dans la zone homogène (figure 3.11) donne un γ^l local égal à 1 également. La contrainte de Cauchy globale σ_{XY}^g est calculée à partir de la somme des forces de réaction des nœuds situés à l'extrémité **A** (figure 3.10), divisée par la section initiale d'élastomère cisailé S_0 . Le calcul de la contrainte moyenne dans l'élastomère correspond à la moyenne des contraintes σ_{XY}^m calculées au centroïde des éléments. Enfin, la contrainte locale σ_{xy}^l est relevée au centroïde d'un élément situé dans la zone utile (élt 3732). La contrainte de Cauchy globale et moyenne sont identiques. En revanche, un écart de 11 % est observé entre σ_{xy}^g et σ_{XY}^l à $\gamma = 1$ qui peut s'expliquer par les effets de bord. Toutefois, cet écart entre la

mesure globale et la mesure locale est acceptable et valide l'essai de cisaillement double.

Traction et compression uniaxiales

Les essais en traction uniaxiale sont réalisés à une vitesse constante correspondant à une vitesse de déformation de l'ordre de $\dot{\varepsilon} = 8.10^{-3}\text{s}^{-1}$. Le déplacement de la traverse est imposé et la force résultante est mesurée ainsi que la déformation locale à l'aide d'un extensomètre. Deux déformations maximales ε_{max} ont été imposées en traction uniaxiale $\varepsilon_{max} = 0.41$ et $\varepsilon_{max} = 0.92$. Le choix de solliciter à $\varepsilon_{max} = 0.41$ a été retenu dans le but de limiter l'apparition du phénomène de cristallisation sous contrainte présent dans le caoutchouc naturel et ainsi pouvoir intégrer ces essais dans la base expérimentale.

Trois échantillons sont testés pour s'assurer de la reproductibilité des essais. Par ailleurs, ces éprouvettes subissent quatre cycles de charge-décharge pour stabiliser le matériau du point de vue des propriétés mécaniques. Cette stabilisation est associée à l'effet Mullins ou au phénomène d'accommodation de l'élastomère.

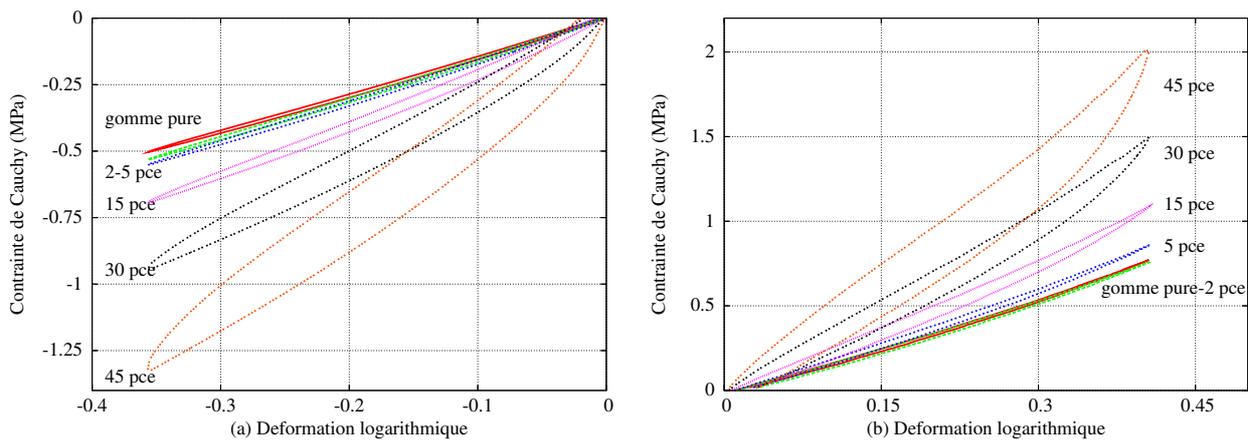


FIG. 3.13 – Contrainte de Cauchy vs. déformation logarithmique sur les matériaux de type N en compression (a) et traction courte uniaxiale (b) sur le premier cycle.

Dans le cas des essais en compression uniaxiale (CU) la vitesse de sollicitation est imposée à $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, soit $\dot{\varepsilon} = 0.033 \text{ s}^{-1}$ et le déplacement maximal à 7.5 mm , ce qui correspond à une déformation maximale de $\varepsilon_{max} = -0.36$. Pour stabiliser le matériau, les plots subissent quatre cycles de charge-décharge également. Les essais sont triplés pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Un phénomène bien connu sur ce type d'essai est « l'effet tonneau » qui correspond à une variation de la section le long de la hauteur de la pièce rendant l'état de déformation inhomogène. Pour s'en affranchir, les plateaux de compression sont lubrifiés.

La grandeur classiquement utilisée dans la communauté des élastomères est la contrainte nominale ou de Piola Kirchhoff première espèce, notée σ_N . Elle correspond à la force F ramenée sur l'aire de la section initiale S_0 , soit $\sigma_N = F/S_0$. Cependant, les lois de comportement utilisées dans la suite de l'étude sont écrites avec le tenseur des contraintes de Cauchy. Ainsi, l'analyse des résultats expérimentaux se fait en contrainte de Cauchy σ calculée à partir de

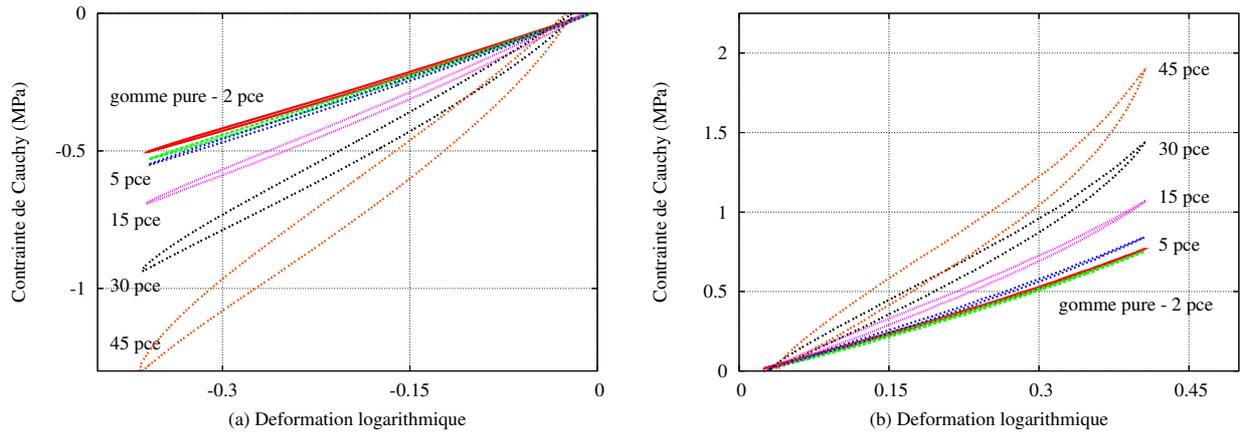


FIG. 3.14 – Contrainte de Cauchy vs. déformation logarithmique sur les matériaux de type N en compression (a) et traction courte uniaxiale (b) sur le cycle stabilisé.

la relation $\sigma = F/S$, où S correspond à la section actuelle de l'éprouvette. Son évolution est calculée en faisant l'hypothèse d'une transformation à volume constant, soit $S = S_0 \exp(-\varepsilon)$. Cette hypothèse paraît raisonnable au vu des valeurs de modules d'Young et de compressibilité.

Les courbes 3.13(a) et (b) illustrent le comportement mécanique des matériaux chargés de type N sur le premier cycle et les courbes 3.14(a) et (b) sur le cycle stabilisé. L'augmentation de la raideur, de l'hystérésis ainsi que la déformation rémanente est observée. Les matériaux de type S adoptent un comportement mécanique similaire.

La cristallisation sous contrainte en traction uniaxiale est illustrée sur la figure 3.15(a) et la stabilisation des matériaux en fonction du nombre de cycles est illustrée en CU et TU sur la figure 3.16(a) et (b).

Cisaillement simple monotone et alterné

Les essais en cisaillement simple monotones et alternés sont réalisés en imposant le déplacement. Deux types de chargement ont été retenus pour les besoins de l'étude :

- le cisaillement alterné : on impose un déplacement de -1.6 à 1.6 mm, soit $-0.4 < \gamma < 0.4$. L'objectif de cet essai est de visualiser la symétrie de la réponse mécanique.
- le cisaillement monotone : le déplacement imposé est de 3.5 mm, soit $\gamma_{max} = 0.875$. A l'origine, nous souhaitions imposer un déplacement de 4 mm mais pour avoir une meilleure précision sur les résultats, un capteur de force de capacité maximale de 1 kN a été utilisé réduisant ainsi légèrement le domaine d'investigation.

Les éprouvettes subissent quatre cycles de charge-décharge en cisaillement suivi d'une relaxation de 5 min, et enfin les quatre cycles en cisaillement simple. La reproductibilité se fait sur trois éprouvettes à une vitesse de déplacement de la traverse de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, soit $\dot{\gamma} = 0.208 \text{ s}^{-1}$. La contrainte de Cauchy est calculée à partir de l'expression $F/(2 \times S_0)$.

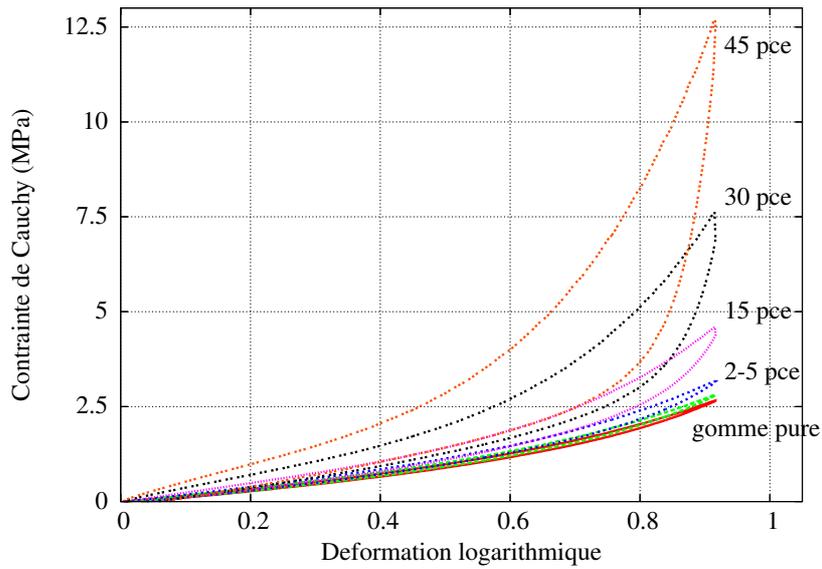


FIG. 3.15 – Contrainte de Cauchy vs. déformation logarithmique sur les matériaux de type N en traction uniaxiale - Observation de la cristallisation sous contrainte des matériaux chargés sur le premier cycle .

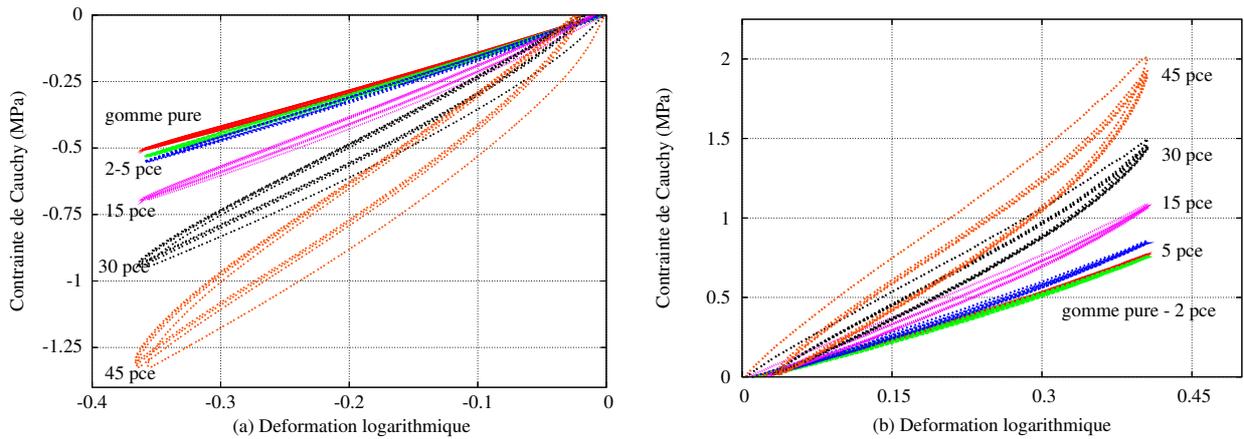


FIG. 3.16 – Observation de la stabilisation des matériaux sur le type N en compression uniaxiale (a) et traction courte uniaxiale (b).

Les figures 3.17(a) et (b) montrent également les mêmes variations de la raideur, de l'hystérésis et de la déformation rémanente en fonction de la fraction volumique. Le comportement mécanique en cisaillement simple alterné est symétrique.

Essais œdométriques

Les essais œdométriques ont été mis en place dans le but de déterminer le module de compressibilité k des élastomères chargés. Un dispositif a été développé en s'inspirant des travaux de thèse de [Moreau, 2000] et l'analyse expérimentale s'appuie sur les travaux d'Holownia [Holownia, 1974]. L'étude de conception est développée en annexe A. Les échantillons sont des

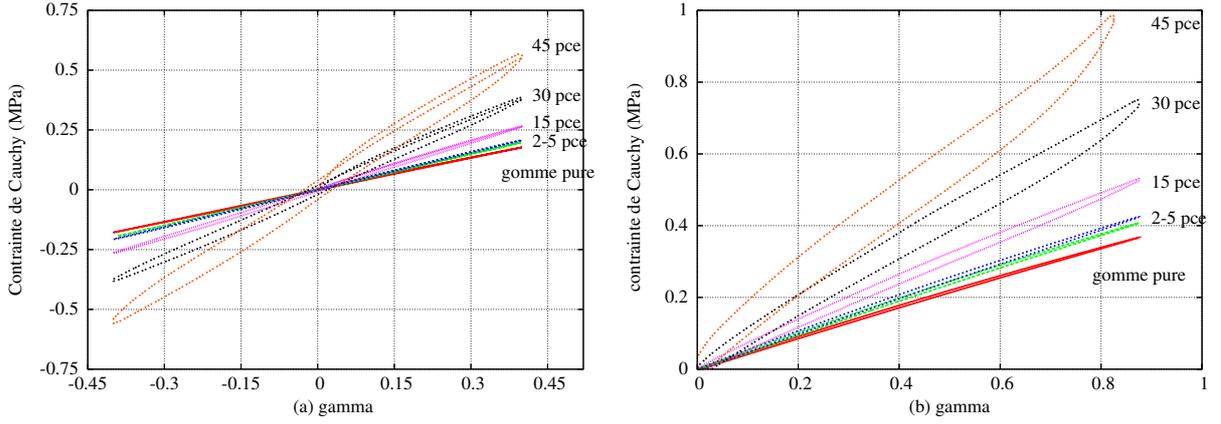


FIG. 3.17 – Contrainte de Cauchy vs. γ sur les matériaux de type N en cisaillement simple alterné (a) et monotone (b).

plots de diamètre $d = 30.0 \pm 0.2$ mm et de hauteur $h = 13.0 \pm 0.1$ mm. Lors de l'élaboration, on constate que les dimensions des éprouvettes augmente légèrement en fonction de la quantité de noir de carbone présente dans la formulation. Les dimensions de chaque échantillon sont mesurées et l'essai est réalisé trois fois sur des éprouvettes différentes pour tester la reproductibilité.

L'échantillon **D** est placé au centre de la chambre **C** sur le support **E** et subit initialement une compression uniaxiale puis une compression œdométrique comme le montre la figure 3.18. Les éprouvettes sont stabilisées avec quatre cycles de charge-décharge entre 1000 N et 95000 N, valeur proche de la capacité maximale de la cellule de force. La variation de la hauteur de l'échantillon est mesurée à partir du déplacement de la traverse. Pour s'affranchir de la rigidité de l'ensemble du dispositif, un cycle de charge-décharge sans échantillon est réalisé dans un premier temps.

La courbe 3.19(a) montre la force en fonction du déplacement du dispositif à vide et fait apparaître une hystérésis qui est due à l'assemblage de la machine d'essai. Cette courbe $U_{vide}(F)$ est interpolée avec un polynôme de degré quatre en charge et un autre pour la décharge afin de corriger les mesures de déplacements $= U_{enr}$ des essais avec un échantillon. Les valeurs expérimentales mesurées sur les échantillons sont alors modifiées : $U_{utile} = U_{enr} - U_{vide}(F)$. Les résultats sont traités en contrainte nominale et déformation logarithmique et on suppose qu'il n'existe pas de déformation de la chambre en acier (annexe A). Cette hypothèse induit une seule composante non nulle dans le calcul du tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$, soit ε_{zz} et $\text{tra}(\underline{\underline{\varepsilon}}) = \varepsilon_{zz}$. Le calcul analytique d'un cylindre épais de longueur infinie soumis à une pression interne montre que la déformation dans la chambre ne dépasse pas 10^{-4} . La composante σ_{zz} du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ est calculée en appliquant une force qui s'exerce sur le piston **B** et en considérant l'élastomère comme quasi-incompressible ce qui donne $\text{tra}(\underline{\underline{\sigma}}) = 3\sigma_{zz}$. Le module de compressibilité est calculé à partir de l'expression 3.16.

$$k = \frac{\text{tra}(\underline{\underline{\sigma}})}{3 \text{tra}(\underline{\underline{\varepsilon}})} \quad (3.16)$$

L'analyse des résultats expérimentaux œdométriques est réalisée dans le paragraphe suivant

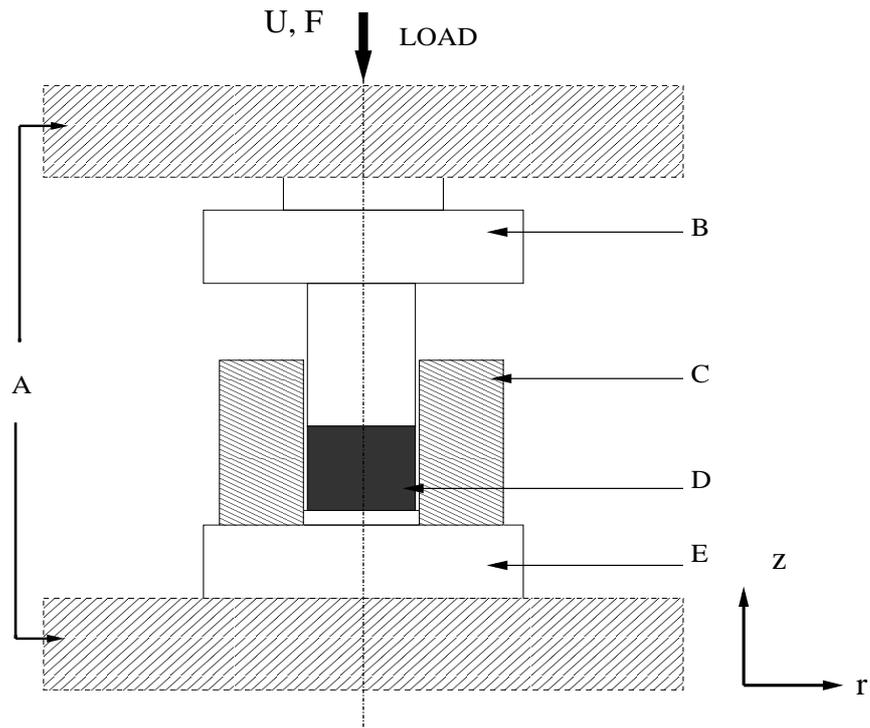


FIG. 3.18 – Coupe du dispositif œdométrique; (A) plateaux de compression, (B) piston, (C) chambre, (D) échantillon, (E) support.

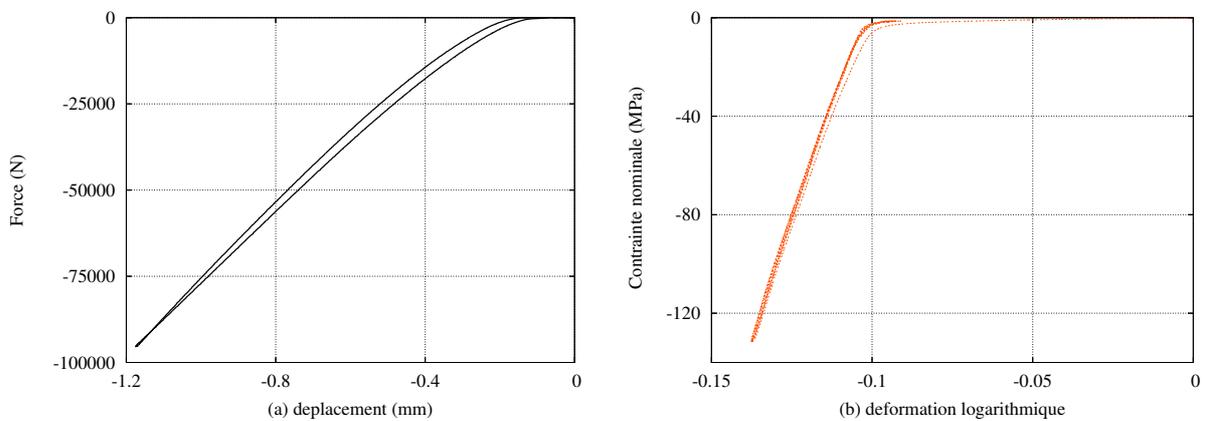


FIG. 3.19 – (a) Courbe de force vs. déplacement pour un essai à vide sur le dispositif œdométrique; (b) contrainte vs. déformation pour un échantillon chargé à 45 pce avec du noir de carbone de type N.

de même que pour les essais en traction et compression uniaxiales et cisaillement simple. Les modules de compressibilité k sont déterminés à partir des courbes contrainte-déformation (figure 3.19) sur le cycle stabilisé à l'aide d'une régression linéaire entre $40 < \sigma < 120$ MPa.

3.3.2 Synthèse des résultats en quasi-statiques

La figure 3.20 illustre l'augmentation du module d'Young du matériau en fonction de la quantité, de la nature du noir de carbone et du cycle de chargement. Le premier cycle de chargement dépend de la mise en forme du matériau et de l'effet Mullins alors que le cycle stabilisé dépend de l'histoire du chargement. Les modules d'élasticité sont plus élevés au premier cycle que sur le cycle stabilisé. Le cycle retenu dans la suite de l'étude est le cycle stabilisé car il caractérise le comportement des pièces en fonctionnement. L'identification des paramètres des lois de comportement est réalisée sur le dernier cycle mais l'histoire du chargement est prise en compte en simulant la totalité des cycles.

Les courbes de charges ont été lissées par des polynômes du second degré sur un intervalle réduit, $0. < \varepsilon < 0.13$ pour le premier cycle et $0.05 < \varepsilon < 0.15$ pour le cycle stabilisé pour prendre en compte la déformation rémanente. Le tableau 3.12 indique les valeurs des modules d'élasticité sur le premier et le dernier cycle pour les mélanges NX et SX. Les modules d'élasticité du mélange NX sont supérieurs aux mélanges SX traduisant un effet de renfort plus important.

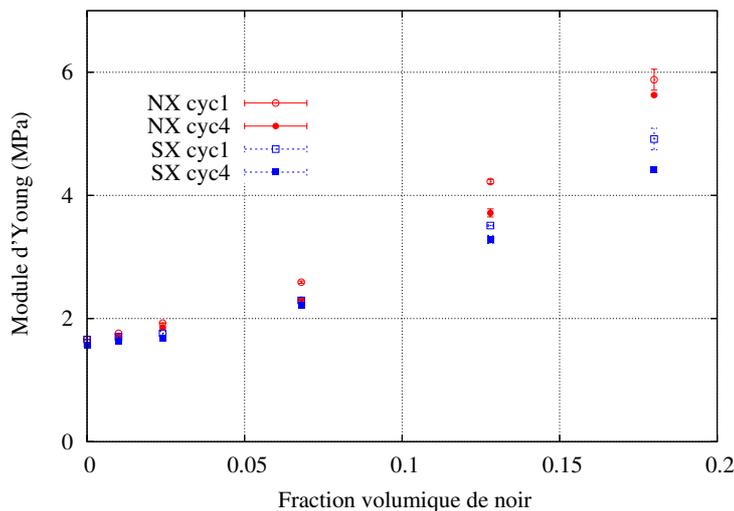


FIG. 3.20 – Evolution du module d'élasticité en fonction de la fraction volumique de noir de carbone sur le premier (cyc1) et le dernier cycle stabilisé (cyc4).

La reproductibilité des essais quasi-statiques a été validée au travers des différents essais. Les précautions qui ont été prises pour la détermination de la durée optimale de vulcanisation (cf. paragraphe 3.1.2) a permis d'assurer une faible dispersion des résultats et tableau 3.12.

La figure 3.21 illustre l'énergie calculée à partir des essais de compression uniaxiale sur le premier cycle par le calcul de l'aire sous la courbe. Cette dissipation d'énergie est d'autant plus importante que la fraction volumique de noir de carbone augmente et elle est observé également en traction uniaxiale et en cisaillement simple.

Les figures 3.22(a) et (b) montrent que des déformations subsistent lors de la décharge après les cycles de charge-décharge. Cette déformation n'est pas permanente mais rémanente car elle disparaît après des temps de repos plus long ou par réchauffement. Un accroissement de

TAB. 3.12 – Modules d'Young en fonction de la fraction volumique de noir de carbone sur premier cycle et le cycle stabilisé

ϕ	NX		SX	
	non stabilisé E (MPa)	stabilisé E (MPa)	non stabilisé E (MPa)	stabilisé E (MPa)
0.000	†	†	†	†
0.010	†	†	†	†
0.024	†	†	†	†
0.068	†	†	†	†
0.128	†	†	†	†
0.180	†	†	†	†

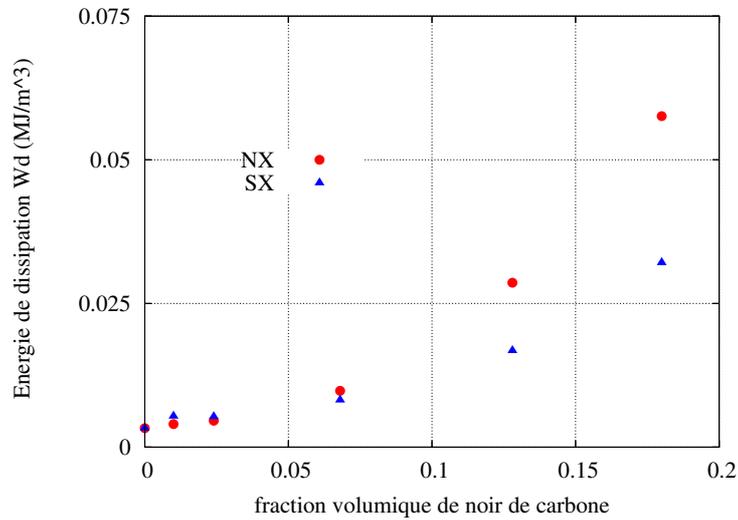


FIG. 3.21 – Evolution de l'énergie dissipée en fonction du taux de noir de carbone de type N et S en compression uniaxiale.

cette déformation rémanente est observé lorsque la fraction volumique de noir de carbone augmente. De plus, il apparaît que la déformation rémanente est sensible à la nature de la charge renforçante. En effet, dans le cas d'un noir de carbone très renforçant comme le type N, la valeur résiduelle est plus élevée.

La figure 3.23(a) montre l'évolution du module de compressibilité en fonction du taux de renfort. Le module de compressibilité augmente avec la fraction volumique de noir de carbone de 3200 ± 15 MPa pour la gomme pure à 3650 ± 30 MPa pour une fraction volumique de 18 %v pour le mélange de N45. La nature de la charge renforçante a peu d'influence sur la valeur du module de compressibilité et l'écart maximal mesuré est d'environ 50 MPa. Le coefficient de Poisson est calculé à partir des modules d'élasticité en compression, et des valeurs du module de compressibilité k à partir de la relation 3.17.

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3k} \right) \quad (3.17)$$

Les valeurs du coefficient de Poisson ν diminuent en fonction du taux de noir de carbone mais la nature de la charge a peu d'influence sur les valeurs comme le montre la figure 3.13(b). La gomme pure a un coefficient de Poisson $\nu = 0.49991$ et pour un élastomère chargé à 45 pce, $\nu = 0.49972$. Ces valeurs sont en accord avec celles de [Holownia, 1974].

La mise en évidence des différents phénomènes classiquement énoncés dans la littérature tels que l'augmentation de la rigidité, de l'hystérésis et la déformation résiduelle en fonction de la quantité de noir de carbone apparaissent également sur les résultats expérimentaux de l'étude. La nature de la charge a également une influence sur le comportement mécanique des élastomères.

3.3.3 Essais de relaxation en compression

Le comportement visqueux des élastomères est étudié à partir d'essais de relaxation en compression. Les essais sont réalisés sur des plots Goodrich et sur l'ensemble des mélanges. Un déplacement est imposé rapidement jusqu'à une déformation $\varepsilon = -0.36$ à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} \simeq 0.3 \text{ s}^{-1}$. Cette déformation est maintenue à $\varepsilon = -0.36$ durant 12h et l'évolution de la force est mesurée.

Le phénomène de relaxation des élastomères est illustré par sur les figures 3.24(a) et (b). Elles représentent l'évolution de la contrainte normalisée par rapport à la contrainte maximale atteinte en fin de charge à $\varepsilon = -0.36$, en fonction du temps. La cinétique de relaxation ainsi que l'amplitude de variation de la contrainte sont dépendantes de la fraction volumique et de la nature du noir de carbone. La présence du noir de carbone favorise le comportement visqueux du mélange et le phénomène est d'autant plus important que la charge est renforçante. De plus, il apparaît que la gomme pure possède une légère viscosité qui sera prise en compte lors de la modélisation.

3.3.4 Influence de la vitesse

Nous avons souhaité étudier l'influence de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique des élastomères. Les échantillons ont été sollicités en cisaillement alterné à deux

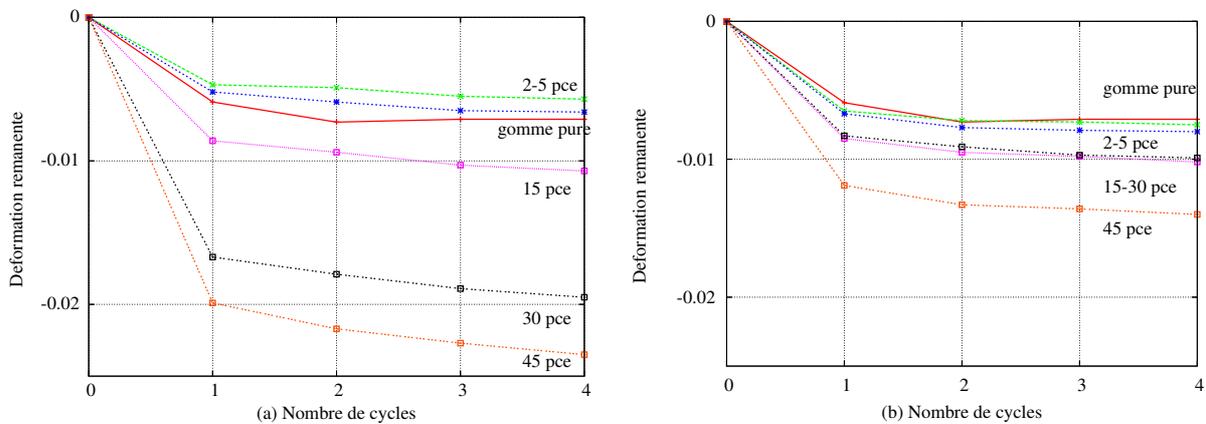


FIG. 3.22 – Déformation rémanente après stabilisation en fonction du nombre des cycles sur les mélanges NX (a) et SX (b).

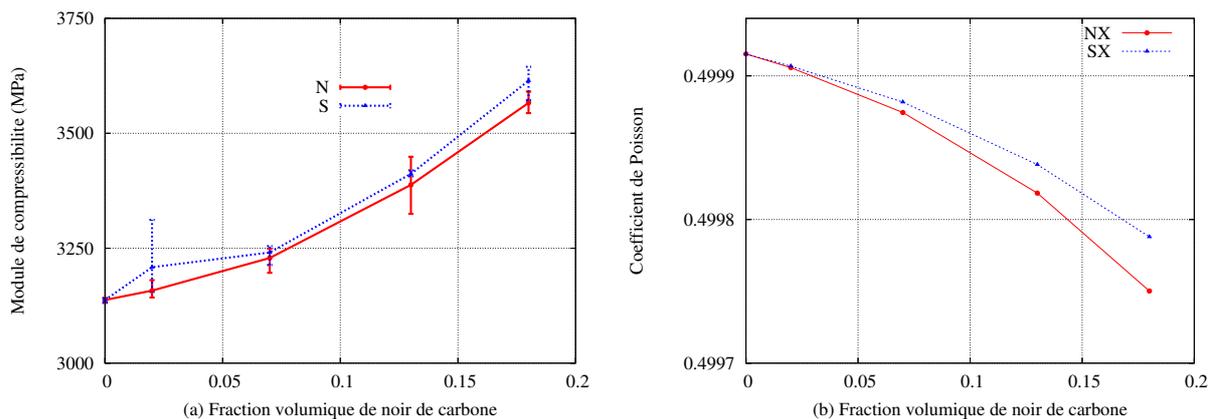


FIG. 3.23 – (a) Module de compressibilité et (b) coefficient de Poisson en fonction du taux de noir de carbone pour NX et SX.

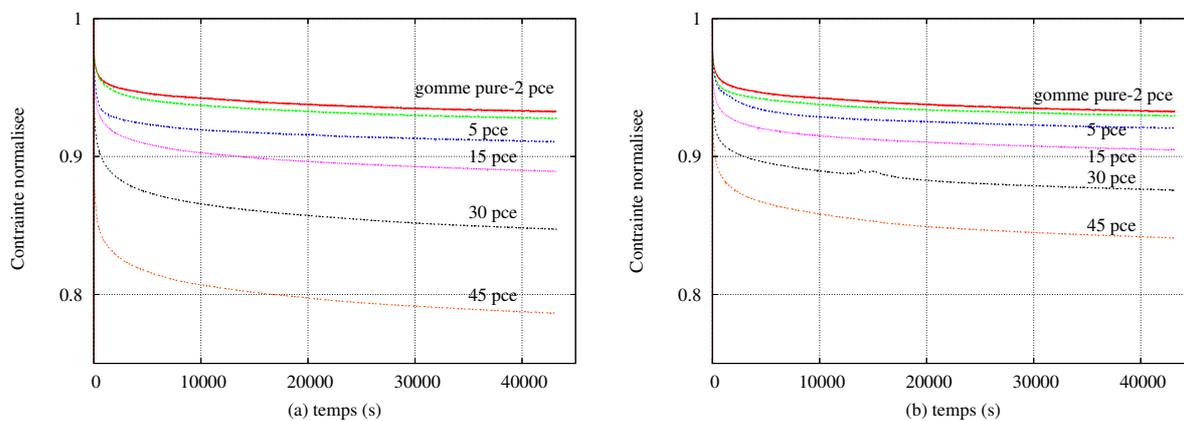


FIG. 3.24 – Evolution de la contrainte normalisée par la contrainte en fin de charge en fonction du temps sur les mélanges NX (a) et SX (b).

vitesse de chargement différentes, soit 50 et 250 mm.min⁻¹, respectivement $\dot{\epsilon} = 0.2 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 1.0 \text{ s}^{-1}$.

La figure 3.25 montre que dans la gamme d'observation, la vitesse a peu d'influence sur le comportement mécanique de l'élastomère. Toutefois, il est à noter que dans le cas d'une sollicitation à vitesse élevée, le matériau se stabilise dès le premier cycle de chargement et quel que soit la nature de la charge.

3.3.5 Caractérisation à froid de la gomme pure

La caractérisation mécanique de la gomme pure en température va permettre de déterminer l'évolution du module de conservation E' . Certains auteurs [Berriot *et al.*, 2002] associe la valeur du module de conservation E' au niveau de la zone de transition vitreuse à celle du module d'élasticité de la gomme pure au voisinage d'une charge.

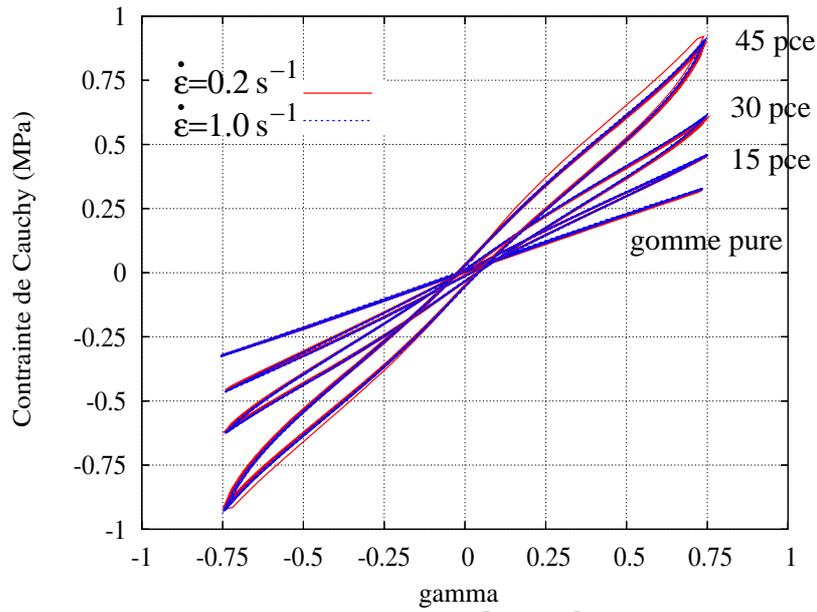


FIG. 3.25 – Influence de la vitesse sur les mélanges NX en cisaillement simple alterné.

Un balayage en température entre -100°C et 50°C à la vitesse de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est réalisé sur deux éprouvettes de traction par spectroscopie mécanique (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA) à la fréquence de 1 Hz et à une déformation $\epsilon = 7.0 \cdot 10^{-4}$. Une précharge de 0.5 N est imposée au début de l'essai pour éviter le flambement de l'éprouvette. Les essais sont réalisés dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

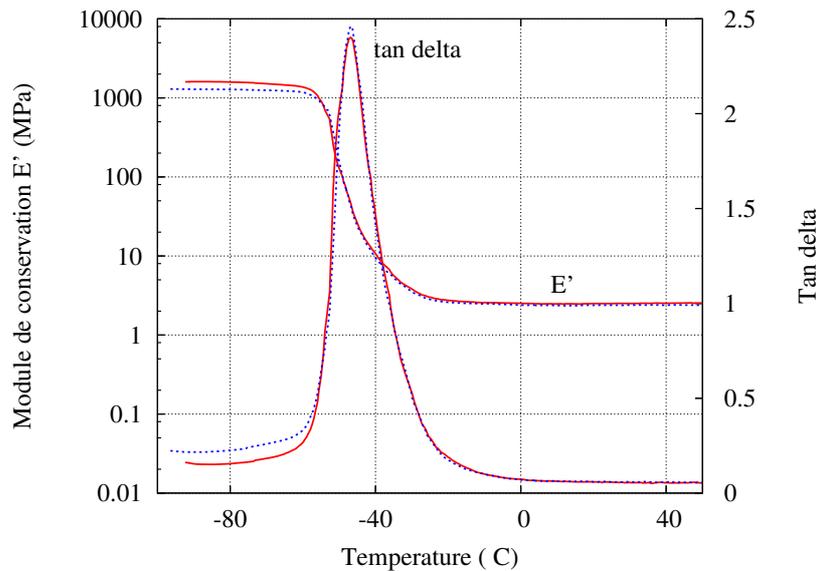


FIG. 3.26 – Evolution du module de conservation E' et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température sur la gomme pure.

L'évolution du module de conservation E' et le facteur de perte $\tan \delta$ de la gomme pure en fonction de la température est illustrée sur la figure 3.26. Les essais sont reproductibles et la zone de transition vitreuse T_g se situe entre -55 et -35 °C comme dans les travaux de [M.S.Sobhy *et al.*, 2003]. Le facteur de perte passe par un maximum d'environ 2.5 à -45 °C. De plus, le module de conservation E' évolue entre deux valeurs asymptotiques de 1400 MPa et de 2.5 MPa en fonction de la température.

3.3.6 Essais dynamiques : effet Payne

Les essais qui vont servir à illustrer le comportement mécanique en sollicitation dynamique sont des essais spécifiques permettant de caractériser l'effet Payne. La vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ n'est pas constante et elle varie entre $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et 4.2 s^{-1} à 1 Hz, et entre 1.2 s^{-1} et 205 s^{-1} à 50 Hz.

Protocole expérimental

Ces essais sont des balayages en amplitude et en fréquence. Les essais ont été menés sur des éprouvettes de cisaillement double à différentes fréquences 1 Hz, 20 Hz et 50 Hz avec 10 cycles de stabilisation pour chaque amplitude. Les essais à 1 Hz, 20 Hz et 50 Hz ont des durées respectives de 112.50 s, 5.63 s et 2.25 s. Lors de la mise en place du protocole expérimental, il paraissait intéressant de réaliser un premier balayage des petites vers les grandes amplitudes puis un second des grandes vers les petites amplitudes. Deux éprouvettes ont été nécessaires pour réaliser ces deux balayages. Les 11 amplitudes retenues sont indiquées dans le tableau 3.13.

TAB. 3.13 – Amplitudes retenues pour la caractérisation de l'effet Payne

Amplitude (mm)	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
γ	2.5e-3	5.e-3	1.25e-2	2.5e-2	5.0e-2	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75

La courbe 3.27(a) montre la réponse mécanique pour les amplitudes croissantes sur les mélanges de type N à la fréquence de 1 Hz. La détermination du module dynamique G' s'effectue sur le dernier cycle de chargement à chaque amplitude donnée et pour les trois fréquences. Une méthode de régression linéaire est mise en place pour le traitement des résultats numériques. La droite de régression des points du cycle stabilisé en contrainte-déformation et fournit la pente qui correspond au module de conservation G' comme le montre la figure la figure 3.27(b).

La méthode utilisée est confrontée à la méthode proposée par le logiciel de post-traitement de l'entreprise qui s'appuie sur une analyse de Fourier. Les courbes 3.28(a) et (b) montrent que les deux méthodes donnent des résultats similaires.

Analyse des résultats

Module de conservation G'

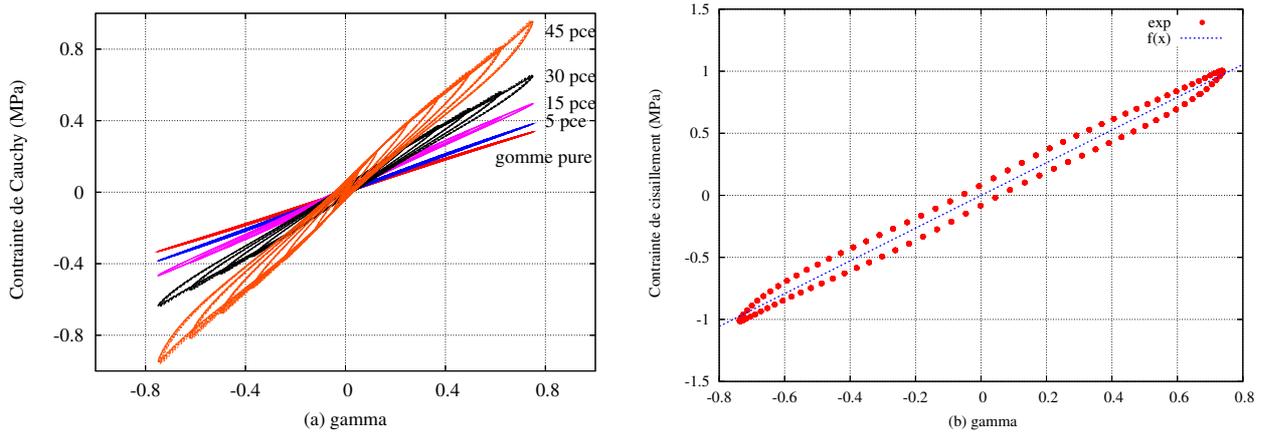


FIG. 3.27 – (a) Balayage en amplitudes croissantes à 1 Hz pour les matériaux N ; (b) calcul du module de conservation à l’aide d’une interpolation linéaire sur cycle stabilisé - mélange type N à 18%v à $\varepsilon = 0.75$ pour 50 Hz.

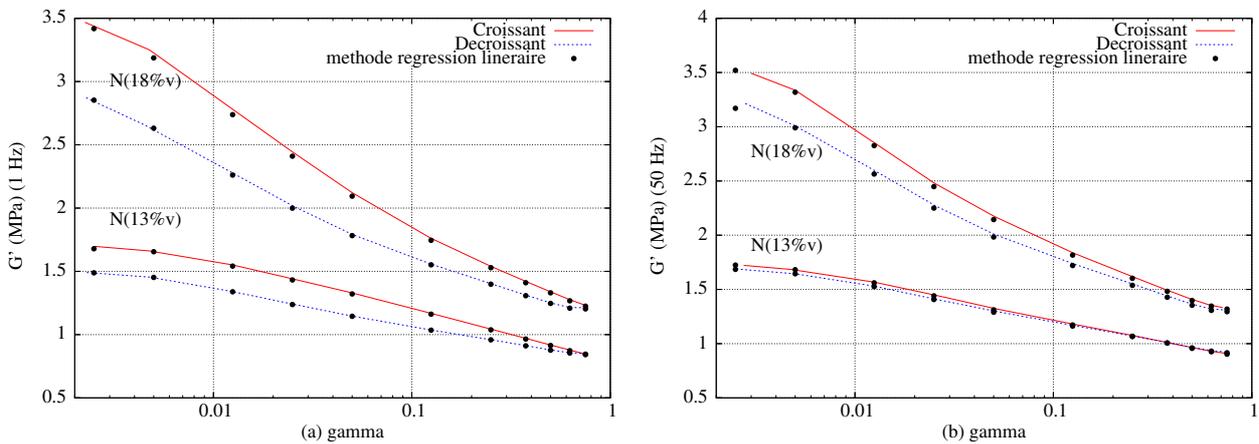


FIG. 3.28 – Comparaison des méthodes sur les courbes G' fonction de γ pour les mélanges de type N à 30 pce et 45 pce à 1 Hz (a) et 50 Hz (b).

Les résultats ont été traités par le logiciel qui intègre l’analyse de Fourier. L’évolution du module de cisaillement G' en fonction de la déformation est illustrée sur les figures 3.29 et 3.30.

Les résultats montrent que l’effet Payne est plus marqué lorsque la fraction volumique de charges augmente dans le matériau. En effet, pour les matériaux chargés à 13 et 18%v, le module d’élasticité varie fortement quand la déformation augmente. Lorsque la fraction volumique diminue dans le mélange, la variation du module d’élasticité en fonction de la déformation est moins marquée.

De plus, le type de chargement influe sur la valeur du module G'_0 . Les valeurs de G'_0 sont plus élevées dans le cas d’un balayage en amplitude croissante que dans le cas décroissant. Cette différence au niveau des modules d’élasticité est due à la stabilisation du matériau. Dans le cas du balayage en amplitude décroissante, le matériau est directement stabilisé à la déformation

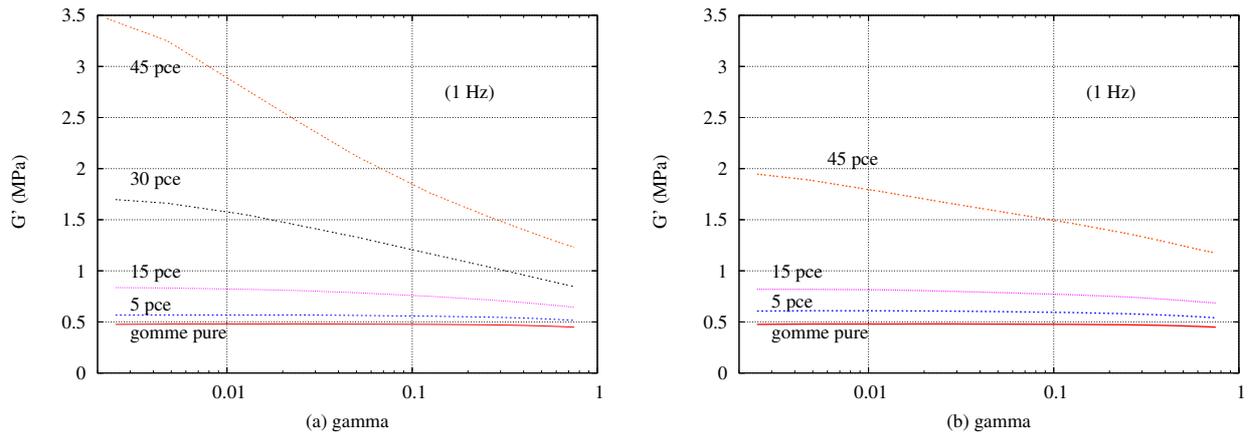


FIG. 3.29 – Balayage en amplitude croissante à 1 Hz pour NX (a) et SX (b).

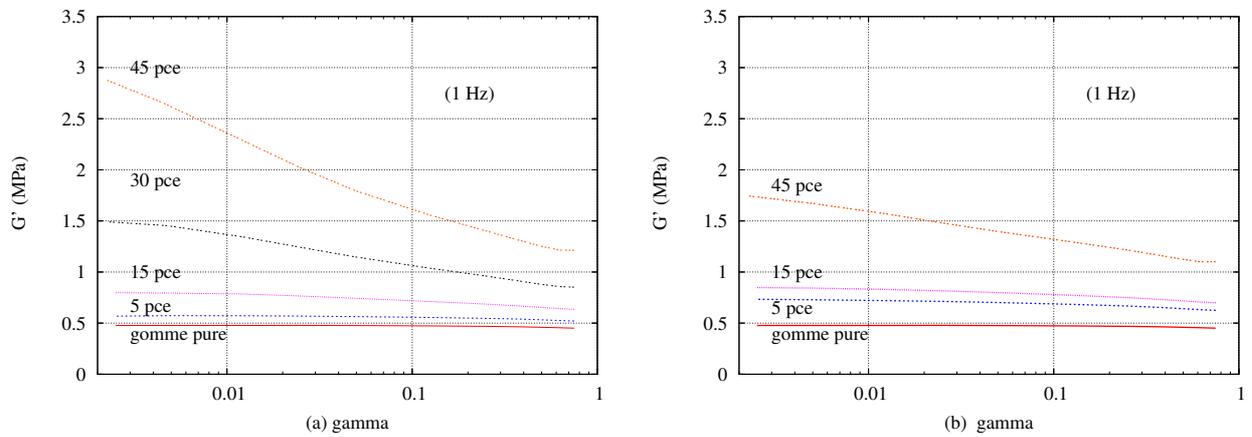


FIG. 3.30 – Balayage en amplitude décroissante à 1 Hz pour NX (a) et SX (b).

maximale $\varepsilon = 0.75$ ce qui a une influence sur les amplitudes plus faibles. Dans l'autre cas, le matériau se stabilise d'une amplitude à l'autre. Cependant, les modules G' semblent tendre vers une même valeur de G'_∞ aussi bien en croissant qu'en décroissant. La figure 3.28(a) montre l'influence du type de balayage sur les modules G'_0 .

Par ailleurs, la fréquence de sollicitation a une légère influence sur la valeur du module d'élasticité à la température ambiante. Le module d'élasticité augmente légèrement avec la fréquence de sollicitation comme le montrent les figures 3.28 (a) et (b).

Enfin, la nature de la charge a une influence sur la réponse mécanique. Le noir de carbone S qui a une surface spécifique inférieure à celle du N (tableau 3.2) a des valeurs de modules d'élasticité moins élevées. De plus, l'effet Payne et la rigidification dynamique sont moins importants sur les matériaux chargés de noir de carbone ayant une surface spécifique faible.

Amortissement $\tan \delta$

L'évolution de $\tan\delta = G''/G'$ en fonction de la déformation est observée sur les graphes 3.31(a) et (b) pour NX et 3.32(a) et (b) pour SX uniquement en amplitude croissante. Une augmentation de l'amortissement est observée quand la fraction volumique de noir de carbone augmente dans le mélange. L'amortissement passe par un maximum qui est d'autant plus marqué que la fraction volumique est élevée. En revanche, lorsque la fraction volumique est faible, l'amortissement évolue peu avec l'amplitude. L'amortissement augmente également avec la fréquence comme le montrent les graphes 3.31 et 3.32. De plus, la nature de la charge influe sur $\tan\delta$. Les matériaux de type S sont moins amortissants que ceux de type N.

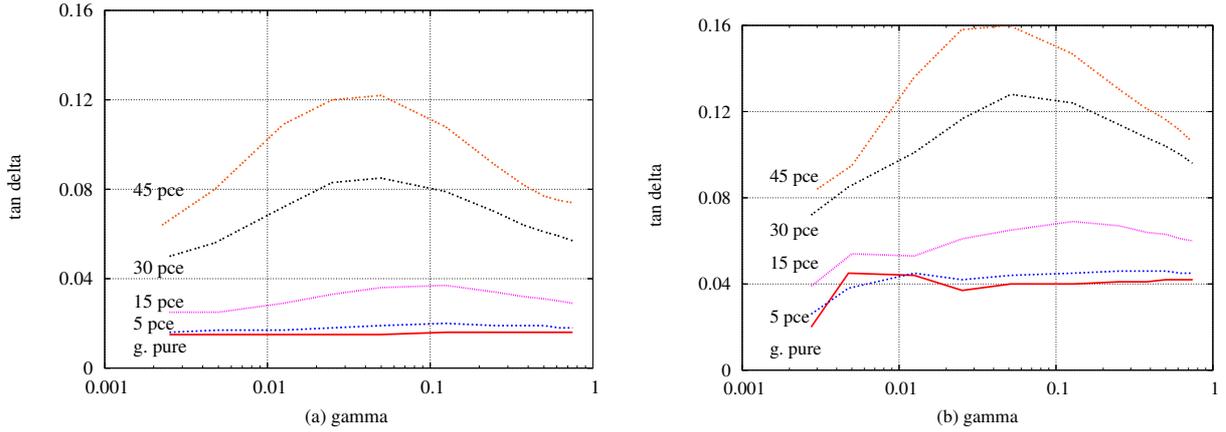


FIG. 3.31 – Evolution de $\tan\delta$ en fonction de γ à 1 Hz pour NX (a) et à 50 Hz (b).

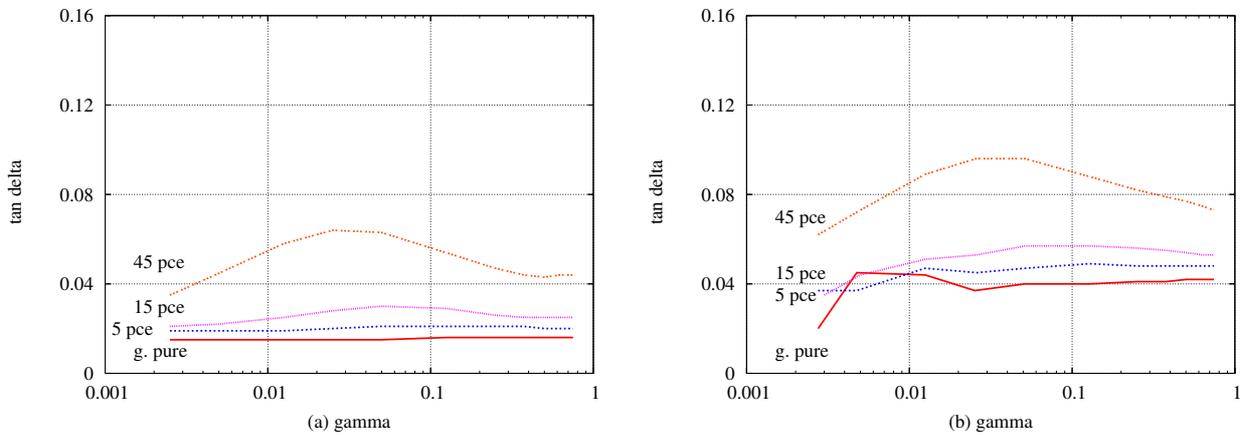


FIG. 3.32 – Evolution de $\tan\delta$ en fonction de γ à 1 Hz pour SX (a) et à 50 Hz (b).

Détermination des modules G'_0 et G'_∞

Ce phénomène de non-linéarité des élastomères chargés est décrit par plusieurs modèles comme le montre la bibliographie. Le modèle étudié dans cette étude est celui de Maier et Göritz [Maier et Göritz, 1996] détaillé dans la partie 2.3.2. L'expression permettant de décrire l'évolution du module de conservation G' est donnée par la relation 2.21. Le calcul des limites permet de déterminer G'_0 et G'_∞ :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0}, G'(\varepsilon) = G'_{st} + G'_i = G'_0, \quad \text{et} \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty}, G'(\varepsilon) = G'_{st} = G'_\infty \quad (3.18)$$

ce qui nous permet de calculer $\Delta G'$ qui rend compte de l'amplitude de l'effet Payne :

$$\Delta G' = G'_0 - G'_\infty \quad (3.19)$$

Ce modèle est appliqué aux résultats expérimentaux uniquement en balayage croissant, cas où l'effet Payne est le plus marqué, ce qui permet de déterminer les différentes valeurs limites G'_0 et G'_∞ car elles n'ont pas été atteintes expérimentalement. Certaines valeurs ne sont pas déterminées avec ce modèle et sont notées *ND* dans le tableau 3.14.

TAB. 3.14 – Modules G'_0 , G'_∞ et $\Delta G'$ obtenus par le modèle de Maier et Göritz

ϕ	Grandeurs	1Hz		20 Hz		50 Hz	
		N	S	N	S	N	S
gomme pure	G'_0 (MPa)	0.48	–	0.50	–	<i>ND</i>	–
	G'_∞ (MPa)	0.45	–	<i>ND</i>	–	0.5023	–
	$\Delta G'$ (MPa)	0.03	–	<i>ND</i>	–	<i>ND</i>	–
0.068	G'_0 (MPa)	0.85	0.83	0.87	0.86	0.89	0.86
	G'_∞ (MPa)	0.72	0.72	0.56	0.74	0.63	<i>ND</i>
	$\Delta G'$ (MPa)	0.13	0.11	0.31	0.12	0.25	–
0.124	G'_0 (MPa)	1.77	–	1.75	–	1.80	–
	G'_∞ (MPa)	1.11	–	1.07	–	1.05	–
	$\Delta G'$ (MPa)	0.66	–	0.68	–	0.75	–
0.180	G'_0 (MPa)	3.73	2.03	3.97	2.08	3.98	2.14
	G'_∞ (MPa)	1.64	1.44	1.67	1.46	1.69	1.48
	$\Delta G'$ (MPa)	2.09	0.59	2.30	0.62	2.29	0.66

Le modèle permet d'obtenir les modules G'_0 et G'_∞ qui traduisent l'influence de la fraction volumique, de la nature de la charge et de la fréquence de sollicitation.

3.4 Conclusions

La caractérisation du comportement mécanique des élastomères chargés en sollicitation quasi-statique et en dynamique fait l'objet de ce chapitre. En plus de constituer une base de données essentielle pour la modélisation, les phénomènes décrits dans la littérature sont bien mis en évidence sur les matériaux de l'étude.

Tout d'abord, l'augmentation de la raideur, de l'hystérésis et de la déformation rémanente est observée avec la fraction volumique de noir de carbone. La nature de la charge a une influence sur ces valeurs. En effet, les matériaux chargés de noir de carbone de type N ont des valeurs supérieures à celles du type S.

Le module de compressibilité k croît avec le taux de charge. La nature du noir de carbone a peu d'influence sur cette grandeur. Le comportement mécanique lors de l'essai œdométrique

montre une réponse purement élastique quel que soit la fraction volumique de charges renforçantes. Cette observation est intéressante pour la modélisation micromécanique car elle montre que l'hystérésis est purement déviatoire.

Ensuite, l'augmentation de la fraction volumique de noir de carbone favorise la relaxation du matériau. La variation de contrainte est plus importante sur les matériaux NX que sur SX.

D'autre part, la vitesse a peu d'influence sur la réponse mécanique des élastomères chargés lors d'essais quasi-statiques aux températures considérées largement supérieures à T_g . La principale observation est que le matériau se stabilise dès le premier cycle pour les vitesses de sollicitations élevées.

La diminution du module de conservation E' de la gomme pure en fonction de la température est également observée. Le module E' varie de 1400 MPa pour $T = -100^\circ\text{C}$ à 2 MPa pour $T = 20^\circ\text{C}$. La zone de transition vitreuse se situe entre $-55^\circ\text{C} < T_g < 35^\circ\text{C}$ avec un pic du facteur d'amortissement $\tan \delta$ à -45°C .

Enfin, le comportement des élastomères chargés en dynamique est réalisé sur des essais spécifiques qui mettent en évidence l'effet Payne. Ce phénomène qui se traduit par la diminution du module d'élasticité lorsque la déformation augmente est caractérisé. Par ailleurs, la raideur et l'amortissement croissent avec la fréquence de sollicitation. La nature de la charge a également une influence sur la réponse dynamique : l'effet Payne est d'autant plus important que la surface spécifique est élevée.

Conclusion

Cette première partie a permis de préciser la microstructure et le comportement mécanique des élastomères chargés. La littérature a montré que les interactions entre les charges et la matrice influent fortement sur le comportement mécanique. La caractérisation des matériaux montre que la présence du noir de carbone complexifie la microstructure. Une certaine quantité de gomme est soit occluse soit liée sur les charges renforçantes et dépend de la surface spécifique du noir de carbone. De plus, un réseau continu peut apparaître à partir d'un certain seuil de fraction volumique modifiant le comportement mécanique du matériau renforcé.

Par ailleurs, la caractérisation mécanique montre que le noir de carbone modifie le comportement global du matériau. La raideur, l'hystérésis, la viscosité et encore la déformation rémanente augmentent en fonction de la fraction volumique et de la surface spécifique de la charge. En effet, plus le noir de carbone est renforçant plus les valeurs des grandeurs mentionnées sont élevées. Ces deux paramètres seront à intégrer dans les modèles développés. Les résultats expérimentaux montrent que la gomme pure adopte un comportement viscoélastique linéaire. En revanche, la présence des charges renforçantes engendre différents phénomènes qui peuvent être pris en compte par une loi de comportement élastoviscoplastique. De plus, l'effet Payne est un phénomène qui devra être modélisé pour traduire correctement le comportement des élastomères chargés.

Bien que l'effet Mullins et la cristallisation sous contrainte aient été évoqués dans la bibliographie, ces phénomènes ne seront pas pris en compte dans la modélisation. Les applications industrielles des pièces étudiées permettent d'écarter ces deux phénomènes dans un premier temps compte tenu des sollicitations appliquées qui restent dans le domaine des déformations modérées.

Deuxième partie

MODÉLISATION MICROMÉCANIQUE DU COMPORTEMENT

Introduction

Cette seconde partie est consacrée à la modélisation du comportement mécanique des élastomères chargés. Un des objectifs de ce travail est de pouvoir intégrer la fraction volumique et la surface spécifique des noirs de carbone dans la loi de comportement. Le choix est de considérer les élastomères chargés comme hétérogènes et de modéliser leur comportement mécanique en s'appuyant sur des méthodes d'homogénéisation et sur la description de la microstructure détaillée dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 présente quelques aspects de la modélisation micromécanique, en particulier appliquée aux polymères chargés au travers d'une étude bibliographique. Les outils nécessaires pour modéliser le comportement des matériaux hétérogènes sont introduits dans le cadre de l'élasticité linéaire. Les différentes méthodes qui permettent d'obtenir les modules homogénéisés sont définies. Les extensions des modèles micromécaniques en non linéaire sont également introduites pour les besoins de l'étude. Quelques approches non linéaire sont abordées ainsi que les outils utilisés dans le cadre de ce travail.

Les modèles micromécaniques fondés sur la représentation par motifs morphologiques et utilisés pour décrire le comportement des matériaux de l'étude sont présentés dans le chapitre 5. Tout d'abord, les différentes méthodes d'homogénéisation sont confrontées en élasticité linéaire dans le but de choisir le motif le plus adapté aux matériaux de l'étude et également d'ajuster les constantes d'élasticité des différents constituants. Les premiers modèles permettant de décrire le renforcement sont les modèles autocohérents généralisés (ACG) avec un motif simple, nommé « 2+1 - phases ». Dans cette première approche, les outils utilisés pour l'extension non linéaire sont validés et le modèle « 2+1 - phases » est confronté aux résultats expérimentaux obtenus dans le domaine des déformations modérées.

Dans un deuxième temps, un modèle plus complexe est proposé pour améliorer la description du comportement des élastomères chargés en s'appuyant sur une séparabilité des échelles. Le modèle, nommé $(3\varphi)^2$, intègre un nombre plus important de phases et utilise l'imbrication de deux motifs ACG, l'un situé à l'échelle de l'agrégat ($0.1 \mu\text{m}$) et l'autre à l'échelle du réseau percolant ($100. \mu\text{m}$). Ce modèle est également confronté aux résultats expérimentaux en linéaire et non linéaire comme dans le cas du motif simple, et sert de base de réflexion pour comprendre l'influence des différentes phases et ainsi améliorer le motif « 2+1 - phases » prévu pour une utilisation industrielle.

Chapitre 4

Rappels bibliographiques sur l'homogénéisation

4.1 Introduction aux méthodes d'homogénéisation

La modélisation du comportement mécanique des matériaux peut s'appuyer sur des approches phénoménologiques lorsqu'on considère les matériaux étudiés comme macroscopiquement homogènes. Ces modèles permettent dans de nombreux cas de décrire le comportement mécanique des matériaux mais intègrent peu d'informations sur la microstructure ce qui peut nécessiter une identification complète des paramètres des lois de comportement si la formulation du mélange est modifiée. Une manière de prendre en compte certains aspects de la formulation d'un mélange tels que la fraction volumique de renfort est de considérer le matériau comme hétérogène et d'utiliser des méthodes d'homogénéisation. Dans ce cas, l'approche phénoménologique est utilisée localement pour décrire le comportement des phases qui constituent le matériau et la modélisation micromécanique permet d'estimer le comportement mécanique macroscopique du composite. Ce type d'approche nécessite une bonne connaissance de la répartition spatiale, de la géométrie, de la fraction volumique ainsi que du comportement mécanique des phases constitutives. Les autres intérêts de l'approche micromécanique sont de prédire le comportement d'un mélange avant son élaboration et d'optimiser une microstructure pour s'approcher d'un comportement mécanique spécifique [Besson *et al.*, 2001].

L'étude bibliographique se restreint au cas d'une distribution isotrope des phases avec un comportement mécanique isotrope, et se focalise plus particulièrement sur l'étude des polymères chargés en élasticité linéaire et dans le domaine des déformations modérées.

4.2 Approche micromécanique en élasticité linéaire

4.2.1 Volume Élémentaire Représentatif et Milieu Homogène Equivalent

Dans les approches micromécaniques, trois longueurs caractéristiques de la structure hétérogène étudiée sont définies [Bornert *et al.*, 2001]. L'échelle microscopique d dépend des phénomènes physiques étudiés et elle doit être pertinente pour pouvoir rendre compte de l'impact au niveau de l'échelle macroscopique. Cette longueur caractéristique d est associée à la taille

des hétérogénéités présentes dans le mélange. La longueur l est liée à la taille du Volume Élémentaire Représentatif (VER) sur lequel les calculs sont effectués. Le VER représente le plus petit volume contenant toute l'information statistique caractérisant la morphologie et la répartition des hétérogénéités du matériau. La longueur intermédiaire l se situe entre l'échelle de la structure macroscopique L et l'échelle des hétérogénéités telle que $d \ll l \ll L$. Les différentes longueurs caractéristiques sont illustrées sur la figure 4.2. Le milieu hétérogène défini par le VER est remplacé par un Milieu Homogène Equivalent (MHE) qui a le même comportement effectif que le matériau étudié.

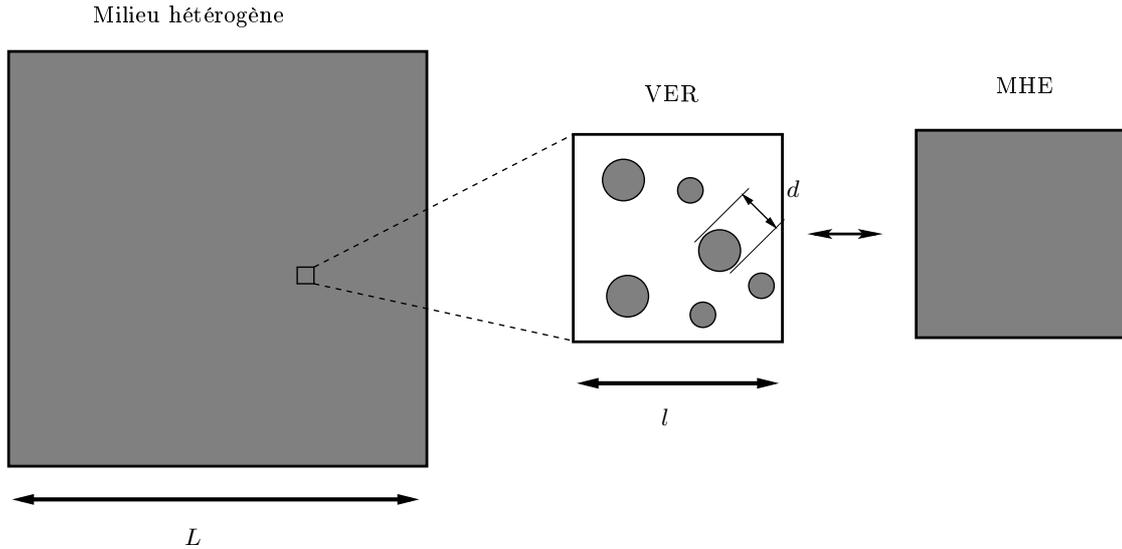


FIG. 4.1 – Illustration des différentes échelles dans un matériau hétérogène [Bornert *et al.*, 2001].

4.2.2 Démarche d'homogénéisation

Les méthodes d'homogénéisation se présentent en trois étapes qui sont les étapes de représentation, de localisation et d'homogénéisation définies ci-dessous [Besson *et al.*, 2001, Bornert *et al.*, 2001].

Etape de représentation

Elle correspond à la description du VER. Dans le cadre général des milieux aléatoires, l'approche est statistique et les différentes phases qui constituent le VER sont définies ainsi que leur comportement respectif. Leur fraction volumique, leur morphologie ainsi que leur agencement sont établis dans cette étape. Dans le cas des milieux périodiques, le VER correspond à une cellule de base de l'arrangement périodique et cette cellule peut paver l'espace par translation.

Etape de localisation (ou de concentration)

Les champs locaux de contraintes $\underline{\underline{\sigma}}_i(\vec{x})$ et de déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}_i(\vec{x})$ de la phase indiquée i , sont analysés en tout point \vec{x} du VER V soumis à des conditions de contraintes $\vec{T} = \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \vec{n}$ ou de

déformations $\vec{u} = \underline{\underline{E}} \cdot \vec{x}$ homogènes imposées au contour. Les vecteurs \vec{T} et \vec{u} correspondent respectivement aux vecteurs contrainte et déplacement sur le contour de normale \vec{n} .

Au niveau des phases, les champs de contraintes locaux sont reliés aux champs de déformations locaux par la relation $\underline{\underline{\sigma}}_i = \mathbf{C}_i : \underline{\underline{\varepsilon}}_i$ avec \mathbf{C}_i le tenseur des modules d'élasticité de la phase i . A l'échelle macroscopique, on a $\underline{\underline{\Sigma}} = \mathbf{C}_h : \underline{\underline{E}}$ avec \mathbf{C}_h le tenseur des modules effectif ou homogénéisé. Dans le cas de l'élasticité linéaire et avec les conditions de déformations ou de contraintes homogènes au contour, on peut montrer qu'il existe une solution unique dépendant linéairement de $\underline{\underline{\Sigma}}$ (ou $\underline{\underline{E}}$) :

$$\underline{\underline{\sigma}}_i(\vec{x}) = \mathcal{A}(\vec{x}) : \underline{\underline{\Sigma}} \quad \forall \vec{x} \in V \quad (4.1)$$

avec $\mathcal{A}(\vec{x})$ les tenseurs de localisation reliant les champs de contraintes locaux au champ de contraintes macroscopiques. Les tenseurs \mathcal{A}_i qui correspondent à la valeur moyenne sur la phase i , sont des tenseurs d'ordre quatre dépendant du modèle d'homogénéisation choisi et vérifiant l'égalité :

$$\langle \mathcal{A}_i \rangle = \mathbf{J} \quad (4.2)$$

avec \mathbf{J} le tenseur identité d'ordre 4 et $\langle \dots \rangle$ indiquant la moyenne spatiale sur le VER.

Etape d'homogénéisation

La dernière étape est l'étape d'homogénéisation qui consiste à effectuer le passage de l'échelle des phases i de fraction volumique f_i à l'échelle macroscopique en utilisant les relations :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \sum_i f_i \underline{\underline{\sigma}}_i \quad \text{et} \quad \underline{\underline{E}} = \sum_i f_i \underline{\underline{\varepsilon}}_i \quad (4.3)$$

Le tenseur des déformations macroscopique est obtenu à partir de la relation 4.4 :

$$\underline{\underline{E}} = \mathbf{C}_h^{-1} : \underline{\underline{\Sigma}} \quad (4.4)$$

et le tenseur des modules homogénéisé caractérisant le matériau composite peut être estimé à partir de la relation :

$$\mathbf{C}_h^{-1} = \sum_i f_i \mathbf{C}_i^{-1} \mathcal{A}_i \quad (4.5)$$

Le comportement mécanique du VER et la détermination des grandeurs locales peuvent être obtenues à l'aide de méthodes analytiques, expérimentales ou encore numériques.

4.2.3 Bornes et estimations du comportement de milieux hétérogènes

La détermination des tenseurs homogénéisés associés au comportement du matériau hétérogène peut être obtenue par deux approches. La première est l'approche variationnelle basée sur une description statistique (ou périodique) de la distribution des constituants. A partir des caractéristiques de chaque constituant, il est possible d'établir un encadrement des constantes d'élasticité du matériau composite. La seconde approche est fondée sur la définition d'un Motif Morphologique Représentatif (MMR) qui prend en compte des informations supplémentaires sur l'arrangement géométrique des phases.

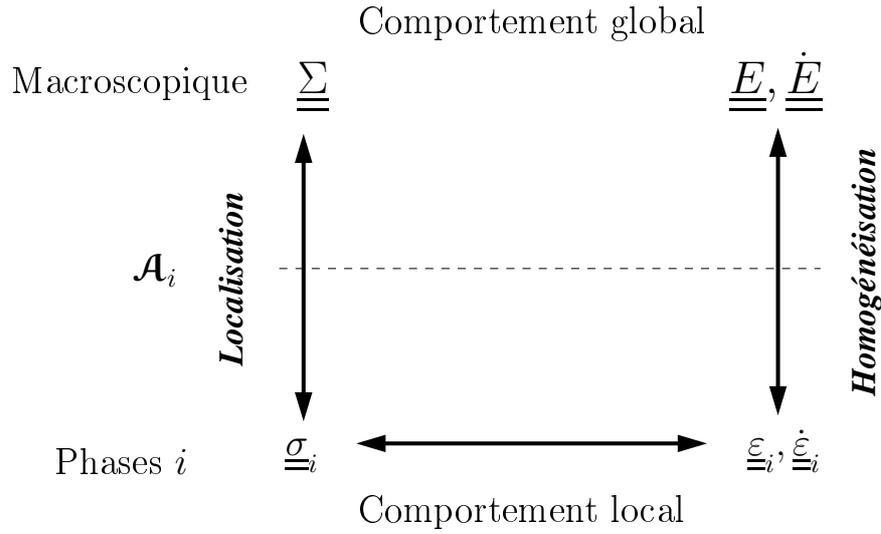


FIG. 4.2 – Démarche d’homogénéisation pour déterminer le comportement homogénéisé du matériau composite.

Approche variationnelle

Les propriétés du matériau hétérogène à l’échelle du VER (V) peuvent être obtenues en résolvant les équations de la mécanique des milieux continus dans le cadre des petites perturbations qui sont définies par :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{div}} \underline{\underline{\sigma}}_i + \vec{f}_v = \vec{0} \\ \underline{\underline{\varepsilon}}_i = \frac{1}{2}(\overrightarrow{\text{grad}} \vec{u} + {}^t(\overrightarrow{\text{grad}} \vec{u})) \end{cases}$$

avec \vec{f}_v la densité des forces volumiques ; les lois de comportement locales sont supposées connues. Les conditions limites sont imposées sur le contour ∂V du volume du VER et s’exprime dans le cas des contraintes homogènes au contour par l’expression 4.6 et pour les déformations homogènes au contour par l’expression 4.7.

$$\underline{\underline{\Sigma}} \cdot \vec{n} = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{n} \quad \forall \vec{x} \in \partial V \quad (4.6)$$

$$\vec{u} = \underline{\underline{E}} \cdot \vec{x} \quad \forall \vec{x} \in \partial V \quad (4.7)$$

Dans le cas de conditions aux limites pour le mieux périodiques, la géométrie de la cellule V est parfaitement connue et peut décrire l’ensemble de l’espace en réalisant des translations. Les conditions limites s’écrivent alors :

$$\vec{u} = \underline{\underline{E}} \cdot \vec{x} + \vec{v} \quad \forall \vec{x} \in \partial V \quad (4.8)$$

où \vec{v} est périodique.

Après résolution des équations de la mécanique, on peut établir un encadrement des modules homogénéisés.

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}^* \rangle : \underline{\underline{E}} - \frac{1}{2} \langle \underline{\underline{\sigma}}^* : \mathfrak{S}_i : \underline{\underline{\sigma}}^* \rangle \leq \frac{1}{2} \underline{\underline{E}} : \mathfrak{C}_h : \underline{\underline{E}} \leq \frac{1}{2} \langle \underline{\underline{\varepsilon}}' : \mathfrak{C}_i : \underline{\underline{\varepsilon}}' \rangle \quad (4.9)$$

$\forall \underline{\underline{\varepsilon}}' = \overrightarrow{\text{grad}} \vec{u}'$ le champ de déformations compatible admissible (CA) et $\underline{\underline{\sigma}}^*$ le champ de contraintes statiquement admissible ($\overrightarrow{\text{div}} \underline{\underline{\sigma}}^* = \vec{0}$) noté SA. \mathfrak{S}_i correspond au tenseur des complaisances de la phase i . Suivant la quantité d'information disponible sur la microstructure du composite, il est possible d'encadrer les propriétés mécaniques des matériaux hétérogènes à partir de bornes qui sont plus ou moins resserrées.

Bornes d'ordre 0. Les bornes d'ordre 0 correspondent aux propriétés de la phase la plus molle et de la phase la plus dure présentes dans le composite. On peut écrire que :

$$\mathfrak{C}_m \leq \mathfrak{C}_h \leq \mathfrak{C}_M \quad (4.10)$$

avec \mathfrak{C}_m et \mathfrak{C}_M respectivement les tenseurs des modules d'élasticité du constituant le plus mou et le plus dur.

Bornes d'ordre 1 : Voigt et Reuss. Les bornes d'ordre 1 intègrent des informations supplémentaires sur la microstructure qui sont les fractions volumiques des phases. Elles ont été établies par Voigt [Voigt, 1889] et Reuss [Reuss, 1929]. Dans le cas de Voigt, les déformations sont supposées uniformes alors que dans le cas de Reuss, les contraintes sont supposées uniformes. Ces deux hypothèses fortes permettent de définir des bornes extrêmes mais donnent un encadrement large lorsque les propriétés des deux phases sont contrastées. Le tenseur des modules d'élasticité homogénéisé est encadré par :

$$\text{(Reuss)} \quad \langle \mathfrak{C}_i^{-1} \rangle^{-1} \leq \mathfrak{C}_h \leq \langle \mathfrak{C}_i \rangle \quad \text{(Voigt)} \quad (4.11)$$

ce qui entraîne les inégalités sur les modules de cisaillement μ_h et de compressibilité k_h homogénéisés :

$$\begin{cases} \langle \mu^{-1} \rangle^{-1} \leq \mu_h \leq \langle \mu \rangle \\ \langle k^{-1} \rangle^{-1} \leq k_h \leq \langle k \rangle \end{cases}$$

Des bornes d'ordres plus élevés existent et permettent un encadrement plus resserré comme les bornes d'ordre 2 de Hashin-Shtrikman [Hashin et Shtrikman, 1962]. L'approche variationnelle reformulée intègre plus d'informations sur la distribution des phases ce qui permet un encadrement resserré des propriétés du composite lorsque le contraste entre les phases est faible. Toutefois, ces bornes ne sont pas utilisées dans la suite de l'étude et nous renvoyons le lecteur aux ouvrages de [Bornert *et al.*, 2001] et de [Zaoui, 1998] pour plus de détails.

Approche par Motifs Morphologiques Représentatifs

L'approche classique ne permet pas de prendre en compte l'agencement entre les phases car les informations ne sont extraites que ponctuellement. La seconde approche qui s'appuie sur des Motifs Morphologiques Représentatifs, permet d'enrichir l'information sur l'arrangement de type inclusion-matrice de la microstructure. Les travaux de [Bornert *et al.*, 1996] permettent d'obtenir des estimations plus précises des propriétés du composite en se basant sur l'arrangement particulier des sphères de Hashin [Hashin, 1965] illustré sur la figure 4.3. Ils considèrent

la distribution de sphères homothétiques isotropes remplissant tout l'espace du VER. De plus, dans le cas où l'assemblage de sphères est plongé dans le MHE, on obtient une estimation de type autocohérente qui fait l'objet du paragraphe suivant.

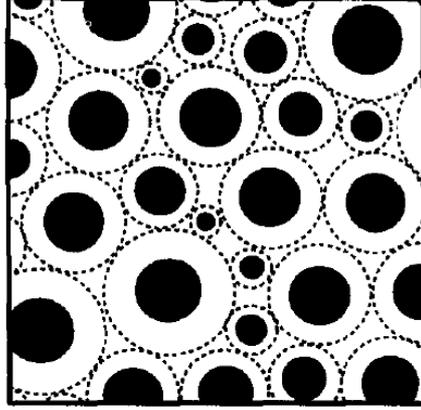


FIG. 4.3 – Assemblage de sphères composites avec une distribution isotrope [Bornert *et al.*, 1996].

Méthodes autocohérentes. Les méthodes autocohérentes permettent d'estimer les constantes d'élasticité en prenant comme milieu de référence le MHE qu'on cherche à déterminer. Ces méthodes sont basées sur les travaux d'Eshelby [Eshelby, 1957] qui s'intéressent à l'origine au comportement élastique des matériaux polycristallins. L'extension aux matériaux composites particuliers a été menée par [Hill, 1965a, Hill, 1965b] et [Budiansky, 1965].

Les méthodes autocohérentes s'appuient sur un assemblage de sphères isotropes plongé dans le MHE de dimensions infinies avec des interfaces supposées parfaites. Les travaux de [Kröner, 1977] basé sur une approche statistique adapté aux matériaux aléatoires avec une microstructure de type cellulaire s'appuient sur le modèle autocohérent classique (AC). Cette première approche autocohérente consiste à supposer que chaque phase est tour à tour immergée dans le MHE (figure 4.4a). Dans l'hypothèse d'un mélange isotrope de phases isotropes et d'un motif à inclusion sphérique en élasticité linéaire, les tenseurs \mathcal{A}_i sont calculés analytiquement. Les tenseurs \mathcal{A}_i peuvent s'écrire simplement à l'aide de deux scalaires α_i et β_i .

$$\mathcal{A}_i = \alpha_i \mathcal{K} + \beta_i \mathcal{J} \quad (4.12)$$

Les tenseurs \mathcal{K} et \mathcal{J} sont des tenseurs isotropes d'ordre quatre qui sont définis par :

$$\mathcal{K} = \frac{1}{3} \underline{\underline{1}} \otimes \underline{\underline{1}} \quad \text{et} \quad \mathcal{K} + \mathcal{J} = \mathcal{J} \quad (4.13)$$

où $\underline{\underline{1}}$ le tenseur identité d'ordre deux. Les tenseurs \mathcal{K} et \mathcal{J} sont idempotents ce qui se traduit par :

$$\mathcal{J}\mathcal{J} = \mathcal{J} \quad \text{et} \quad \mathcal{K}\mathcal{K} = \mathcal{K} \quad (4.14)$$

et vérifient la relation :

$$\mathcal{J}\mathcal{K} = \mathcal{K}\mathcal{J} = 0 \quad (4.15)$$

Ansi il est possible d'écrire dans le cas de l'élasticité isotrope, le tenseur des modules d'élasticité homogénéisé sous la forme :

$$\mathbf{C}_h = 3k_h \mathbf{K} + 2\mu_h \mathbf{J} \quad (4.16)$$

Dans un premier temps, on va s'intéresser au problème de l'inclusion inhomogène I proposé par Eshelby [Eshelby, 1957] pour introduire les équations liées aux modèles autocohérents. La déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}^I$ au sein d'une inclusion ellipsoïdale est supposée homogène et est reliée à la déformation initiale (ou libre) $\underline{\underline{\varepsilon}}^L$ par le tenseur d'Eshelby \mathbf{S}^{esh} par la relation :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^I = \mathbf{S}^{esh} : \underline{\underline{\varepsilon}}^L \quad (4.17)$$

Le champ de contraintes $\underline{\underline{\sigma}}^I$ dans l'inclusion peut être calculé par l'expression :

$$\underline{\underline{\sigma}}^I = \mathbf{C}^I : (\underline{\underline{\varepsilon}}^I - \underline{\underline{\varepsilon}}^L) = \mathbf{C}^I : (\mathbf{S}^{esh} - \mathbf{J}) : \underline{\underline{\varepsilon}}^L \quad (4.18)$$

avec \mathbf{C}^I le tenseur des modules d'élasticité de l'inclusion. Dans le cas d'une inclusion sphérique plongée dans une matrice isotrope, on peut décomposer le tenseur d'Eshelby :

$$\mathbf{S}^{esh} = a \mathbf{K} + b \mathbf{J} \quad (4.19)$$

où les constantes a et b sont obtenues par les expressions :

$$a = \frac{3k}{3k + 4\mu} \quad \text{et} \quad b = \frac{6(k + 2\mu)}{5(3k + 4\mu)} \quad (4.20)$$

où μ et k les constantes d'élasticité de l'inclusion. Le tenseur des déformations dans l'inclusion sphérique peut alors s'écrire :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^I = \frac{a - b}{3} \text{tra}(\underline{\underline{\varepsilon}}^L) \mathbf{1} + b \underline{\underline{\varepsilon}}^L \quad (4.21)$$

D'après le principe de superposition, l'état de contrainte dans l'inclusion plongée dans une matrice infinie, possédant une déformation libre macroscopique $\underline{\underline{E}}^L$ et soumise à une déformation $\underline{\underline{E}}$ à l'infini, peut être calculé. En partant de la déformation au sein de l'inclusion sous la forme :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \mathbf{S}^{esh} : (\underline{\underline{\varepsilon}}^L - \underline{\underline{E}}^L) + \underline{\underline{E}}^L + (\underline{\underline{E}} - \underline{\underline{E}}^L) \quad (4.22)$$

on peut écrire l'état de contrainte dans l'inclusion à partir de la relation 4.18 :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\Sigma}} + \mathbf{L}^\dagger : (\underline{\underline{E}}^L - \underline{\underline{\varepsilon}}^L) \quad (4.23)$$

où $\underline{\underline{\Sigma}} = \mathbf{C}^I : (\underline{\underline{E}} - \underline{\underline{E}}^L)$ et $\mathbf{L}^\dagger = \mathbf{C}^I : (\mathbf{J} - \mathbf{S}^{esh})$ qui correspond au tenseur d'accommodation élastique.

Dans le cas où l'inclusion est supposée différente de la matrice dans laquelle elle est plongée, on peut calculer à nouveau le champ de déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}^I$ à partir des résultats précédents. Si l'inclusion est sphérique isotrope avec les constantes d'élasticité (μ, k) entourée d'une matrice (μ_0, k_0) , on obtient le tenseur des déformations dans l'inclusion :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^I = \frac{1}{1 + a_0(k - k_0)/k_0} \frac{\text{tra} \underline{\underline{E}}}{3} \mathbf{1} + \frac{1}{1 + b_0(\mu - \mu_0)/\mu_0} \underline{\underline{E}}^{dev} \quad (4.24)$$

où les constantes a_0 et b_0 sont calculées à partir des expressions 4.20 et des constantes d'élasticité de la matrice et $\underline{\underline{E}}^{dev}$ est la partie déviatoire du tenseur des déformations macroscopique $\underline{\underline{E}}$.

Dans l'approche autocohérente avec un matériau biphasé isotrope constitué des phases $i = 1, 2$, on considère successivement que la phase 1 puis la phase 2 sont en inclusion dans le MHE (figure 4.4(a)) et on écrit que $\sum_i f_i \underline{\underline{\varepsilon}}_i = \underline{\underline{E}}$. Le système non linéaire à résoudre est alors le suivant :

$$f_1 \frac{k_h - k_1}{1 - a_h (1 - k_1/k_h)} + f_2 \frac{k_h - k_2}{1 - a_h (1 - k_2/k_h)} = 0 \quad (4.25)$$

$$f_1 \frac{\mu_h - \mu_2}{1 - b_h (1 - \mu_2/\mu_h)} + f_2 \frac{\mu_h - \mu_1}{1 - b_h (1 - \mu_1/\mu_h)} = 0 \quad (4.26)$$

Les paramètres a_h et b_h sont également calculés à partir des expressions 4.20 et des modules de cisaillement μ_h et de compressibilité k_h homogénéisés.

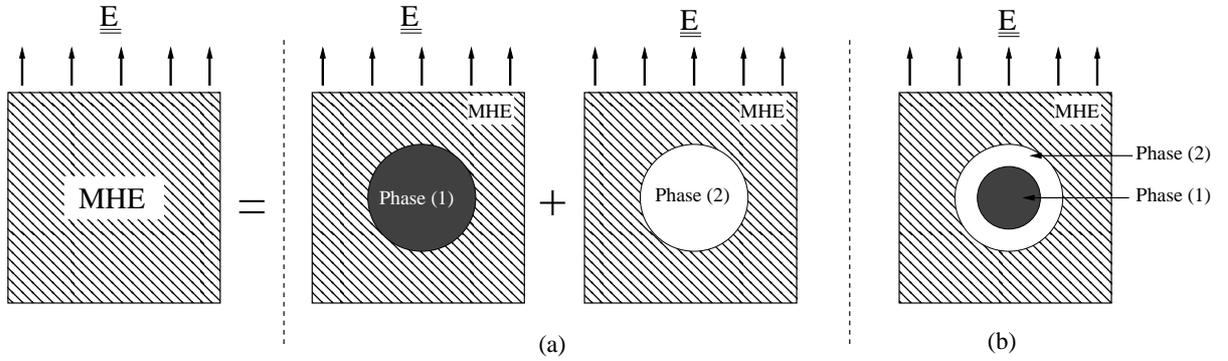


FIG. 4.4 – Modèles autocohérent (a) et autocohérent généralisé (b).

Cependant, dans le cas des matériaux hétérogènes ayant une structure matrice-inclusion à interface parfaite, le modèle proposé par [Christensen et Lo, 1979] est plus adapté. Ce modèle, appelé modèle autocohérent généralisé (ACG) ou encore « 2+1-phases », permet de prendre en compte des arrangements particuliers. En effet, la phase non continue est entourée de la phase externe percolante et forme une inclusion composite qui est à son tour plongée dans le MHE (figure 4.4(b)). Dans le cas d'un mélange constitué de deux phases isotropes, où la phase (1) est en inclusion dans la phase continue (2), on obtient les équations suivantes :

$$k_h = k_1 + \frac{f_1 (k_1 - k_2)}{1 + f_2 (k_1 - k_2) / (k_2 + \frac{4}{3} \mu_2)} \quad (4.27)$$

$$A \left(\frac{\mu_h}{\mu_2} \right)^2 + B \left(\frac{\mu_h}{\mu_2} \right) + C = 0 \quad (4.28)$$

où A , B et C sont des coefficients qui dépendent de μ_i , ν_i et f_i [Christensen et Lo, 1979].

L'intérêt de ce modèle est de pouvoir inverser l'arrangement des phases, i.e. que la phase 1) peut devenir la matrice continue et la phase 2 l'inclusion par simple permutation des indices i . La modélisation des polymères chargés à partir de modèles ACG a fait l'objet de divers travaux. [Alberola *et al.*, 2001] montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux en

modélisant une matrice SBR chargée de silice avec un modèle à « 2+1-phases » . [Raos, 2003] a également utilisé un modèle ACG pour prédire le comportement d'un élastomère renforcé par du noir de carbone N234. Les résultats montrent que ce type d'approche permet de rendre compte du renforcement induit par les charges entre 0 et 50 pce dans le domaine de petites déformations. Les travaux récents de [Mélé *et al.*, 2005] ont montré qu'un modèle ACG permet une description correcte des propriétés rhéologiques d'une matrice styrène-butadiène renforcée par de la silice.

Par ailleurs, la séparabilité des échelles permet de traiter successivement un problème à différents niveaux d'observation par des méthodes d'homogénéisation et ainsi estimer le comportement macroscopique du milieu hétérogène [Besson *et al.*, 2001]. [Gauthier *et al.*, 2003] proposent un modèle « 2+1-phases » utilisé en trois étapes successives pour améliorer la prédiction du comportement d'une matrice SBR renforcée de silice (figure 4.5). L'intérêt de cette démarche est de pouvoir intégrer un nombre plus important de phases à différentes échelles déterminées à partir de la microstructure. Le premier milieu homogène équivalent MHE1 prend en compte les interactions de la gomme ocluse et de la gomme liée. Le second MHE2 qui se situe à l'échelle de l'agrégat, permet d'étudier l'influence de la silice sur le MHE1, et enfin le MHE3 rend compte du comportement à l'échelle macroscopique avec le MHE2 plongé dans la matrice SBR.

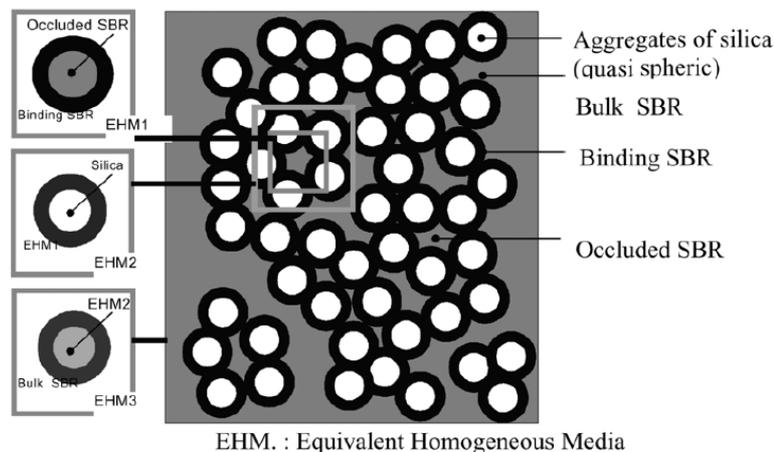


FIG. 4.5 – Représentation schématique la microstructure d'un élastomère chargé de silice et du modèle associé ; modèle ACG imbriqué en trois étapes successives [Gauthier *et al.*, 2003].

Pour des morphologies plus complexes, il est possible de s'appuyer sur l'assemblage des sphères composites de Hashin généralisé. Un ensemble infini de sous-domaines est considéré regroupant des familles de motifs ayant les mêmes morphologies et propriétés mécaniques. En s'appuyant sur cette démarche, [Hervé et Zaoui, 1993] proposent une généralisation du modèle « 2+1-phases » au cas des motifs à N phases plongées dans le MHE. Cette généralisation permet d'enrichir l'information au niveau de la microstructure pour modéliser des problèmes de type inclusions enrobées, où une interphase est présente entre les charges et la matrice. La figure 4.6 illustre l'ensemble des sphères plongées dans une matrice supposée être uniforme en contrainte et en déformation à l'infini. La phase 1 constitue le noyau central, la phase i recouvre ce noyau et est délimitée par deux sphères de rayon R_{i-1} et R_i .

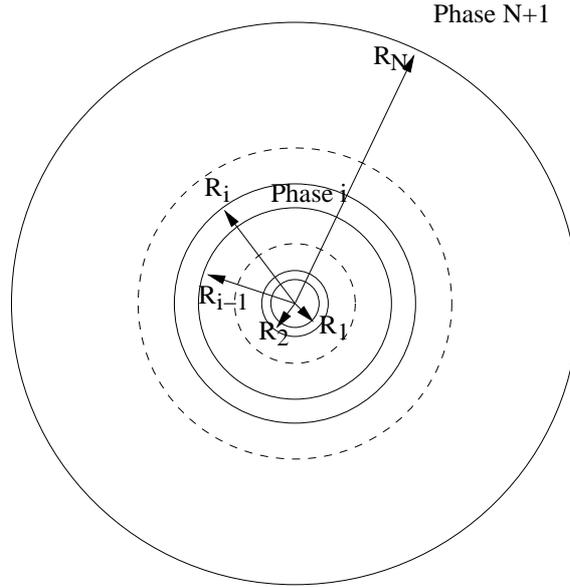


FIG. 4.6 – N couches d’inclusions sphériques plongées dans une matrice infinie [Hervé et Zaoui, 1993].

La détermination des constantes d’élasticité des modèles autocohérents avec un motif à « N+1-phases » est identique au problème d’un motif plongé dans une matrice infinie. Cependant la résolution s’appuie sur des équations plus complexes qui sont détaillées dans l’annexe B. [Mélé *et al.*, 2005] se sont appuyés sur deux motifs « 3+1-phases » pour prendre en compte les phénomènes d’agrégation et de percolation de la silice dans une matrice PBMA. Les modèles permettent de prédire correctement le comportement viscoélastique de ces nanocomposites en-dessous et au-dessus du seuil de percolation. Par ailleurs, les travaux de thèse de [Marcadon, 2005] et une étude plus récente de [Marcadon *et al.*, 2007] ont montré que les motifs à « N+1-phases » sont adaptés pour prendre en compte l’effet de taille d’une interphase sur des nanocomposites particuliers.

4.2.4 Exemple d’application

A des fins illustratives, on se propose d’étudier un matériau hétérogène élastique linéaire et de tracer les encadrements et estimations des constantes d’élasticité homogénéisées en fonction de la fraction volumique de renfort avec les modèles micromécaniques exposés précédemment. Les constantes d’élasticité des deux phases sont choisies avec un contraste important et sont reportées dans le tableau 4.1. La phase 1 a des constantes d’élasticité proches de celles d’un caoutchouc naturel quasi-incompressible pour se mettre dans le cadre des matériaux de l’étude. Les modules d’Young et de compressibilité homogénéisés sont reportés en fonction de la fraction volumique de renfort, respectivement sur les figures 4.7 et 4.8. Les modules de compressibilité homogénéisés étant assez proches sauf dans le cas de Voigt (k_{Voigt}), l’évolution de $k_h - k_{Voigt}$ est illustrée sur la figure 4.9 pour mieux visualiser les résultats.

TAB. 4.1 – Constantes d'élasticité des deux phases du matériau hétérogène

	Module d'Young E (MPa)	Module de compressibilité k (MPa)
Phase 1	1.5	3000
Phase 2	1500	6000

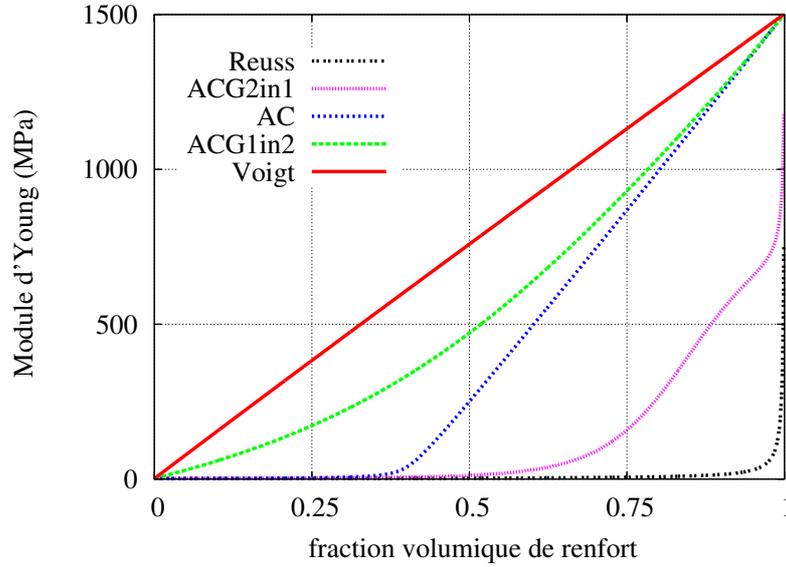


FIG. 4.7 – Evolution de E_h en fonction la fraction volumique de renfort avec les différents modèles micromécaniques. 2in1 : phase 2 dans phase 1 inversement pour 1in2.

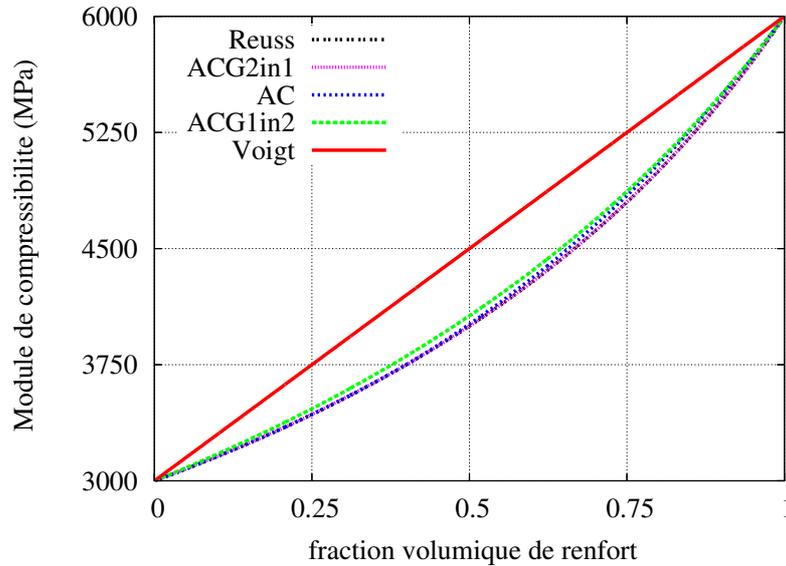


FIG. 4.8 – Evolution de k_h en fonction la fraction volumique de renfort avec les différents modèles micromécaniques.

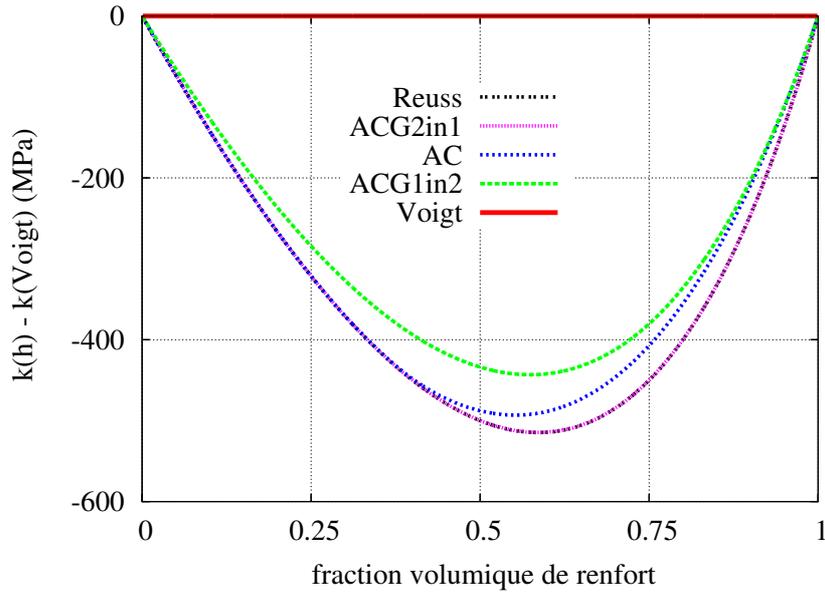


FIG. 4.9 – Evolution de $k_h - k_{Voigt}$ en fonction la fraction volumique de renfort avec les différents modèles micromécaniques.

4.3 Homogénéisation en non linéaire

L’extension en non linéaire des méthodes d’homogénéisation présentées précédemment est un domaine de recherches en pleine expansion et non figé. Dans un premier temps, une liste non exhaustive des techniques permettant d’utiliser une approche micromécanique dans le domaine non linéaire est abordée. Ensuite, nous nous intéresserons au cas des modèles autocohérents étendus au domaine des déformations modérées et appliqués aux polymères chargés. Un des intérêts de ces modèles est qu’ils s’écrivent à partir de formulations simples et explicites permettant de les intégrer dans un code EF et ainsi réaliser des calculs de pièces, ce qui correspond à un des objectifs de l’étude.

4.3.1 Différentes approches micromécaniques en non linéaire

Dans le cas où le milieu hétérogène est parfaitement périodique, il est possible de s’appuyer sur une cellule de base V de l’arrangement périodique et d’utiliser les techniques mises en place en élasticité [Böhm, 2006]. Les travaux de [Tomita *et al.*, 2006] s’intéressent à l’extension en non linéaire d’une cellule périodique constituée de noir de carbone et d’une matrice élastomère. Ils modélisent cette cellule par EF et imposent des conditions de périodicité sur le contour ∂V de la cellule illustrée sur la figure 4.10(a). Une loi de comportement non linéaire intégrant l’effet Mullins est utilisée pour décrire le comportement de l’élastomère et les particules de noir de carbone sont supposées élastiques isotropes. Les effets de renforcement et d’hystérésis dans le domaine des déformations modérées sont mis en évidence ainsi que l’influence de la percolation (figure 4.10(b)). Ils montrent également des contraintes et des elongations locales supérieures à celles imposées macroscopiquement entre les particules de noir de carbone dans le sens de la sollicitation figure 4.10(c).

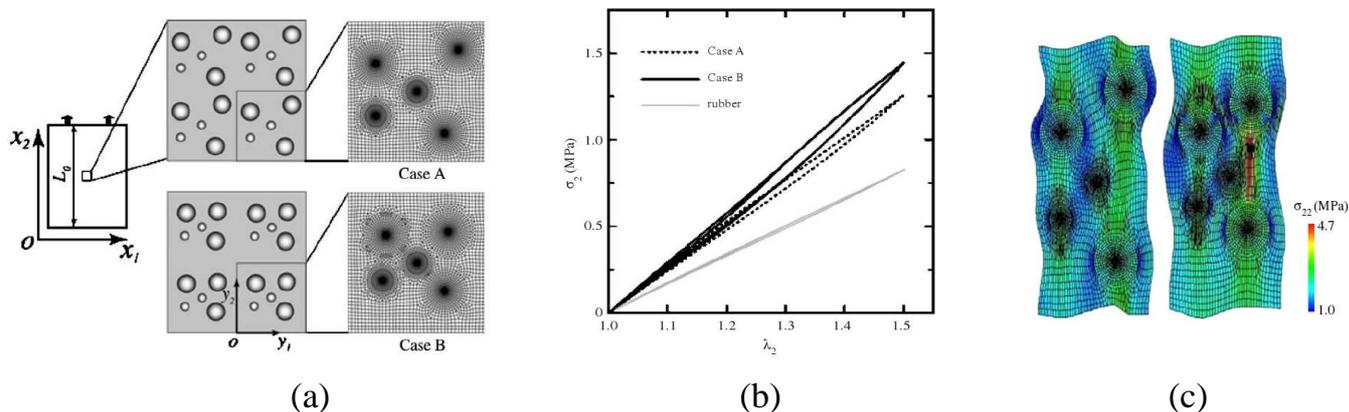


FIG. 4.10 – (a) Modélisation EF en 2D d’une cellule périodique avec une matrice élastomère renforcée avec $\phi = 20\%$ v de noir de carbone non percolé (case A) et percolé (case B) ; (b) contrainte vs. élongation dans la direction 2 pour les cas A et B ; (c) isovaleurs des contraintes σ_{22} pour les cas A et B [Tomita *et al.*, 2006].

Ensuite, on peut citer les travaux de [Doghri et Friebel, 2005] qui montrent des estimations de type Mori-Tanaka en non linéaire appliquées sur un composite aluminium avec des particules de SiC. Le modèle de Mori-Tanaka est un cas particulier de celui d’Hashin-Shtrikman où l’on considère les inclusions ellipsoïdales avec le même ratio et la même orientation [Mori et Tanaka, 1973]. L’extension en non linéaire du modèle s’appuie sur la formulation incrémentale de Hill [Hill, 1965b] développée à l’origine sur un schéma autocohérent pour le comportement élastoplastique des matériaux de type polycristal. Les résultats de l’étude [Doghri et Friebel, 2005] montrent une bonne corrélation entre l’expérience et la prédiction du modèle de Mori-Tanaka pour des déformations macroscopiques faibles ($\varepsilon < 0.035$).

Par ailleurs, les calculs de microstructures s’appuyant sur la simulation EF commencent à être de plus en plus utilisés grâce aux performances actuelles des moyens de calculs. L’ouvrage de [Forest, 2006] illustre quelques cas où la microstructure est maillée de la manière la plus réaliste pour différents matériaux hétérogènes (crème glacée, mousse d’aluminium, ...). Il s’avère que les résultats sont relativement intéressants même dans des cas fortement non linéaires. Toutefois, on peut voir que l’approche EF est assez coûteuse en temps de calcul dans le cas des problèmes 3D avec des lois de comportement non linéaires et nécessite la mise en place de calcul avec des architectures parallèles.

4.3.2 Extensions des modèles autocohérents en non linéaire

Dans le cas des matériaux hétérogènes, plusieurs extensions du schéma autocohérent sont possibles [Besson *et al.*, 2001]. Dans le cas de comportement viscoplastique et élastoviscoplastique, les résultats obtenus en élasticité peuvent être généralisés en utilisant les notions de modules sécants ou tangents associés aux comportements considérées. Le modèle non linéaire peut être approché par des méthodes de linéarisation. [Chabert *et al.*, 2004] utilisent une méthode de linéarisation proposée par [Masson *et al.*, 2000] associée à un modèle « 2+1-phases » où les phases ont un comportement non linéaire [Burr et Monnerie, 2000].

Cas des matériaux hétérogènes à élasticité uniforme

Les premières extensions des modèles autocohérents en non linéaire ont été appliquées aux polycristaux métalliques [Zaoui, 1985]. Dans ces applications, l'hétérogénéité du comportement local est due à l'orientation cristalline qui gouverne l'écoulement plastique à l'échelle des grains et l'élasticité est souvent supposée uniforme ($\mathcal{A}_i = \mathcal{J}$). Dans ce cadre, la règle de localisation proposée par [Kröner, 1961] s'exprime par :

$$\underline{\underline{\sigma}}_i = \underline{\underline{\Sigma}} + \mathbf{C}_h : (\mathcal{J} - \mathcal{S}^{esh}) : (\underline{\underline{E}}^p - \underline{\underline{\varepsilon}}_i^p) \quad (4.29)$$

où $\underline{\underline{\sigma}}_i$ est la contrainte moyenne par phase (*i.e.* tous les grains de même orientation cristalline), $\underline{\underline{\varepsilon}}_i^p$ la partie plastique de la déformation moyenne par phase et $\underline{\underline{E}}^p$ la partie plastique de la déformation macroscopique. En pratique, cette règle de localisation diffère très peu de celle obtenue en supposant la déformation uniforme dans le VER (modèle de Voigt) comme le montrent les travaux de [Zaoui, 1985] car l'accommodation des hétérogénéités de déformation entre les phases est de nature élastique. Une manière, parmi d'autres, de pallier cet inconvénient est d'introduire des variables supplémentaires par phase $\underline{\underline{\beta}}_i$ dans la règle de localisation pour décrire de manière non linéaire cette accommodation entre phases. Pour les polycristaux métalliques, [Pilvin, 1990] a proposé l'expression suivante :

$$\underline{\underline{\sigma}}_i = \underline{\underline{\Sigma}} + \mathbf{C}_h : (\mathcal{J} - \mathcal{S}^{esh}) : (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_i) \quad (4.30)$$

Dans cette expression, le tenseur $\underline{\underline{B}}$ est défini pour vérifier que la moyenne des contraintes par phase est égale à la contrainte macroscopique. La loi d'évolution des variables d'accommodation par phase est similaire à celle proposée par Armstrong et Frederick pour représenter de manière phénoménologique pour les matériaux métalliques l'écrouissage de nature cinématique. Cette expression est donnée par :

$$\dot{\underline{\underline{\beta}}}_i = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_i^p - D \underline{\underline{\beta}}_i \|\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_i^p\| \quad (4.31)$$

où $\|\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_i^p\|$ est une norme de la vitesse de déformation plastique dans la phase i . Dans cette équation, un paramètre D est introduit afin que cette règle de changement d'échelle heuristique puisse vérifier au mieux les conditions d'autocohérence du modèle polycristallin. La détermination de ce paramètre peut s'effectuer en utilisant des calculs par éléments finis sur un motif représentatif du schéma autocohérent [Pilvin *et al.*, 1995].

Du modèle de Voigt vers la règle de changement d'échelle en β

Dans le cas de matériaux hétérogènes présentant un fort contraste de leurs propriétés élastiques, il peut être intéressant de mettre en œuvre une approche similaire en conservant les tenseurs de localisation calculés en élasticité linéaire \mathcal{A}_i . Afin de préciser la démarche utilisée, la présentation de la règle de localisation proposée est établie à partir du modèle de Voigt (déformations uniformes dans le VER) en utilisant des notations spécifiques pour les contraintes ($\underline{\underline{s}}$ ou $\underline{\underline{S}}$) et les déformations ($\underline{\underline{e}}$ ou $\underline{\underline{E}}$) associées au formalisme retenu pour les grandes transformations. Ce formalisme sera présenté ultérieurement au paragraphe 5.3.1.

Pour chaque phase i , on peut écrire :

$$\underline{\underline{s}}_i = \mathbf{C}_i : (\underline{\underline{e}}_i - \underline{\underline{e}}_i^{in}) \quad (4.32)$$

où $\underline{\underline{e}}_i^{in}$ est la partie inélastique de la déformation moyenne dans la phase i . Dans le modèle de Voigt, on a $\underline{\underline{e}}_i = \underline{\underline{E}}$ ce qui permet d'écrire les contraintes dans les phases sous la forme :

$$\underline{\underline{s}}_i = \mathbf{C}_i : (\underline{\underline{E}} - \underline{\underline{e}}_i^{in}) \quad (4.33)$$

Le tenseur des contraintes macroscopique $\underline{\underline{S}}$ devient alors :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}} &= \sum_i f_i \underline{\underline{s}}_i = \sum_i f_i \mathbf{C}_i : (\underline{\underline{E}} - \underline{\underline{e}}_i^{in}), \\ \underline{\underline{S}} &= {}^V \mathbf{C}_h : \underline{\underline{E}} - \sum_i f_i \mathbf{C}_i : \underline{\underline{e}}_i^{in}, \\ \underline{\underline{S}} &= {}^V \mathbf{C}_h : (\underline{\underline{E}} - {}^V \mathbf{C}_h^{-1} \sum_i f_i \mathbf{C}_i : \underline{\underline{e}}_i^{in}). \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire finalement :

$$\underline{\underline{S}} = {}^V \mathbf{C}_h : (\underline{\underline{E}} - \underline{\underline{E}}^{in}) \quad (4.34)$$

avec ${}^V \mathbf{C}_h = \sum_i f_i \mathbf{C}_i$ le tenseur des modules d'élasticité homogénéisé avec l'hypothèse de Voigt. En partant de la relation 4.33 et en écrivant que $\underline{\underline{E}} = {}^V \mathbf{C}_h^{-1} \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{E}}^{in}$, la règle de changement d'échelle peut s'exprimer par :

$$\underline{\underline{s}}_i = \mathbf{C}_i : ({}^V \mathbf{C}_h^{-1} \underline{\underline{S}} + \underline{\underline{E}}^{in} - \underline{\underline{e}}_i^{in})$$

ce qui nous donne :

$$\underline{\underline{s}}_i = {}^V \mathbf{A}_i : [\underline{\underline{S}} + {}^V \mathbf{C}_h : (\underline{\underline{E}}^{in} - \underline{\underline{e}}_i^{in})] \quad (4.35)$$

avec ${}^V \mathbf{A}_i = \mathbf{C}_i {}^V \mathbf{C}_h^{-1}$ le tenseur d'ordre 4 de localisation élastique de la phase i dans l'hypothèse de Voigt.

L'extension du modèle de Voigt à la règle de changement d'échelle en β [Besson *et al.*, 2001] est obtenue en remplaçant la déformation inélastique locale $\underline{\underline{e}}_i^{in}$ par une variable phénoménologique $\underline{\underline{\beta}}_i$ ce qui permet d'écrire la règle de localisation sous la forme :

$$\underline{\underline{s}}_i = \mathbf{A}_i : [\underline{\underline{S}} + \mathbf{D}_i : (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_i)] \quad (4.36)$$

avec \mathbf{D}_i un tenseur isotrope d'ordre 4 qui dépend de deux paramètres a_i et b_i et du tenseur des modules d'élasticité homogénéisé \mathbf{C}_h pour rester dans le cadre d'un comportement isotrope :

$$\mathbf{D}_i = (a_i \mathbf{K} + b_i \mathbf{J}) \mathbf{C}_h \quad (4.37)$$

Le tenseur $\underline{\underline{\beta}}_i$ est une variable d'accommodation spécifique à chaque phase et son évolution est régie par une équation différentielle similaire à celle utilisée pour les polycristaux métalliques :

$$\dot{\underline{\underline{\beta}}}_i = \underline{\underline{e}}_i^{in} - D_i \underline{\underline{\beta}}_i \|\dot{\underline{\underline{e}}}_i^{in}\| \quad (4.38)$$

avec D_i un paramètre à recalibrer pour vérifier au mieux les conditions d'autocohérence. Contrairement au cas du polycristal où les phases ont un comportement faiblement contrasté, on a introduit pour les composites à matrice polymère un paramètre D_i pour chaque phase.

Le tenseur $\underline{\underline{B}}$ est calculé à partir des relations de moyennes en contrainte et en déformation :

$$\langle \underline{\underline{s}}_i \rangle = \sum_i f_i \underline{\underline{s}}_i = \underline{\underline{S}} \quad \text{et} \quad \langle \underline{\underline{\dot{e}}}_i \rangle = \sum_i f_i \underline{\underline{\dot{e}}}_i = \underline{\underline{\dot{E}}} \quad (4.39)$$

L'expression de $\underline{\underline{B}}$ peut alors s'écrire :

$$\underline{\underline{B}} = \left(\sum_i f_i \mathcal{A}_i \mathcal{D}_i \right)^{-1} \cdot \left(\sum_i f_i \mathcal{A}_i \mathcal{D}_i : \underline{\underline{\beta}}_i \right) \quad (4.40)$$

Il est à noter que les modèles de Voigt et de Reuss sont deux cas particuliers de cette règle de changement d'échelle. En effet, lorsque $\mathcal{A}_i = \mathbf{C}_i^V \mathbf{C}_h^{-1}$ et que $a_i = b_i = 1$, *i.e.* $\mathcal{D}_i = \mathbf{C}_h^V$, on retrouve le modèle de Voigt. Dans le cas où $\mathcal{A}_i = \mathbf{J}$ et que $a_i = b_i = 0$, on obtient le modèle de Reuss.

Par ailleurs, il est nécessaire de calculer le tenseur des déformations inélastiques macroscopique qui est fonction des différentes déformations inélastiques dans les phases. En s'appuyant sur la relation 4.41, il est possible de calculer le tenseur $\underline{\underline{E}}^{in}$.

$$\underline{\underline{S}} = \mathbf{C}_h : (\underline{\underline{E}} - \underline{\underline{E}}^{in}) \quad \text{et} \quad \underline{\underline{s}}_i = \mathbf{C}_i : (\underline{\underline{e}}_i - \underline{\underline{e}}_i^{in}) \quad (4.41)$$

On peut montrer dans le cas d'un comportement élastique linéaire que :

$$\mathbf{C}_h^{-1} = \sum_i f_i \mathbf{C}_i^{-1} \mathcal{A}_i \quad (4.42)$$

Le tenseur des déformations inélastiques macroscopique s'écrit :

$$\underline{\underline{E}}^{in} = \underline{\underline{E}} - \mathbf{C}_h^{-1} : \underline{\underline{S}} \quad (4.43)$$

ce qui entraîne :

$$\underline{\underline{E}}^{in} = \sum_i [f_i (\underline{\underline{e}}_i^{in} + \mathbf{C}_i^{-1} : \underline{\underline{s}}_i)] - \mathbf{C}_h^{-1} : \underline{\underline{S}} \quad (4.44)$$

En s'appuyant sur l'expression 4.36 et sur l'expression 4.42, $\underline{\underline{E}}^{in}$ peut s'écrire :

$$\underline{\underline{E}}^{in} = \sum_i f_i [\underline{\underline{e}}_i^{in} + \mathbf{C}_i^{-1} \mathcal{A}_i \mathcal{D}_i : (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_i)] \quad (4.45)$$

De manière concomittante à cette étude, ce type d'approche a été utilisée pour des composites à matrice polypropylène assouplis par des poudrettes d'élastomère recyclé [Ausias *et al.*, 2007].

4.4 Synthèse

L'étude bibliographique menée se restreint au cas d'une distribution isotrope des phases avec un comportement mécanique isotrope. Elle a permis de présenter quelques modèles micromécaniques définis en élasticité linéaire et a montré les quelques méthodes d'extension de ces modèles en non linéaire.

Tout d'abord, dans le cadre de l'élasticité linéaire, le VER et le MHE ont été présentés ainsi que l'importance des relations entre les longueurs caractéristiques $d \ll l \ll L$. La démarche de l'homogénéisation a également été présentée en détaillant les étapes de représentation, de

localisation (ou de concentration) et d'homogénéisation. On s'est intéressé ensuite à l'approche variationnelle et par MMR qui permettent d'encadrer ou d'estimer les propriétés des matériaux hétérogènes. L'approche autocohérente est un cas particulier de l'approche par MMR qui est largement détaillée dans ce chapitre afin de définir les outils utilisés dans l'étude. La démarche se base sur la résolution du problème de l'inclusion d'Eshelby et il en découle les relations qui permettent d'estimer les modules homogénéisés obtenus avec les modèles AC et ACG. La séparabilité des échelles a également été abordée car elle permet de déterminer le comportement macroscopique d'un matériau hétérogène en réalisant successivement des étapes d'homogénéisation à différentes échelles.

Ensuite, on s'est intéressé à l'extension des modèles micromécaniques en non linéaire qui reste un domaine de recherches très actuel. Quelques méthodes sont présentées comme l'approche périodique avec une cellule constituée de phases avec un comportement non linéaire, les estimations de Mori-Tanaka en non linéaire ou encore l'approche par modélisation complète de la microstructure. L'extension des modèles AC et ACG en non linéaire a été plus développée dans cette étude bibliographique car ces modèles présentent l'avantage de s'écrire à partir de formulations simples et explicites permettant de les intégrer dans un code EF qui est un des objectifs de ce travail. L'objectivité des équations des modèles est assurée en les écrivant dans le référentiel corotationnel. La démarche permettant d'écrire les équations des modèles en β est explicitée dans ce chapitre et s'appuie sur les modèles de Kröner, de Berveiller-Zaoui et des hypothèses de Voigt.

L'ensemble de ces définitions vont être à la base de la modélisation du comportement des élastomères chargés en élasticité linéaire et dans le domaine des déformations modérées, ce qui fait l'objet du chapitre 5.

Chapitre 5

Modélisation micromécanique des élastomères chargés

5.1 Introduction

L'approche micromécanique appliquée aux élastomères chargés se déroule en deux étapes principales. La première étape consiste à se placer en élasticité linéaire et de rechercher le motif représentatif permettant de décrire au mieux l'effet de renfort induit par le noir de carbone. Les modules effectifs obtenus avec les modèles autocohérent et autocohérent généralisé sont comparés aux résultats expérimentaux et les constantes d'élasticité sont ajustées. La seconde étape est l'extension en non linéaire du modèle qui a été retenu en élasticité.

Dans un premier temps, l'objectif du travail de DEA [Omnès, 2004] a été de proposer une loi de comportement pour une application industrielle. Cette loi de comportement devait être intégrée dans un code EF et devait avoir un nombre limité de paramètres à identifier. Pour satisfaire cet objectif, le choix a été de simplifier au maximum la représentation de la microstructure en utilisant un premier motif ACG à 2 phases (ou « 2+1-phases ») où la gomme est entourée de noir de carbone. Cette première loi de comportement a donné des résultats intéressants et a été validée sur une application industrielle dans le domaine des déformations modérées, présentée dans [Omnès *et al.*, 2005].

Un des objectifs du travail de thèse a été d'améliorer le motif à 2 phases en essayant de mieux déterminer la fraction volumique de renfort qui est constituée de noir de carbone et d'une quantité de gomme liée qui dépend de la surface spécifique de la charge renforçante. L'extension au domaine non linéaire a également évolué en modifiant la règle de localisation proposée dans [Omnès *et al.*, 2005]. Le comportement mécanique de la gomme pure est associé à un comportement viscoélastique linéaire avec deux branches de Maxwell. La phase renforçante est associée à une loi de comportement élastoviscoplastique; cette forme générale permet de prendre en compte les effets visqueux et l'hystérésis. L'identification des paramètres du modèle est réalisée sur la base expérimentale. Le modèle est également soumis à des sollicitations dynamiques en variant la fréquence et l'amplitude.

L'amélioration de la loi de comportement s'est appuyée ensuite sur la mise en place d'un second motif qui intègre un nombre plus important de phases présentes dans la microstructure (gomme occluse, gomme liée, noir de carbone, réseau percolant, gomme libre). Ce nouveau

motif nommé $(3\varphi)^2$ fait intervenir la notion de séparabilité des échelles en traitant successivement le problème au niveau de l'agrégat ($0.1 \mu\text{m}$) puis au niveau du réseau percolant ($100 \mu\text{m}$), quand ce dernier existe. Cette deuxième loi de comportement a pour objectif d'améliorer la description du comportement des élastomères chargés et de mieux prendre en compte la surface spécifique du noir de carbone pour modéliser l'effet Payne. De plus, ce modèle plus complexe permet de mieux comprendre l'influence de chaque phase sur le comportement du composite et ainsi d'améliorer l'étape de représentation du motif « 2+1-phases » qui sera utilisé pour l'application industrielle.

5.2 Modèle « 2+1-phases »

Une représentation simplifiée de la microstructure des élastomères chargés est envisagée dans un premier temps en vue de l'implantation dans un code de calcul industriel. Afin de limiter le nombre de variables, le matériau composite est supposé être décrit uniquement par deux phases à savoir la gomme pure pour la phase 1 et la phase renforçante 2. Une amélioration proposée par rapport au travail de DEA a été de prendre en compte une quantité de gomme fixée sur les agrégats de noir de carbone pour déterminer la fraction volumique effective de phase renforçante (2). Un premier choix a été de calculer la quantité de gomme liée à partir de la relation de [Leblanc, 2002] (cf. paragraphe 3.2.3). cette solution conduit certainement à une surestimation de la phase renforçante dans le cas où elle est supposé être percolante. En effet, tout le noir de carbone se retrouve dans le réseau percolant. Pour permettre de distinguer les deux types de noir de carbone N et S, on utilise la relation 3.15, ce qui permet d'obtenir l'évolution de la fraction volumique de la phase renforçante en fonction de ϕ illustrée sur la figure 5.1.

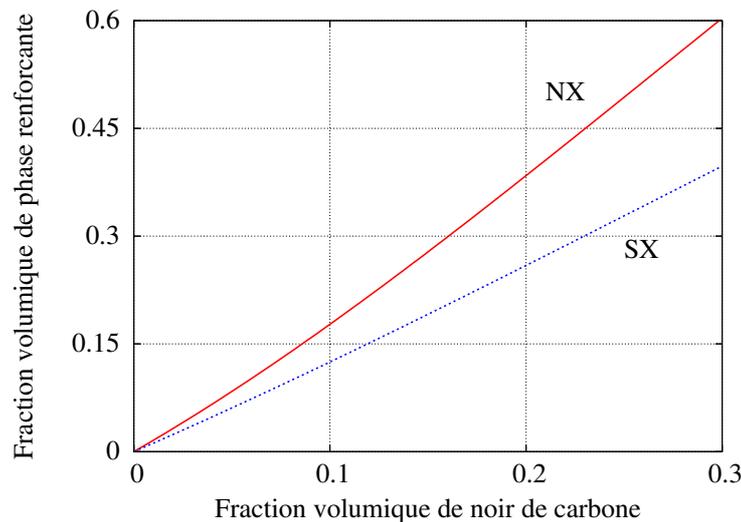


FIG. 5.1 – Evolution de la fraction volumique de phase renforçante pour NX et SX en fonction de la fraction volumique de noir de carbone.

On se propose d'étudier deux configurations morphologiques dans le but de sélectionner le motif qui permettra de prédire au mieux le renforcement en comparant les résultats analytiques

aux résultats expérimentaux.

La première configuration consiste à supposer que l'effet de renfort est un effet hydrodynamique, autrement dit que le renfort effectif est plongé dans la gomme (figure 5.2). Cette hypothèse est adaptée aux fractions volumiques inférieures au seuil de percolation mécanique.

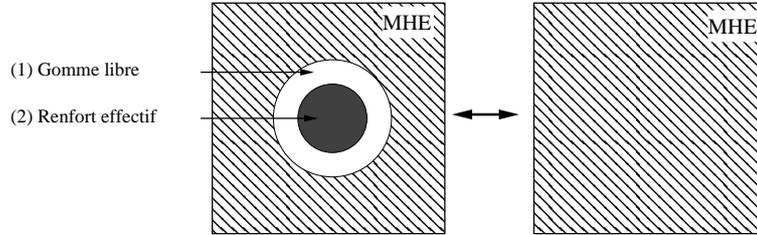


FIG. 5.2 – **Configuration 1** : Motif représentatif du schéma autocohérent généralisé ACG_{2in1} avec le renfort effectif (2) plongé dans la gomme libre (1), l'ensemble plongé dans le MHE.

La seconde configuration étudiée suppose la présence d'un réseau percolant constitué d'agrégats. La gomme libre (1) est plongée dans la phase renforçante (2) comme le montre la figure 5.3. Cet arrangement au niveau des phases suppose l'existence d'un réseau percolant dès les plus faibles fractions volumiques. La fraction volumique de la phase renforçante est également calculée à partir de la fraction volumique de charge et de la gomme liée.

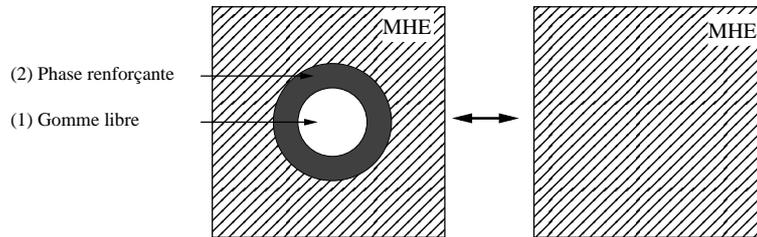


FIG. 5.3 – **Configuration 2** : Motif représentatif du schéma autocohérent généralisé ACG_{1in2} avec la gomme pure (1) incluse dans la phase renforçante (2) plongé dans le MHE.

Chaque configuration est détaillée et comparée aux résultats expérimentaux dans le paragraphe suivant. Une validation du motif représentatif « 2+1-phases » par EF est également abordée dans le cadre de l'élasticité linéaire en vue de l'extension du modèle « 2+1-phases » en non linéaire. Les paramètres α_i et β_i des tenseurs de localisation \mathcal{A}_i $i = 1, 2$ obtenus par EF vont être comparés aux résultats analytiques dans le cas d'un mélange isotrope avec des inclusions sphériques. Ensuite, on va s'intéresser à l'influence de la non linéarité géométrique, induite par les déformations modérées, sur le calcul des tenseurs de localisation.

5.2.1 Modules effectifs en élasticité linéaire

Les modules effectifs sont calculés pour chaque modèle présenté précédemment permettant l'estimation des propriétés élastiques macroscopiques des matériaux et ainsi de sélectionner le

motif morphologique donnant la meilleure prédiction du renforcement des mélanges étudiés.

Les modules effectifs des élastomères chargés sont encadrés ou estimés en s'appuyant sur les bornes de Voigt et Reuss, les modèles AC et ACG. Les résultats sont confrontés aux modules d'élasticité E déterminés à partir des essais en traction uniaxiale sur le cycle stabilisé et aux modules de compressibilité k obtenus à partir des essais œdométriques. Les caractéristiques élastiques et les fractions volumiques de chaque phase homogène sont nécessaires pour estimer les modules effectifs.

Configuration 1 : Effet hydrodynamique

La première configuration suppose que le renforcement est purement un effet hydrodynamique (figure 5.2). Le calcul des modules effectifs est dépendant de l'estimation de la fraction volumique de renfort effectif proposée. Les modules d'Young E_1 et de compressibilité k_1 de la gomme pure sont déterminés à partir des essais de traction et de compression œdométrique sur cycle stabilisé et sont reportés dans le tableau 5.1. En revanche, les constantes d'élasticité de la phase renforçante (2) ne peuvent pas être obtenues de la même façon. En effet, il n'est pas possible d'obtenir un matériau constitué uniquement de cette phase contrairement à la gomme pure. Par conséquent, les modules d'Young E_2 et de compressibilité k_2 sont ajustés sur les résultats expérimentaux.

TAB. 5.1 – Constantes d'élasticité des phases pour le modèle ACG_{2in1}

Phase	E (MPa)	ν	k (MPa)	μ (MPa)
(1) gomme pure	†	†	†	†
(2) Renfort effectif N	†	†	†	†
(2) Renfort effectif S	†	†	†	†

Les mélanges NX et SX se distinguent uniquement avec la fraction volumique de phase renforçante, ce qui permet de représenter la réponse des deux types de noirs de carbone sur la même courbe (figure 5.4). La figure 5.4(a) montre l'évolution des modules d'élasticité effectifs obtenus par les différentes méthodes d'homogénéisation pour NX et SX. La borne de Voigt et l'estimation du modèle ACG_{1in2} n'apparaissent pas sur la figure 5.4(a) car les valeurs des modules d'élasticité des phases sont trop contrastées. Les modèles AC et ACG_{2in1} représentent correctement l'élasticité des mélanges pour les faibles fractions volumiques. Toutefois, le modèle AC surestime le module d'Young du matériau composite pour des fractions volumiques de phase renforçante supérieures à 0.25. D'autre part, le modèle ACG_{2in1} sous-estime le module d'élasticité des élastomères chargés lorsque la fraction volumique augmente. L'augmentation du module d'élasticité E_2 ne modifie pas les résultats et une saturation du module effectif apparaît dès que E_2 est supérieur à 2800 MPa.

La figure 5.4(b) représente uniquement l'évolution du module effectif de compressibilité obtenue avec le modèle ACG_{2in1} car les modules effectifs obtenus avec les autres modèles donnent des résultats relativement proches à cause du faible contraste entre des modules k_1 et k_2 des phases. Cette particularité a déjà été observée dans le paragraphe 4.2.4. Il est à noter également que seul le module de compressibilité k_2 diffère selon la nature de la phase renforçante.

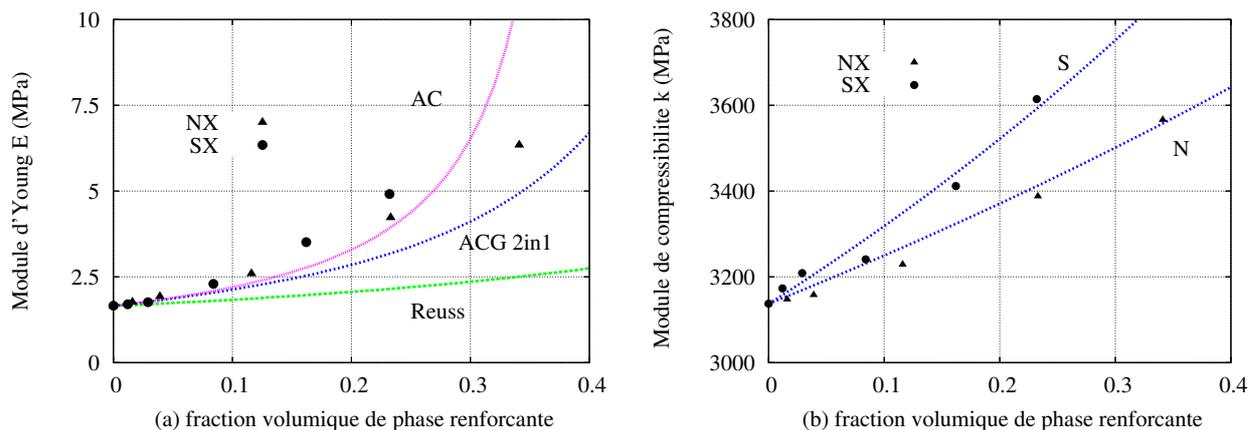


FIG. 5.4 – (a) Comparaison entre les modules d'Young effectifs obtenus par différentes méthodes d'homogénéisation et l'expérimental pour les matériaux NX et SX ; (b) modules effectifs de compressibilité obtenus avec ACG_{2in1} en fonction de la fraction volumique de phase renforçante pour les matériaux NX et SX. (expérimental, NX : \blacktriangle et SX : \bullet).

Une possibilité qui permettrait d'améliorer les résultats serait d'augmenter la fraction volumique de la phase renforçante. Cependant, les résultats de l'étude rhéologique du paragraphe 3.2.4 ont mis en évidence l'existence d'un réseau percolant pour les fractions volumiques les plus élevées ce qui nous amène à l'étude de la seconde configuration.

Configuration 2 : présence d'un réseau percolant

Dans cette seconde approche, l'existence d'un réseau percolant constitué d'agrégats est considéré. La gomme pure (1) est plongée dans la phase renforçante (2) comme l'illustre la figure 5.3. Les modules d'élasticité E_2 et de compressibilité k_2 sont ajustés à nouveau pour calculer les modules effectifs et sont reportés dans le tableau 5.2.

TAB. 5.2 – Constantes d'élasticité des phases pour le modèle ACG_{1in2}

Phase	E (MPa)	ν	k (MPa)	μ (MPa)
(1) gomme pure	†	†	†	†
(2) Phase percolante N	†	†	†	†
(2) Phase percolante S	†	†	†	†

La figure 5.5 montre l'évolution des modules d'Young effectifs obtenus avec les différentes méthodes d'homogénéisation à partir des modules d'Young indiqués dans le tableau 5.2. Il apparaît que les bornes de Voigt et Reuss encadrent bien les modules d'Young mesurés expérimentalement mais sont relativement éloignées lorsque la fraction volumique de phase renforçante augmente. L'estimation des modules d'Young effectifs obtenus avec le modèle autocohérent généralisé ACG_{1in2} offre une meilleure description du renforcement sur l'ensemble des mélanges et particulièrement lorsqu'on se situe au dessus du seuil de percolation. Le modèle ACG_{1in2} surestime légèrement le module d'Young pour les faibles fractions volumiques (2) car cette configuration suppose l'existence d'un réseau continu de renfort dès les faibles

taux de noir de carbone.

La figure 5.6 représente l'évolution du module de compressibilité effectif obtenu avec le motif ACG_{1in2} en fonction de la fraction volumique de la phase (2). Les modules k_h obtenus sont semblables à ceux obtenus avec le motif ACG_{2in1} (figure 5.4(b)) car les modules de compressibilité des phases sont peu contrastés. En observant les valeurs des coefficients de Poisson ν_2 de la phase renforçante calculé à partir de E_2 et k_2 , on peut voir que cette phase est également quasi-incompressible car son module d'Young E_2 est nettement moins élevé que dans la configuration 1.

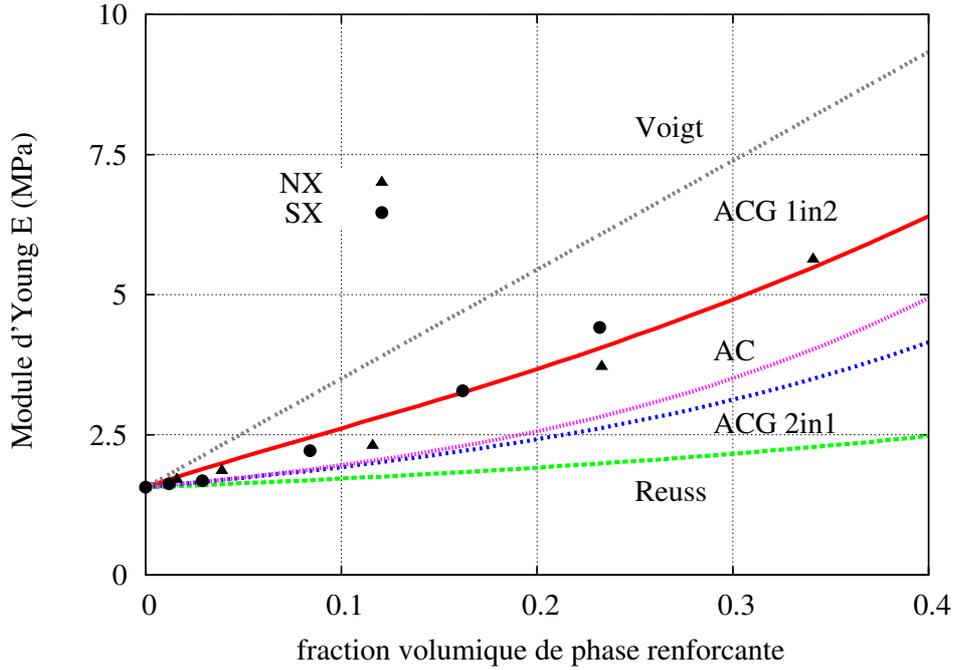


FIG. 5.5 – Comparaison des modules d'Young effectifs obtenus par différentes méthodes d'homogénéisation et l'expérimental (NX : \blacktriangle et SX : \bullet).

L'étude en élasticité linéaire a permis de sélectionner le motif morphologique et la méthode d'homogénéisation donnant la meilleure prédiction de l'effet de renfort induit par le noir de carbone. Cette première étape a permis également de fixer les constantes d'élasticité des deux phases. De plus, les pièces techniques développées par le partenaire industriel sont majoritairement réalisées à partir de mélanges dont la fraction volumique de noir de carbone est supérieure au seuil de percolation. Par conséquent, le modèle retenu pour l'extension non linéaire et pour le calcul de pièces par éléments finis est le modèle autocohérent généralisé ACG_{1in2} .

5.2.2 Validation du motif représentatif

Le modèle autocohérent généralisé ACG_{1in2} a été retenu pour l'extension en non linéaire. En élasticité non linéaire, la relation $\langle \underline{\sigma} \rangle_i = \mathcal{A}_i \underline{\Sigma}$ n'est plus exacte car le comportement mécanique des phases n'est plus linéaire et leur forme géométrique évolue avec la déformation. L'idée développée dans ce paragraphe est de montrer qu'il est néanmoins envisageable d'utiliser cette relation établie en élasticité linéaire dans le domaine des déformations modérées car son

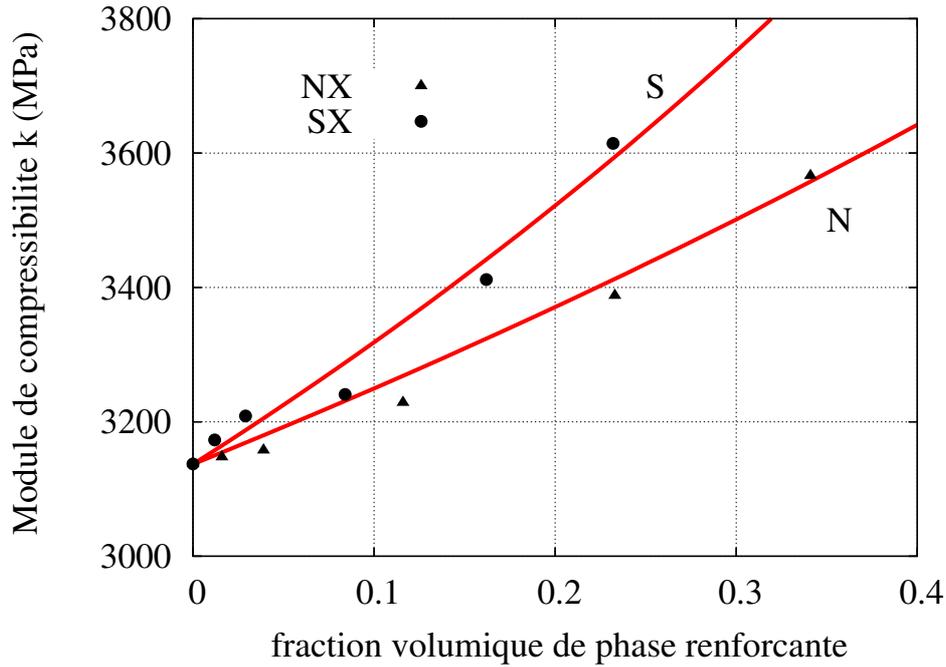


FIG. 5.6 – Modules effectifs de compressibilité obtenus avec ACG_{2in1} en fonction de la fraction volumique de phase renforçante (NX : ▲ et SX : ●).

utilisation simplifiée beaucoup la formulation du modèle.

Dans un premier temps, l'objectif est de calculer par éléments finis les paramètres α_i et β_i des tenseurs de localisation \mathcal{A}_i et de valider les outils numériques en élasticité linéaire en comparant les résultats aux solutions analytiques. Ensuite, en supposant que les phases sont élastiques isotropes, on s'intéresse à l'influence des déformations modérées, qui correspond au cadre de l'étude, sur le motif entraînant des champs hétérogènes au sein des inclusions et des non-linéarités géométriques [Forest, 2006]. Les résultats obtenus par calculs EF prenant en compte l'évolution de la géométrie des phases sont comparés aux calculs EF qui supposent la linéarité géométrique pour avoir une solution analytique. L'erreur commise sur les tenseurs de localisation peut être ainsi estimée.

Validation des outils numériques

Dans le cas d'un mélange biphasé isotrope avec les phases représentées par des sphères concentriques, les tenseurs de localisation \mathcal{A}_i peuvent être calculés analytiquement ainsi que les modules effectifs avec l'approche de [Christensen et Lo, 1979]. Dans le cas où le nombre de phases est supérieur à 2, [Hervé et Zaoui, 1993] proposent une généralisation pour le calcul des tenseurs \mathcal{A}_i et des modules effectifs (annexe B).

Hypothèse des Petites Perturbations

Les tenseurs \mathcal{A}_i pouvant s'écrire comme la contribution additive d'un terme hydrostatique α_i et d'un terme déviatoire β_i (éq. 4.12), deux chargements sont envisagés. Ces deux chargements, l'un purement hydrostatique et l'autre purement déviatoire vont permettre de déterminer les paramètres α_i et β_i . Dans le cas d'un chargement purement hydrostatique :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}^H \rangle_i = \alpha_i \underline{\underline{\Sigma}}^H \quad \text{où} \quad \underline{\underline{\Sigma}}^H = 3k_h \underline{\underline{E}}^H \quad (5.1)$$

avec $\underline{\underline{E}}^H = \varepsilon \underline{\underline{1}}$ le tenseur des déformations hydrostatique et ε la déformation imposée. Dans le cas d'un chargement déviatoire, on écrit :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}^D \rangle_i = \beta_i \underline{\underline{\Sigma}}^D \quad \text{et} \quad \underline{\underline{\Sigma}}^D = 2\mu_h \underline{\underline{E}}^D \quad (5.2)$$

avec le tenseur des déformations $\underline{\underline{E}}^D$:

$$\underline{\underline{E}}^D = \varepsilon \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{r,\theta,z} \quad (5.3)$$

Les calculs EF sont réalisés sur une cellule constituée de deux sphères concentriques représentant les phases plongées dans un cylindre avec les caractéristiques du MHE. Les rayons des sphères sont calculées en fonction de la fraction volumique des phases. Le problème est paramétré par la fraction volumique f_i et dans la pratique, le rayon externe r_N est fixé à 1 mm. Les dimensions du MHE doivent être grandes devant celles des phases [Forest, 2006] pour s'assurer d'avoir des champs de contraintes et de déformations homogènes loin de l'inclusion. Un facteur 5 est retenu ce qui donne $r_{mhe}/r_2 = 5$ illustré sur la figure 5.7(a). L'étude éléments finis menée sur le motif représentatif peut être simplifiée car il existe une symétrie suivant AB permettant ainsi d'étudier une demie cellule axisymétrique. Les éléments finis utilisés dans Abaqus sont des éléments axisymétriques mixtes à interpolation quadratique gérant la quasi-incompressibilité du matériau (CAX8H). Les conditions limites homogènes au contour sont imposés sur les bords BC et CD du MHE et une condition de symétrie est imposée sur le bord AB.

Les moyennes spatiales du tenseur des contraintes $\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle_i$ dans chaque phase i sont calculées de la manière suivante. Les composantes du tenseur des contraintes $\sigma_{zz,i}^e, \sigma_{rr,i}^e, \sigma_{\theta\theta,i}^e$ sont récupérées aux points d'intégration de l'élément e de la phase i ainsi que le volume v_i^e de l'élément e considéré. La moyenne spatiale de la composante $\langle \sigma_{zz} \rangle_i$ est obtenue par :

$$\langle \sigma_{zz} \rangle_i = \frac{\sum_e \sigma_{zz,i}^e v_i^e}{V_i^{tot}} \quad \text{avec} \quad V_i^{tot} = \sum_e v_i^e \quad i = 1, 2 \quad (5.4)$$

De plus, la trace du tenseur des contraintes qui, s'écrit dans le repère cylindrique :

$$\text{tra}(\underline{\underline{\sigma}}_i) = \sigma_{zz}^e + \sigma_{rr}^e + \sigma_{\theta\theta}^e \quad (5.5)$$

est un invariant ce qui permet, dans le cas d'un problème axisymétrique, de calculer la moyenne spatiale la composante $\langle \sigma_{rr} \rangle_i$:

$$\langle \sigma_{rr} \rangle_i = \frac{\langle \text{tra}(\underline{\underline{\sigma}}) \rangle_i - \langle \sigma_{zz} \rangle_i}{2} \quad i = 1, 2 \quad (5.6)$$

où $\langle \text{tra}(\underline{\underline{\sigma}}_i) \rangle_i$ est la moyenne spatiale de $\text{tra}(\underline{\underline{\sigma}})_i$. L'influence du maillage a été étudiée et il s'avère que le maillage proposé sur la figure 5.7(b) donne des résultats satisfaisants (annexe B).

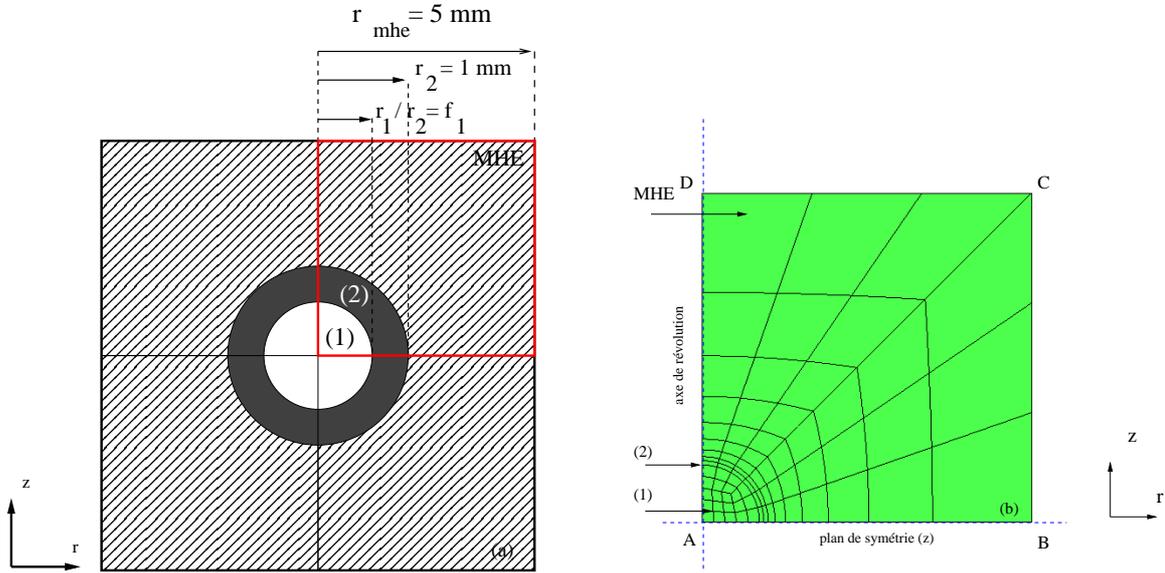


FIG. 5.7 – (a) Cellule composée de deux sphères concentriques dans un cylindre dans le cas d'un problème axisymétrique ; (b) maillage éléments finis axisymétrique de la cellule avec des éléments à interpolation quadratique.

La cellule est composée de gomme pure pour la phase 1 et de phase renforçante pour la phase 2 ce qui correspond au motif ACG_{1in2} . Deux fractions volumiques sont retenues car les tenseurs de localisation \mathcal{A}_i dépendent des constantes d'élasticité des phases mais aussi de leur fraction volumique. Les constantes d'élasticité utilisées pour la validation en HPP correspondent aux valeurs indiquées dans le tableau 5.2 avec un noir de carbone de type N. Les constantes d'élasticité homogénéisées du MHE sont calculées analytiquement avec $f_r = 11.6\%v$ et $34.1\%v$ et sont reportés dans le tableau 5.3.

TAB. 5.3 – Constantes d'élasticité du MHE

f_r	k_h (MPa)	μ_h (MPa)	E_h (MPa)	ν_h
11.6%v	3397.1	0.93	2.79	0.49986
34.1%v	3669.4	1.84	5.51	0.49975

Le chargement purement hydrostatique est imposé en appliquant une déformation nominale de $\varepsilon = 0.01$ sur les bords BC et CD de la cellule. Afin d'imposer des conditions homogènes au contour sur le motif EF, on utilise une procédure permettant de relier le déplacement de chaque nœud des bords BC et CD à la déformation ε . Le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\Sigma}}^H$ obtenu avec ces conditions limites peut s'écrire $\underline{\underline{\Sigma}}^H = A\underline{\underline{1}}$ avec $A=101.9$ MPa pour $f_r = 11.6\%v$ et $A=110.1$ MPa pour $f_r = 34.1\%v$. Les isovaleurs de la pression hydrostatique pour une fraction volumique de renfort $34.1\%v$ sont illustrées sur la figure 5.8. Il apparaît que les champs de contraintes sont homogènes lors de cette sollicitation.

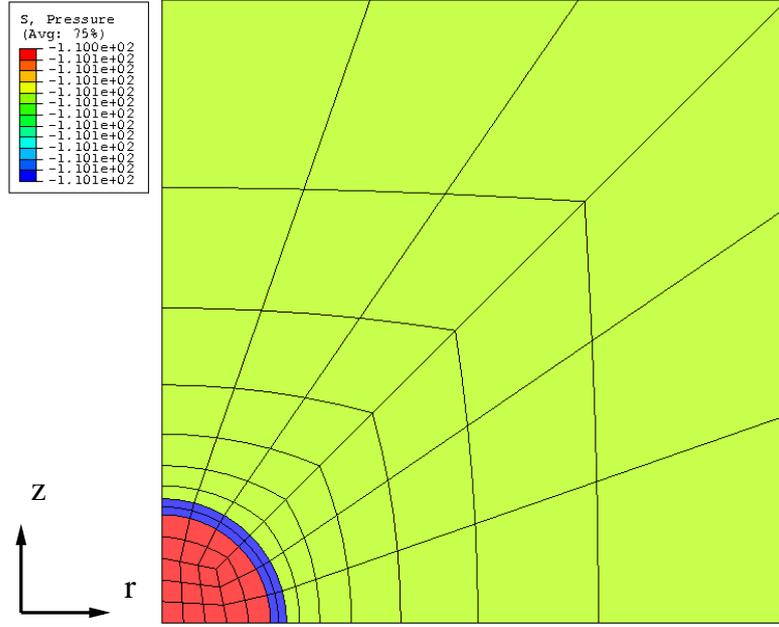


FIG. 5.8 – Isovaleurs de la pression hydrostatique (MPa) avec un chargement hydrostatique pour $f_r = 34.1\%v$.

Les paramètres α_i sont calculés analytiquement et par éléments finis et les résultats sont reportés dans le tableau 5.4. Les paramètres α_i obtenus par éléments finis sont très proches de ceux obtenus analytiquement. En effet, la sollicitation hydrostatique assure que les inclusions restent parfaitement sphériques et que la pression hydrostatique est homogène dans les phases.

TAB. 5.4 – Comparaison des paramètres α_i entre le modèle analytique et les calculs EF

Paramètres	Analytique	EF
$\alpha_1(11.6\%v)$	0.9998946	0.9998869
$\alpha_2(11.6\%v)$	1.0007996	1.0007995
$\alpha_1(34.1\%v)$	0.9996912	0.9996882
$\alpha_2(34.1\%v)$	1.00059602	1.0005966

Les modules de compressibilité k_1 et k_2 sont faiblement contrastés ce qui entraîne des valeurs des α_i proches de 1.0 quel que soit la phase et la fraction volumique.

Pour déterminer les paramètres β_i , un chargement déviatoire est imposé. On utilise à nouveau une procédure pour imposer le chargement déviatoire $\underline{\underline{E}}^D$ avec $\varepsilon = 0.01$ sur les nœuds des bords et ainsi assurer des conditions homogènes au contour. Les inclusions deviennent légèrement ellipsoïdales et les champs de contraintes et de déformations sont hétérogènes dans les phases avec ce type de chargement (figure 5.9).

Le tenseur des contraintes macroscopique $\underline{\underline{\Sigma}}^D$ est calculé pour deux fractions volumiques à partir de la relation 5.2. Les valeurs obtenues par les calculs EF sont à nouveau comparées aux résultats analytiques et reportées dans le tableau 5.5. Les résultats montrent que les paramètres

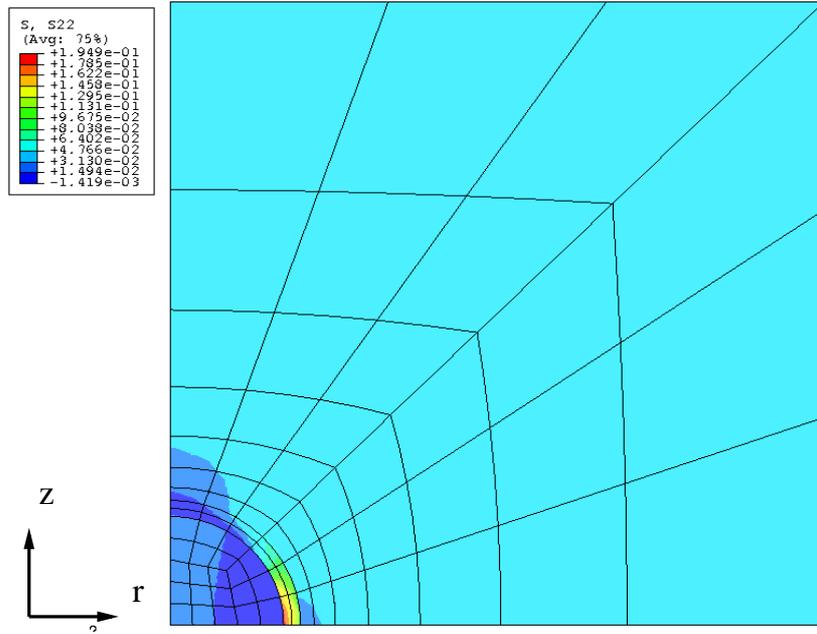


FIG. 5.9 – Isovaleurs de σ_{zz} (MPa) pour un chargement déviatoire pour $f_r = 34.1\%$.

β_i sont correctement calculés en HPP, ce qui valide les outils numériques en élasticité linéaire.

TAB. 5.5 – Comparaison des paramètres β_i entre le modèle analytique et les calculs EF

Paramètres	Analytique	EF
$\beta_1(11.6\%v)$	0.5962706	0.5962401
$\beta_2(11.6\%v)$	4.0621745	4.0619518
$\beta_1(34.1\%v)$	0.3452154	0.3451884
$\beta_2(34.1\%v)$	2.2637155	2.2635665

Non linéarité géométrique

Le cadre de l'étude est le domaine des déformations macroscopiques modérées $|\varepsilon| < 0.4$. Cependant, lorsque de telles déformations sont appliquées sur le motif représentatif, des modifications géométriques apparaissent au niveau des phases car les sphères deviennent des ellipsoïdes. L'objectif est d'apprécier l'erreur commise sur le calcul des tenseurs de localisation lorsque les hypothèses permettant de relier la moyenne des contraintes dans les phases au champ de contraintes macroscopique ne sont plus satisfaites.

Afin d'évaluer l'erreur sur les tenseurs \mathcal{A}_i , deux calculs EF sont réalisés avec le motif représentatif (figure 5.7(a)) avec deux fractions volumiques de noir de carbone de type N intermédiaires $\phi = 10\%v$ et $20\%v$, soit les fractions de phase renforçantes $f_r = 17.7\%v$ et $38.4\%v$. Le premier calcul EF suppose la linéarité géométrique permettant d'avoir la solution analytique. En revanche, dans le second calcul EF, la non linéarité géométrique est considérée pour prendre en

compte l'influence des déformations modérées. Le comportement mécanique de chaque phase est supposé élastique isotrope et leurs constantes d'élasticité homogénéisées sont indiquées dans le tableau 5.2. Les constantes d'élasticité correspondantes aux fractions volumiques retenues sont reportées dans le tableau 5.6. La comparaison est réalisée entre les composantes σ_{zzi} et σ_{rri} du tenseur des contraintes dans les phases lors d'un essai de traction uniaxiale. Un déplacement $U = 1$ mm est imposé sur le bord CD suivant \vec{z} , soit une déformation nominale macroscopique $\epsilon_{zz} = 0.2$. Le bord BC est libre et la condition de symétrie est imposée sur le bord AB. Après l'analyse des résultats EF, il s'avère que les nœuds sur le bord BC subissent tous le même déplacement dans la direction r lors de l'essai de traction ce qui assure des conditions limites homogènes au contour.

TAB. 5.6 – Constantes d'élasticité du MHE

f_r	k_h (MPa)	μ_h (MPa)	E_h (MPa)	ν_h
17.7%v	3466.6	1.14	3.43	0.49983
38.4%v	3726.4	2.05	6.16	0.49975

Les composantes σ_{zzi} et σ_{rri} du tenseur des contraintes moyennes dans les phases sont tracées en fonction de ϵ_{zz} pour $f_r = 17.7\%v$ sur la figure 5.10 et pour $f_r = 38.4\%v$ sur la figure 5.12. Un écart apparaît entre les contraintes calculées avec la non-linéarité géométrique et la solution analytique lorsque la déformation augmente. Dans le cas où $f_r = 17.7\%v$, les composantes σ_{zz2} et σ_{rr2} de la phase renforçante sont un peu surestimées par rapport aux résultats analytiques. En revanche dans la gomme pure, σ_{zz1} et σ_{rr1} sont sous-estimées. Sur la figure 5.12, les écarts obtenus entre les calculs EF et les solutions analytiques sont faibles pour la phase renforçante mais plus élevées en valeur relative pour la gomme pure.

Les isovaleurs de la composante σ_{zz} sont comparées pour les deux calculs EF et les deux fractions volumiques f_r . Le motif représentatif avec $f_r = 17.7\%v$ est illustré sur les figures 5.11(a) en linéaire et (b) en non linéaire géométrique, et avec $f_r = 38.4\%v$ sur les figures 5.13(a) et (b). Les contraintes σ_{zz} sont homogènes dans le MHE loin des inclusions et diffèrent peu selon le cas (a) et (b). En revanche, au niveau des inclusions devenues ellipsoïdales après déformation, les résultats diffèrent dans les phases mais aussi à proximité des inclusions dans le MHE.

Les déformations entraînent des modifications géométriques qui ont une influence sur les tenseurs de localisation \mathcal{A}_i définis dans le cadre HPP. Toutefois, les résultats obtenus montrent des écarts acceptables dans le domaine des déformations modérées et qu'il est possible de conserver des tenseurs \mathcal{A}_i isotropes et constants pour l'extension en non linéaire.

L'analyse menée en élasticité sur le motif représentatif du modèle ACG_{1in2} a validé les outils numériques et celle réalisée en non linéaire géométrique a montré que l'extension au domaine des déformations modérées est envisageable même si les hypothèses ne sont plus rigoureusement satisfaites.

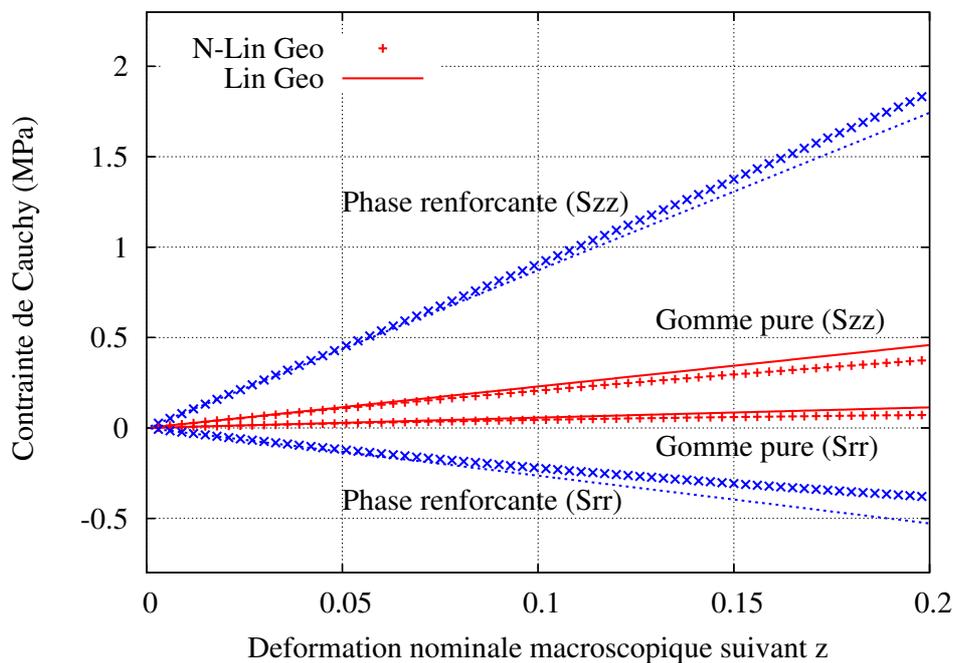


FIG. 5.10 – Contraintes de Cauchy σ_{zz_i} et σ_{rr_i} dans les phases en fonction de la déformation nominale pour $f_r = 17.7\%v$.

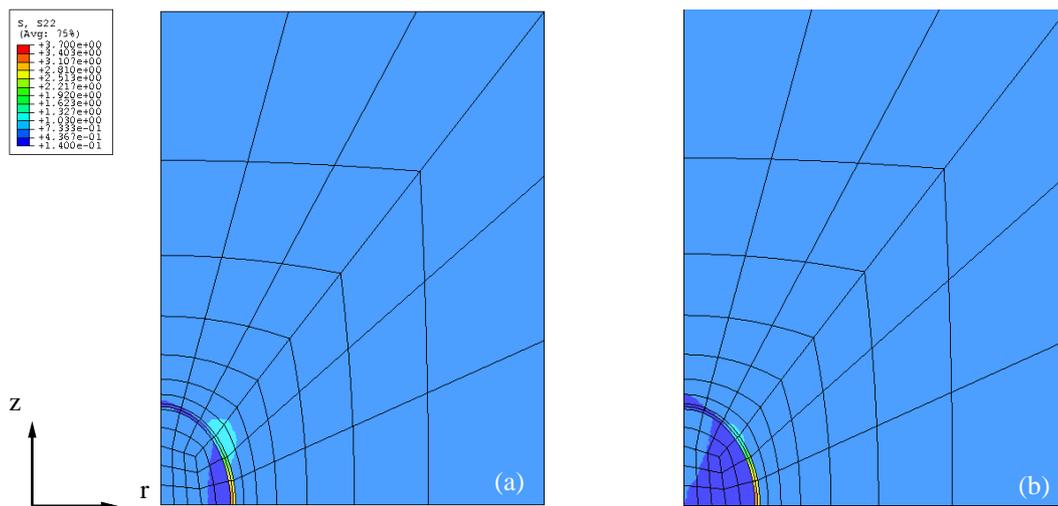


FIG. 5.11 – Isovaleurs de la composante σ_{zz} (MPa) en linéaire (a) et en non linéaire géométrique (b) pour une déformation nominale macroscopique $\varepsilon_{zz} = 0.2$ avec $f_r = 17.7\%v$.

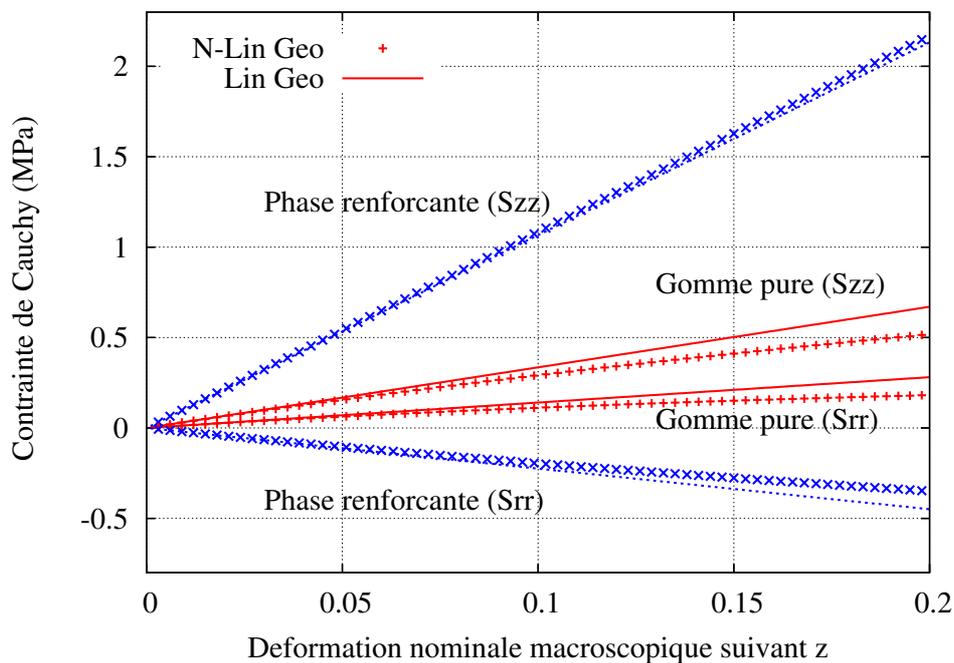


FIG. 5.12 – Contraintes de Cauchy σ_{zzi} et σ_{rri} dans les phases en fonction la déformation nominale pour $f_r = 38.4\%v$.

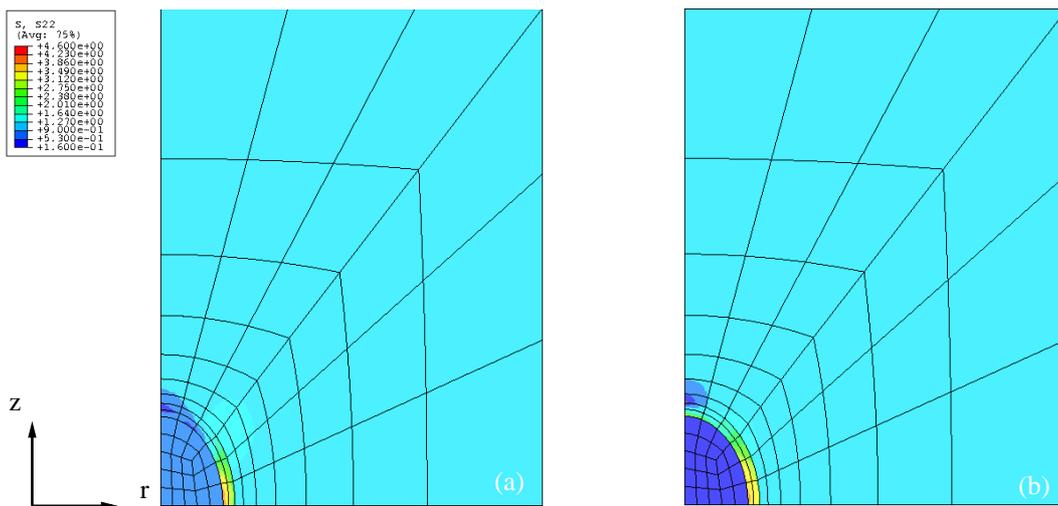


FIG. 5.13 – Isovaleurs de la composante σ_{zz} (MPa) en linéaire (a) et en non linéaire géométrique (b) pour une déformation nominale macroscopique $\varepsilon_{zz} = 0.2$ avec $f_r = 38.4\%v$.

5.3 Extension non linéaire du modèle autocohérent généralisé

Le chapitre précédent a abordé le traitement en élasticité des incompatibilités de déformation entre les différentes phases en HPP et dans le domaine des déformations modérées. Le modèle autocohérent généralisé ACG_{1in2} associé à la morphologie gomme incluse dans la phase renforçante a été retenu. Lors du passage aux grandes transformations, il est nécessaire de considérer le comportement non linéaire des différentes phases mais aussi d'utiliser une règle de transition d'échelle spécifique qui prenne en compte l'accommodation non linéaire des hétérogénéités des contraintes entre les phases. Cette règle de changement d'échelle a été développée à l'origine en élastoplasticité pour des matériaux métalliques [Feaugas *et al.*, 1997, Forest et Pilvin, 1999] et à l'élasticité homogène. Cette règle a été modifiée dans de récents travaux sur des composites à matrice polymère [Ausias *et al.*, 2007]. Les lois de comportement de chacune des phases sont présentées dans la suite ainsi que la modélisation dans le domaine des grandes transformations.

5.3.1 Formulation mécanique en grandes transformations

L'extension des modèles au domaine des grandes transformations nécessite l'utilisation d'un repère objectif. Le référentiel corotationnel peut être utilisé car [Ladevèze, 1980, Forest et Pilvin, 1999] ont montré que ce référentiel assure l'objectivité des lois de comportement. Le référentiel corotationnel est défini en chaque point matériel et à chaque instant par la rotation $\underline{\underline{Q}}^c$ de l'espace courant vers le référentiel corotationnel. L'évolution de la rotation est décrite par la relation 5.7.

$$\underline{\underline{W}} = \dot{\underline{\underline{Q}}}^c \cdot {}^t\underline{\underline{Q}}^c \quad (5.7)$$

avec $\underline{\underline{W}}$ le tenseur taux de rotation, soit la partie antisymétrique du tenseur gradient des vitesses $\underline{\underline{L}}$ et ${}^t\underline{\underline{Q}}^c$ la transposée de $\underline{\underline{Q}}^c$.

Une décomposition additive $\dot{\underline{\underline{E}}} = \dot{\underline{\underline{E}}}^e + \dot{\underline{\underline{E}}}^{in}$ du tenseur de vitesse de déformation $\underline{\underline{D}} = \underline{\underline{L}} - \underline{\underline{W}}$ dans le référentiel corotationnel est choisie, avec :

$$\dot{\underline{\underline{E}}} = \underline{\underline{Q}}^c \cdot \underline{\underline{D}} \cdot {}^t\underline{\underline{Q}}^c \quad (5.8)$$

Les lois de comportement sont écrites en utilisant le tenseur des contraintes de Cauchy $\underline{\underline{\sigma}}$ transporté dans le référentiel corotationnel noté $\underline{\underline{S}}$ et défini par :

$$\underline{\underline{S}} = (\det \underline{\underline{F}}) \cdot \underline{\underline{Q}}^c \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot {}^t\underline{\underline{Q}}^c \quad (5.9)$$

avec $\underline{\underline{F}}$ le tenseur gradient de transformation. L'utilisation du repère corotationnel permet ainsi de décrire les équations constitutives de manière objectives et permet de suivre la rotation de chaque point matériel en introduisant une variable supplémentaire $\vec{\psi}$.

5.3.2 La gomme pure

Comportement mécanique

L'analyse des résultats des essais quasi-statiques et en relaxation (figure 5.15(a) et (b)) montre que la gomme pure a un comportement viscoélastique linéaire dans la gamme des déformations

modérées soit $|\varepsilon| \leq 0.4$. Le modèle viscoélastique est construit à partir de deux éléments de Maxwell, caractérisés par les modules de cisaillement G'_j et les temps de relaxation τ_j . Ces éléments sont mis en parallèle avec une branche élastique caractérisée par le module de cisaillement G_1 et le module de compressibilité k_1 comme illustré sur la figure 5.14. Comme les essais œdométriques l'ont montré, le comportement hydrostatique est purement élastique.

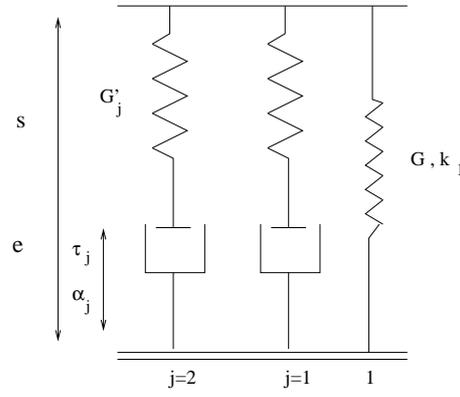


FIG. 5.14 – Modèle rhéologique viscoélastique avec une branche élastique et deux cellules de Maxwell décrivant le comportement de la gomme pure.

Dans le référentiel suiveur, la contrainte dans la gomme s'exprime par :

$$\underline{\underline{s}}_1 = \mathbf{C}_1 : (\underline{\underline{e}}_1 - \underline{\underline{e}}_1^{in}) = s_1^H \underline{\underline{1}} + \underline{\underline{s}}_1^d \quad (5.10)$$

avec \mathbf{C}_1 le tenseur des modules d'élasticité de la gomme pure. Le tenseur des contraintes se décompose en une partie hydrostatique (éq. 5.11) et déviatoire (éq. 5.12)

$$s_1^H = k_1 \text{tra}(\underline{\underline{e}}_1) \quad (5.11)$$

$$\underline{\underline{s}}_1^d = 2\mu_1 \left(\underline{\underline{e}}_1^d - \frac{\sum_{j=1}^2 G'_j}{\mu_1} \underline{\underline{\alpha}}_j \right) \quad (5.12)$$

avec $\underline{\underline{e}}_1^d$ la partie déviatoire de $\underline{\underline{e}}_1$, $\mu_1 = G_1 + \sum_{j=1}^2 G'_j$ et $\underline{\underline{\alpha}}_j$ ($j = 1, 2$) les tenseurs des déformations inélastiques des éléments de Maxwell, Les lois d'évolution de ces variables sont données par la relation 5.13.

$$\underline{\underline{\dot{\alpha}}}_j = \frac{\underline{\underline{e}}_1^d - \underline{\underline{\alpha}}_j}{\tau_j}, \quad \text{avec } j = 1, 2 \quad (5.13)$$

Le comportement de la gomme pure est caractérisé par 6 paramètres matériau qui sont $G_1, k_1, G'_1, \tau_1, G'_2, \tau_2$.

Identification des paramètres matériau

L'identification des paramètres matériau est réalisée avec le logiciel d'identification SiDoLo [Cailletaud et Pilvin, 1994] qui utilise une méthode basée sur les gradients pour minimiser l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés. La procédure d'identification

comporte deux points :

- une analyse expérimentale du comportement mécanique du matériau permettant d'établir les données expérimentales (Z_e^*, Z_s^*) avec Z_e^* les variables d'entrées et Z_s^* les variables de sorties,
- des paramètres du modèle notés A .

La résolution du problème d'identification consiste en la minimisation d'une fonction coût $\mathcal{L}(A)$ qui mesure au sens des moindres carrés, l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés :

$$\mathcal{L}(A) = \sum_{n=1}^N \mathcal{L}_n(A) \quad (5.14)$$

avec :

$$\mathcal{L}_n(A) = \frac{1}{M_n} \sum_{i=1}^{M_n} \left(Z_o(A, t_i) - Z_o^*(A, t_i) \right)^t \mathbf{D}_n \left(Z_o(A, t_i) - Z_o^*(A, t_i) \right) \quad (5.15)$$

où N est le nombre d'essais dans la base expérimentale, M_n est le nombre de points de l'essai n , t_i l'instant où l'écart est calculé entre les données expérimentales et simulées pour l'essai n et \mathbf{D}_n correspond à la matrice de pondération pour l'essai n .

Les paramètres matériau de la gomme pure sont identifiés sur les essais quasi-statiques en traction-compression uniaxiale et cisaillement simple alterné, ainsi que sur la relaxation en compression durant quatre heures. Les figures 5.15(a) et (b) montrent la comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés après l'identification des paramètres donnés dans le tableau 5.7. Le modèle semble décrire correctement le comportement de la gomme pure en quasi-statique.

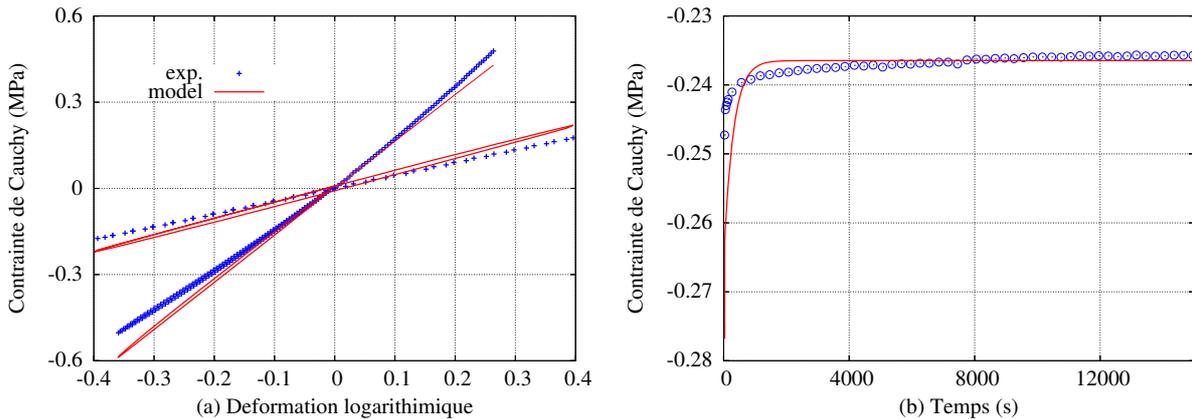


FIG. 5.15 – (a) Contrainte de Cauchy en fonction de la déformation logarithmique de la gomme pure en traction, compression et cisaillement simple alterné ; (b) contrainte de Cauchy en fonction du temps lors de la relaxation.

Il est à noter que la description de la relaxation peut être améliorée en prenant 3 éléments de Maxwell (cf. figure 5.34) mais pour limiter le nombre de paramètres deux éléments de Maxwell

sont utilisés.

TAB. 5.7 – Paramètres matériau pour la loi de comportement viscoélastique de la gomme pure. k_1 , G_1 , G'_1 et G'_2 sont donnés en MPa et les temps de relaxation τ_1 et τ_2 en s.

k_1	G_1	G'_1	G'_2	τ_1	τ_2
†	†	†	†	†	†

Les modules d'élasticité (μ_1, k_1) obtenus sont compatibles avec ceux obtenus dans le tableau 5.1.

5.3.3 Comportement mécanique de la phase renforçante

Contrairement à la gomme pure, le comportement mécanique de la phase renforçante est impossible à caractériser expérimentalement. En effet, cette phase n'existe pas seule mais les essais mécaniques ont pu mettre en évidence l'effet de renforcement, l'augmentation de l'hystérésis et de la déformation rémanente. Par conséquent, une loi élastoviscoplastique a été retenue pour cette phase ce qui permet de garder une forme générale qui rendra compte des effets engendrés par les charges. L'identification des coefficients de cette loi élastoviscoplastique sera possible dans la mesure où le comportement de la gomme pure est connu. La partie élastique de la déformation est décrite par la loi isotrope de Hooke :

$$\underline{\underline{s}}_2 = \mathbf{C}_2 : (\underline{\underline{e}}_2 - \underline{\underline{e}}_2^{in}) \quad (5.16)$$

avec \mathbf{C}_2 le tenseur d'élasticité de la phase renforçante. La partie viscoplastique du taux de déformation $\underline{\underline{\dot{e}}}_2^{in}$ suit une loi d'évolution dérivant d'un potentiel viscoplastique basé sur une loi puissance et sur le second invariant de la contrainte effective $J_2(\underline{\underline{s}} - \underline{\underline{X}})$:

$$\underline{\underline{\dot{e}}}_2^{in} = \left(\frac{J_2}{K} \right)^n \frac{\partial J_2}{\partial \underline{\underline{s}}_2} \quad (5.17)$$

où $\underline{\underline{X}}$ est une contrainte interne induite par les hétérogénéités présentes dans la phase renforçante. Cette contrainte interne correspond à un écrouissage cinématique non linéaire qui suit une loi d'évolution décrite par la relation 5.18. La courbe contrainte-déformation obtenue avec ce modèle est illustrée sur la figure 5.16 et les paramètres données dans le tableau 5.8. La figure 5.16 montre que la vitesse de déformation a une influence sur le comportement mécanique de la phase renforçante. La sensibilité à la vitesse de déformation du modèle est contrôlée par les paramètres n et K . De plus, l'hystérésis est contrôlé par les valeurs des paramètres C et Γ .

$$\underline{\underline{\dot{X}}} = \frac{2}{3} C \underline{\underline{\dot{e}}}_2^{in} - \Gamma \underline{\underline{X}} \left(\frac{J_2}{K} \right)^n \quad (5.18)$$

Ainsi, ce modèle simple permet de décrire avec 6 paramètres matériau qui sont $E_2, k_2, C, \Gamma, K, n$, le comportement de la phase renforçante.

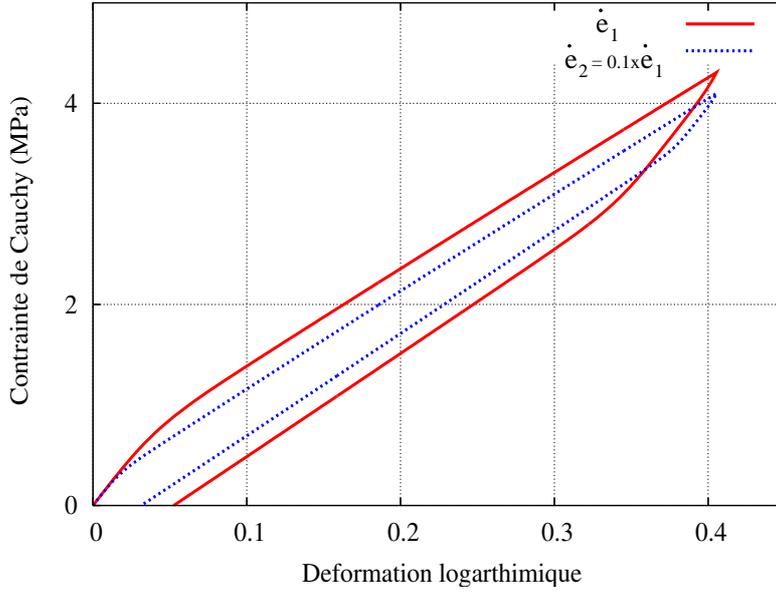


FIG. 5.16 – Loi de comportement élastoviscoplastique pour la phase renforçante.

5.3.4 Modélisation micromécanique des élastomères chargés

Au travers de l'étude bibliographique, on a pu voir que l'extension en non linéaire des modèles ACG peut s'appuyer sur des règles de localisation particulières avec des variables d'accommodation. La relation 4.36 est rappelée [Ausias *et al.*, 2007] :

$$\underline{\underline{s}}_i = \mathcal{A}_i : [\underline{\underline{S}} + \mathcal{D}_i : (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_i)] \quad \text{avec} \quad \mathcal{D}_i = (a_i \mathcal{K} + b_i \mathcal{J}) \mathcal{C}_h$$

On fait l'hypothèse que l'accommodation non linéaire entre les phases est déviatoire ce qui permet d'écrire la règle de concentration sous une nouvelle forme. On sait que :

$$\mathcal{C}_h = 3k_h \mathcal{K} + 2\mu_h \mathcal{J}$$

ce qui donne :

$$\underline{\underline{s}}_i = \mathcal{A}_i : [\underline{\underline{S}} + (b_i \mathcal{J})(3k_h \mathcal{K} + 2\mu_h \mathcal{J}) : (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_i)],$$

et finalement la règle de concentration s'écrit dans ce cas :

$$\underline{\underline{s}}_i = \mathcal{A}_i : [\underline{\underline{S}} + 2\mu_h b_i \mathcal{J} : (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_i)], \quad (5.19)$$

où les β_i sont des scalaires à recalculer. La loi d'évolution de $\underline{\underline{\beta}}_i$ s'écrit toujours sous la forme :

$$\dot{\underline{\underline{\beta}}}_i = \underline{\underline{e}}_i^{in} - D_i \underline{\underline{\beta}}_i \|\dot{\underline{\underline{e}}}_i^{in}\|$$

et le terme $\underline{\underline{B}}$ s'obtient par :

$$\underline{\underline{B}} = \left(\sum_i f_i 2\mu_h b_i \mathcal{A}_i \mathcal{J} \right)^{-1} \cdot \left(\sum_i f_i 2\mu_h b_i \mathcal{A}_i \mathcal{J} : \underline{\underline{\beta}}_i \right) \quad (5.20)$$

En s'appuyant sur la relation 5.19 et les lois de comportement de chaque phase, les tenseurs de vitesse de déformation $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_i$ dans les phases sont calculés et le tenseur des vitesses de déformation macroscopique $\underline{\underline{\dot{E}}}$ est obtenu par la relation 5.21.

$$\underline{\underline{\dot{E}}} = \sum_i f_i \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_i \quad (5.21)$$

En résumé, la loi de comportement de la gomme pure dépend de 6 paramètres ainsi que la loi de comportement de la phase renforçante, soit 12 au total. Parmi ces coefficients, 4 sont déterminés par l'analyse en élasticité linéaire. La règle de concentration introduit les paramètres b_i et D_i ce qui correspond à 4 paramètres dans le cas du modèle ACG_{1in2}. Ces paramètres de la règle de changement d'échelles permettent d'assurer au mieux les conditions d'autocohérence dans le domaine non linéaire [Pilvin *et al.*, 1995]. L'identification de ces paramètres spécifiques nécessite l'introduction de calculs par éléments finis dans la base de données expérimentales comme expliqué dans le paragraphe suivant.

5.3.5 Conditions d'autocohérence

Les modèles autocohérents sont fondés sur l'hypothèse que le comportement mécanique du motif représentatif composé des différentes phases plongées dans le MHE est équivalent au comportement mécanique de ce même MHE. Cette relation est naturellement satisfaite dans le domaine linéaire mais doit être vérifiée et éventuellement imposée en recalant des paramètres lors de l'extension au domaine non linéaire comme le montrent les travaux de Forest et Pilvin [Forest et Pilvin, 1995, Pilvin *et al.*, 1995].

La vérification des conditions d'autocohérence (CAC) est possible en utilisant des calculs par éléments finis. Le motif représentatif composé de sphères imbriquées précédemment défini (paragraphe 5.2.2) est utilisé pour ces calculs. Le modèle micromécanique est introduit dans le code de calcul Abaqus par l'intermédiaire d'une procédure User MATerial (UMAT).

Deux motifs représentatifs avec deux fractions volumiques différentes sont retenus afin d'identifier les paramètres b_i et D_i . Les fractions volumiques retenues pour les calculs éléments finis sont 17.7%v et 38.4%v ce qui correspond respectivement aux fractions volumiques de noir de carbone $\phi = 10\%v$ et $20\%v$. Les moyennes spatiales des tenseurs des contraintes et des déformations dans chacune des phases, $\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle_i$ et $\langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle_i$, sont obtenues à partir du calcul éléments finis et comparées avec les résultats du modèle biphasé, $\underline{\underline{\sigma}}_i$ et $\underline{\underline{\epsilon}}_i$, obtenus pour les mêmes charge-ments macroscopiques. Les conditions d'autocohérence sont vérifiés si les équations 5.22 sont satisfaites.

$$\forall t, \forall \underline{\underline{F}}(t), i = 1, 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle_i = \underline{\underline{\sigma}}_i \\ \langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle_i = \underline{\underline{\epsilon}}_i \end{array} \right. \quad (5.22)$$

Pour imposer les conditions d'autocohérence [Pilvin *et al.*, 1995], il est nécessaire d'introduire une nouvelle fonction coût $\mathcal{L}_{CAC}(A)$ définie par la relation 5.23 qui nécessite l'introduction de calculs éléments finis dans la procédure d'identification décrite sur le schéma 5.17.

$$\mathcal{L}_{CAC}(A) = \sum_{n=1}^N \mathcal{L}_n(A) + \sum_{i=1}^2 \{ |\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle_i - \underline{\underline{\sigma}}_i| + |\langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle_i - \underline{\underline{\epsilon}}_i| \} \quad (5.23)$$

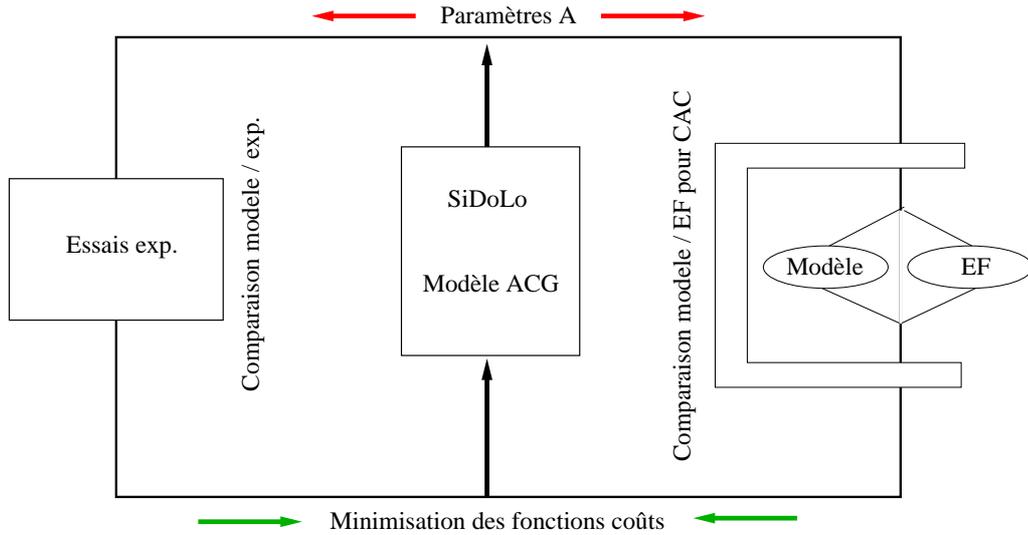


FIG. 5.17 – Schématisation de la boucle d’identification des paramètres du modèle micromécanique.

où $|\dots|$ représente une norme adimensionnelle. Le terme supplémentaire introduit par rapport à l’équation 5.14 a pour rôle de résoudre les équations 5.22 en minimisant les écarts entre les résultats EF et ceux du modèle biphasé, et ainsi d’essayer de respecter au mieux les CAC.

5.3.6 Identification du modèle pour les élastomères chargés

Identification sur les matériaux NX

Les paramètres du modèle « 2+1-phases » sont identifiés sur les mélanges chargés de 30 et 45 pce en traction et compression uniaxiales, et cisaillement alterné, sur le cycle charge-décharge stabilisé. Cependant, l’histoire du chargement est pris en compte en simulant l’ensemble des cycles. La base de données expérimentales est constituée uniquement des essais quasi-statiques réalisés sur les matériaux NX dans un premier temps. Le poids des essais en traction uniaxiale dans la fonction coût est plus faible car le modèle a des difficultés à décrire ces essais. En effet, les modules initiaux et les hystérésis sont différents en traction et en compression ce qui rend difficile l’identification. Les paramètres de la gomme pure sont fixés (tableau 5.7) et les 4 paramètres identifiés pour la phase renforçante sont reportés dans le tableau 5.8.

TAB. 5.8 – Paramètres de la loi de comportement décrivant la phase renforçante avec NX. K est donné en $\text{MPa}\cdot\text{s}^{1/n}$ et C en MPa

n	K	C	Γ
†	†	†	†

L’évolution de la contrainte est tracée en fonction de la déformation en compression uniaxiale sur le cycle stabilisé sur la figure 5.18 et en traction uniaxiale sur la figure 5.20. Pour le cisaillement, la contrainte est reportée en fonction de γ sur la figure 5.19. Le modèle micromécanique proposé permet de décrire correctement les résultats expérimentaux en compression uniaxiale

et en cisaillement simple. Sauf en traction, le niveau de contrainte est légèrement sur-estimé pour les mélanges N15 et N30. La surestimation de la contrainte pour N15 s'explique par le choix du motif représentatif retenu ACG_{1in2} qui suppose la présence d'une phase renforçante dès les plus faibles fractions volumiques.

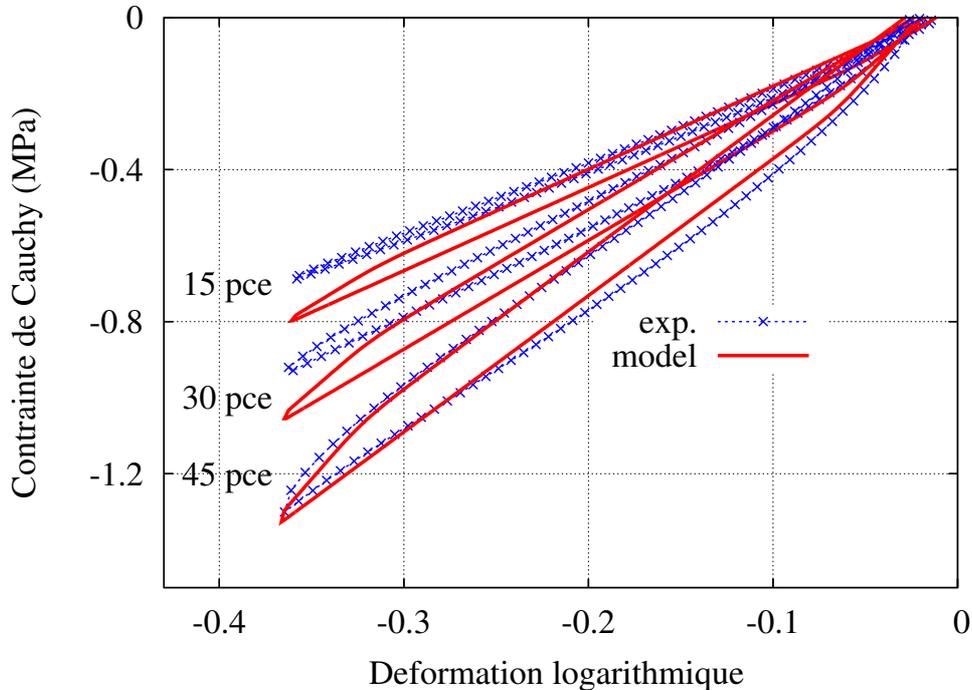


FIG. 5.18 – Comparaison modèle vs. expériences en compression uniaxiale sur le cycle stabilisé avec les matériaux NX.

Dans le cas de la traction, il apparaît que le modèle a des difficultés à décrire le comportement des élastomères chargés. Le niveau de contrainte est sous-estimé pour l'ensemble des mélanges NX dès $\varepsilon = 0.1$. Un durcissement non linéaire de la réponse en traction des élastomères chargés apparaît au-delà de $\varepsilon = 0.3$ pour 30 et 45 pce et correspond, sans doute, à une extension maximale de certaines chaînes macromoléculaires de l'élastomère et dans le cas du caoutchouc naturel au phénomène de cristallisation sous contrainte. La cristallisation n'étant pas modélisée, ce qui peut expliquer la sous-estimation du niveau de contrainte en traction.

Pour mieux comprendre le phénomène de cristallisation du caoutchouc naturel pour des déformations modérées, le comportement d'une cellule composite a été étudiée par homogénéisation périodique d'après les travaux de [Tomita *et al.*, 2004]. Cette étude détaillée dans l'annexe C, a permis d'observer l'hétérogénéité des déformations dans le matériau. De fortes déformations ont été mises en évidence localement $\varepsilon_{zz} = 1.2$ à proximité de charges pour une déformation moyenne $\varepsilon_{zz} = 0.55$. La cristallisation du caoutchouc naturel pourrait donc apparaître localement pour les niveaux de déformations étudiés et conduire à un durcissement.

D'autre part, il est possible d'analyser les conditions d'autocohérence en comparant les contraintes et les déformations dans les phases obtenues par le modèle « 2+1-phases » et

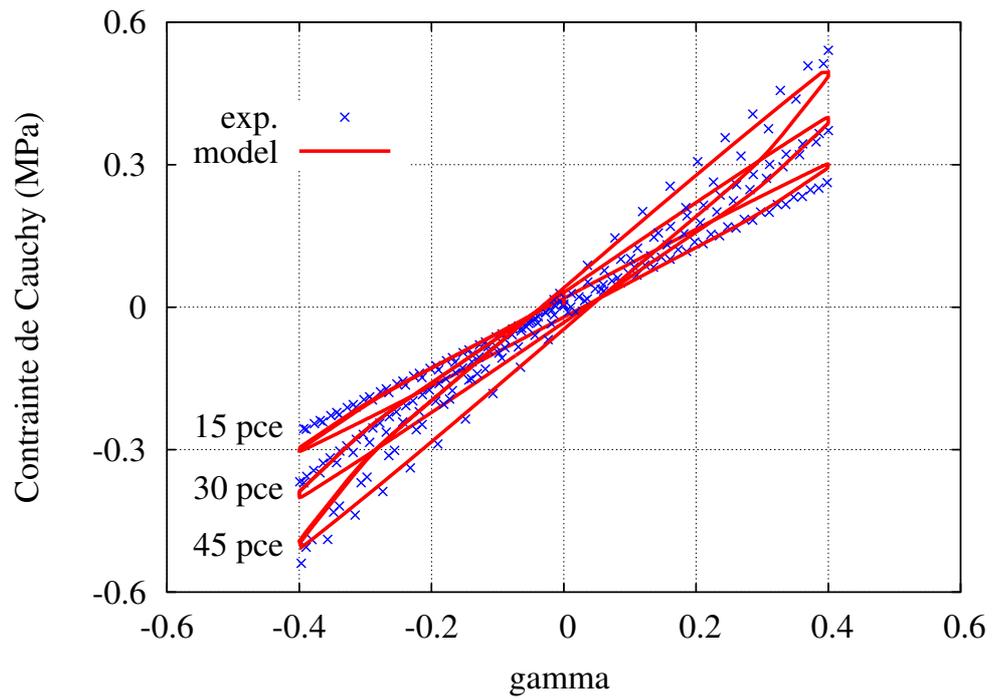


FIG. 5.19 – Comparaison modèle vs. expériences en cisaillement simple alterné sur le cycle stabilisé avec les matériaux NX.

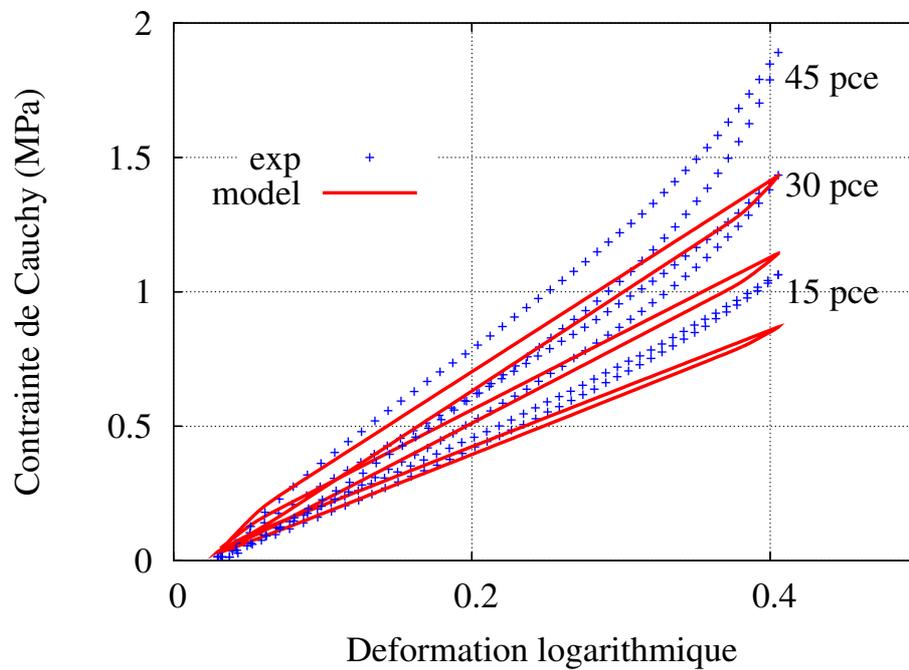


FIG. 5.20 – Comparaison modèle vs. expériences en traction uniaxiale sur le cycle stabilisé avec les matériaux NX.

par les calculs EF. Les contraintes axiales $s_{zz,i}$ et radiales $s_{rr,i}$ dans la phase i sont tracées en fonction des déformations e_{zzi} pour $f_r = 17.7\%v$ et pour $f_r = 38.4\%v$, respectivement sur les figures 5.21 et 5.22. Dans la gomme pure, l'égalité au niveau des contraintes $\langle \underline{s} \rangle_1 = \underline{s}_1$ est bien vérifiée mais pour les déformations, $\langle \underline{e} \rangle_1$ est légèrement différent de \underline{e}_1 quel que soit la fraction volumique. En revanche, pour la phase renforçante, l'égalité $\langle \underline{e} \rangle_2 = \underline{e}_2$ est respectée mais la moyenne du tenseur des contraintes $\langle \underline{s} \rangle_2$ est différente de \underline{s}_2 obtenu par le modèle, et en particulier sur la composante $s_{zz,2}$. Les difficultés observées pour vérifier les conditions d'autocohérence peuvent être dues à l'hétérogénéité des champs de contraintes et de déformations dans les phases ou la forme trop simplifiée de la règle de changement d'échelle.

Les valeurs des paramètres d'accommodation obtenues par la procédure d'identification sont reportés dans le tableau 5.9.

TAB. 5.9 – Paramètres d'accommodation pour la règle de transition d'échelle pour NX

b_1	D_1	b_2	D_2
†	†	†	†

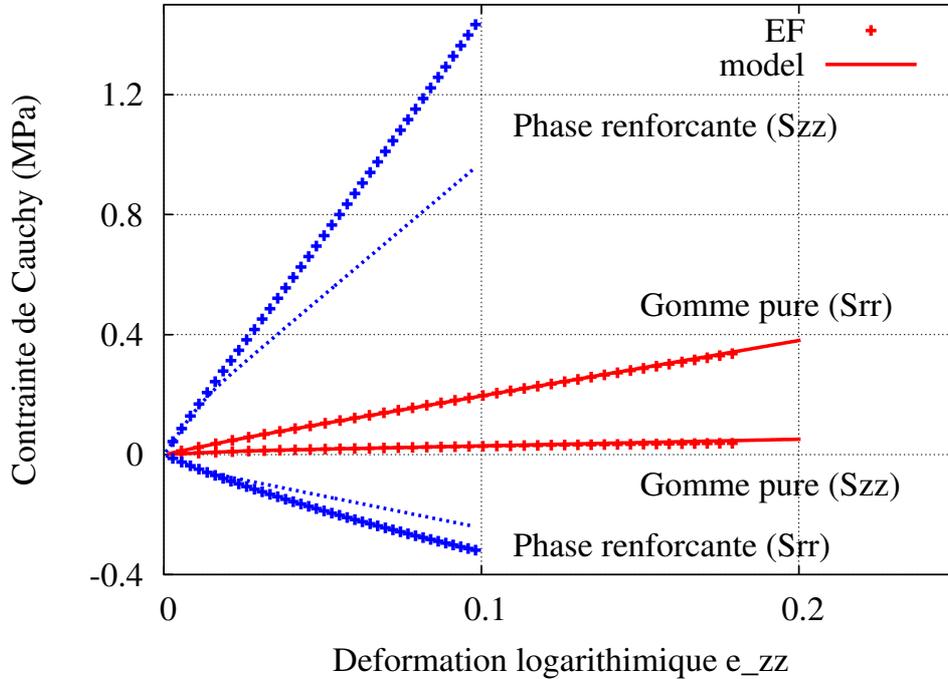


FIG. 5.21 – Comparaison des contraintes axiale et radiale en fonction de la déformation dans les phases pour $f_r = 17.7\%v$.

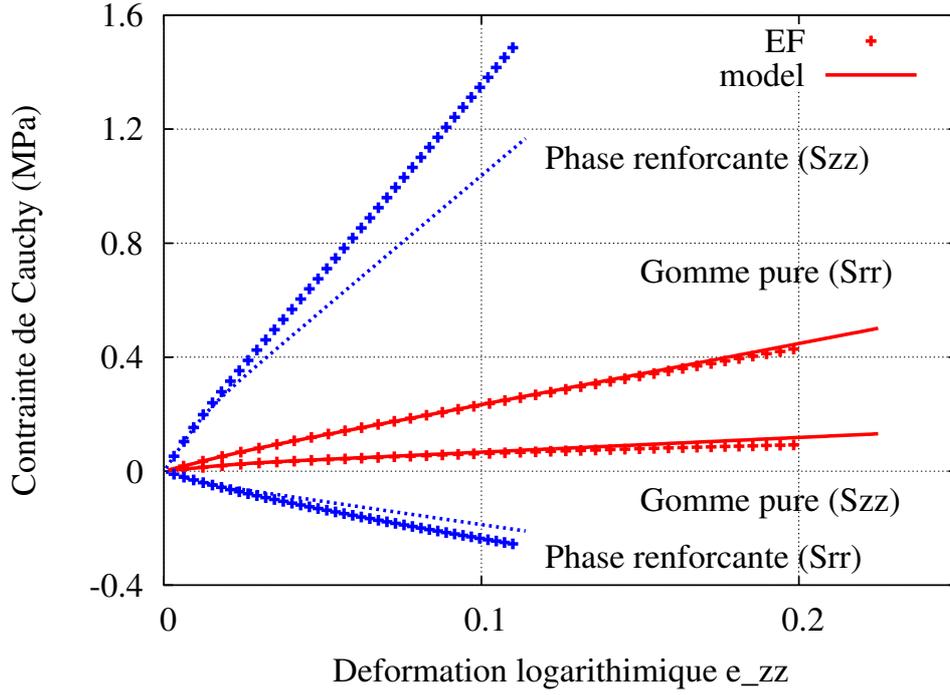


FIG. 5.22 – Comparaison des contraintes axiale et radiale en fonction de la déformation dans les phases pour $f_r = 38.4\%$.

Identification sur les matériaux SX

Le modèle proposé prend en compte la nature de la charge à partir de la relation linéaire 3.15 qui intègre la surface spécifique S_p de la charge. Afin d'apprécier les capacités du modèle à décrire le comportement des matériaux SX, le modèle est comparé aux résultats expérimentaux en utilisant les coefficients identifiés sur les matériaux NX, indiqués dans le tableau 5.8 et en modifiant uniquement la surface spécifique du noir de carbone.

Les résultats obtenus en compression uniaxiale et en cisaillement simple sont illustrés sur les figures 5.23 et 5.24. Le modèle décrit correctement les résultats expérimentaux pour S15 et S30. En revanche, le modèle sous-estime le niveau de contrainte pour le mélange S45. La relation linéaire 3.15 utilisée n'est sans doute pas adaptée pour la description du comportement quasi-statique des élastomères chargés. Les paramètres de la phase renforcante semblent être dépendants de la surface spécifique de la charge ce qui nécessite une nouvelle identification du comportement de cette phase lorsque la surface spécifique du noir de carbone est modifiée.

Une nouvelle identification est donc réalisée sur la base de données expérimentales des mélanges SX pour vérifier que le modèle micromécanique peut décrire le comportement de ces matériaux. La principale différence entre les matériaux NX et SX se situe au niveau de l'hystérésis qui est contrôlé dans le modèle par les coefficients C et Γ . Par conséquent, les valeurs de n et K sont fixées dans un premier temps pour limiter le nombre de paramètres à ré-identifier. Les valeurs deviennent $C = \dagger$ MPa et $\Gamma = \dagger$. Seule la valeur du paramètre $\Gamma = \dagger$ est très différente de celle obtenue pour les matériaux NX. Il pourrait être intéressant de rendre le paramètre $\Gamma(s)$ dépendant de la surface spécifique avec $s = S_p^{N650}/S_p^{N330}$. Les figures 5.25 et

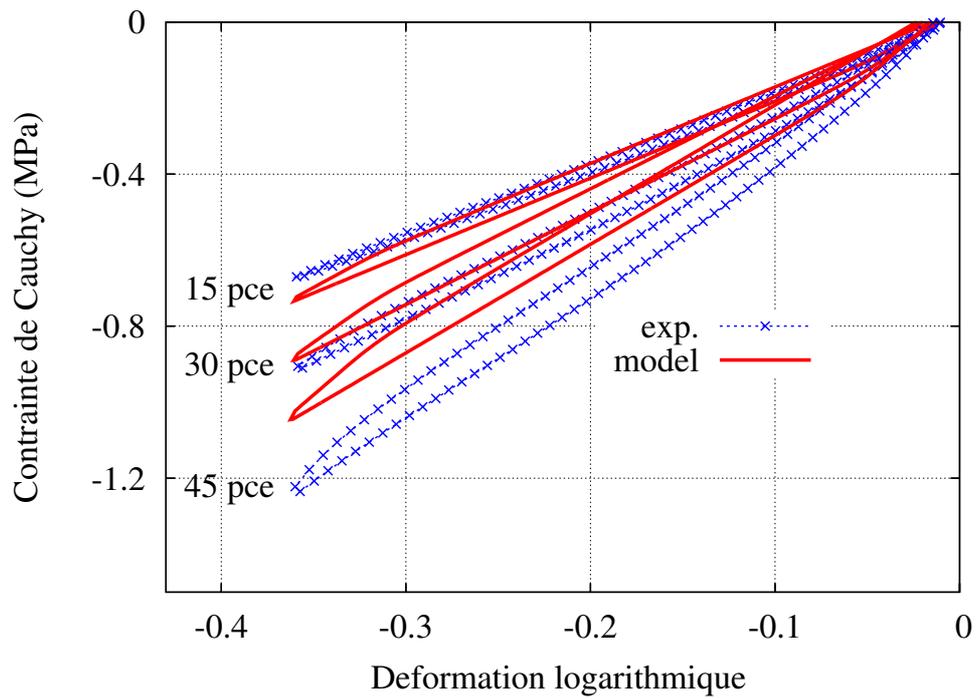


FIG. 5.23 – Modèle vs. expériences en compression uniaxiale sur les matériaux SX avec les coefficients du tableau 5.8.

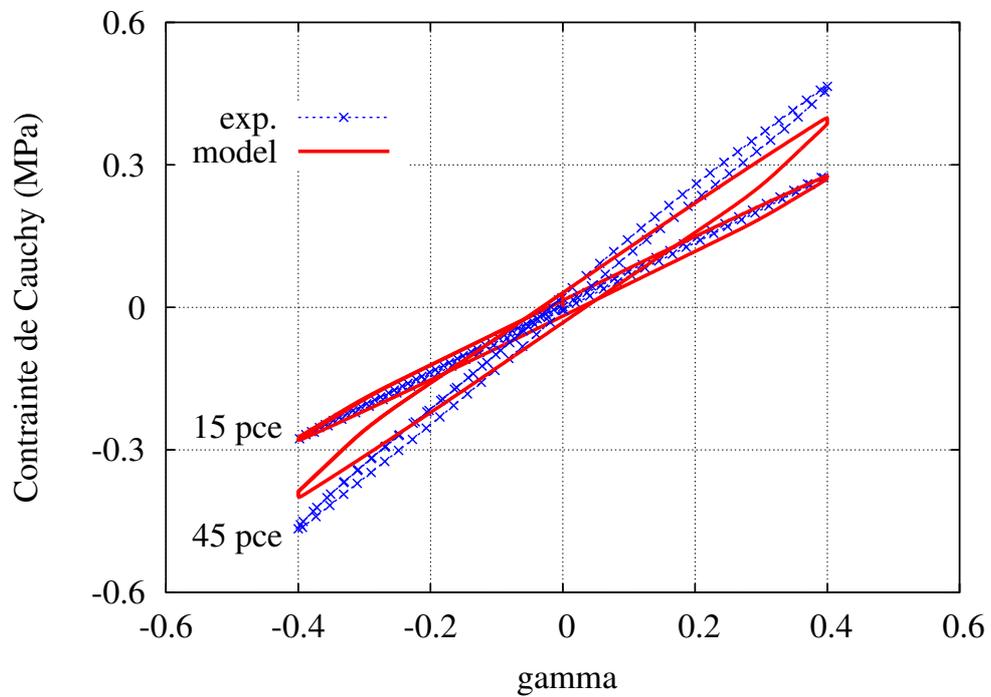


FIG. 5.24 – Modèle vs. expérience en cisaillement simple sur les matériaux SX avec les coefficients du tableau 5.8.

5.26 illustrent les nouveaux résultats obtenus. Les courbes montrent que le modèle donne une meilleure description du comportement des matériaux SX.

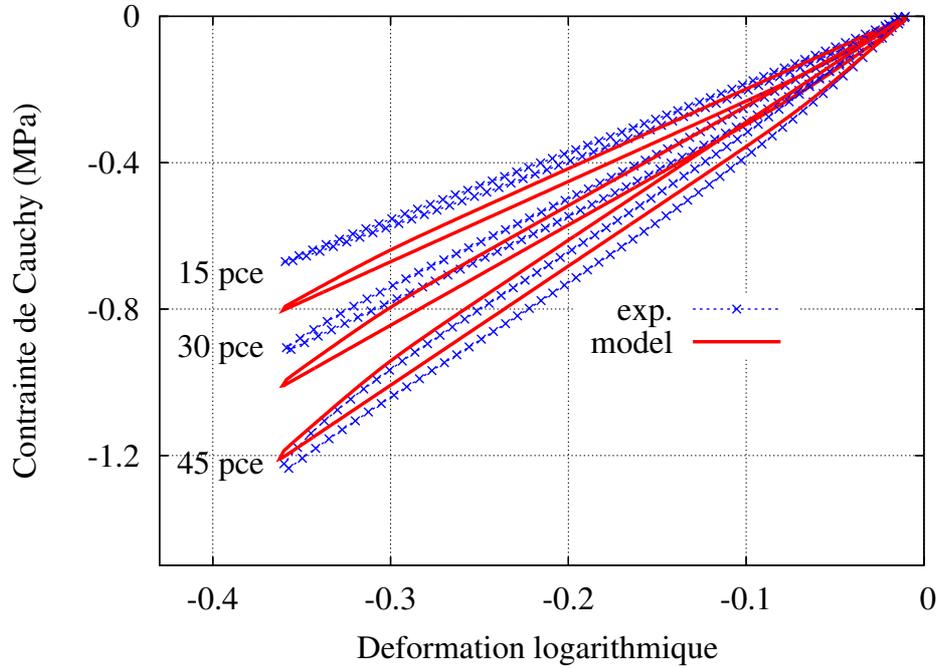


FIG. 5.25 – Comparaison modèle vs. expériences en compression uniaxiale sur le cycle stabilisé avec les matériaux SX avec $C = \dagger$ MPa et $\Gamma = \dagger$.

Les paramètres d'accommodation doivent être également recalés (tableau 5.10) car leurs valeurs dépendent des propriétés des phases. Pour le motif représentatif avec $f_r = 25.9\%v$, soit $\phi = 20\%v$ dans le cas des mélanges SX, les contraintes sont tracées en fonction des déformations dans les phases sur la figure 5.27. Les conditions d'autocohérence sont correctement vérifiées dans la gomme pure mais des difficultés sont toujours observées au niveau de la phase renforçante (figure 5.27). On peut remarquer que les valeurs des paramètres d'accommodation b_i et D_i indiquées dans le tableau 5.10 ont évolué notablement par rapport à celles indiquées dans le tableau 5.9.

TAB. 5.10 – Paramètres d'accommodation pour la règle de transition d'échelle pour SX

b_1	D_1	b_2	D_2
\dagger	\dagger	\dagger	\dagger

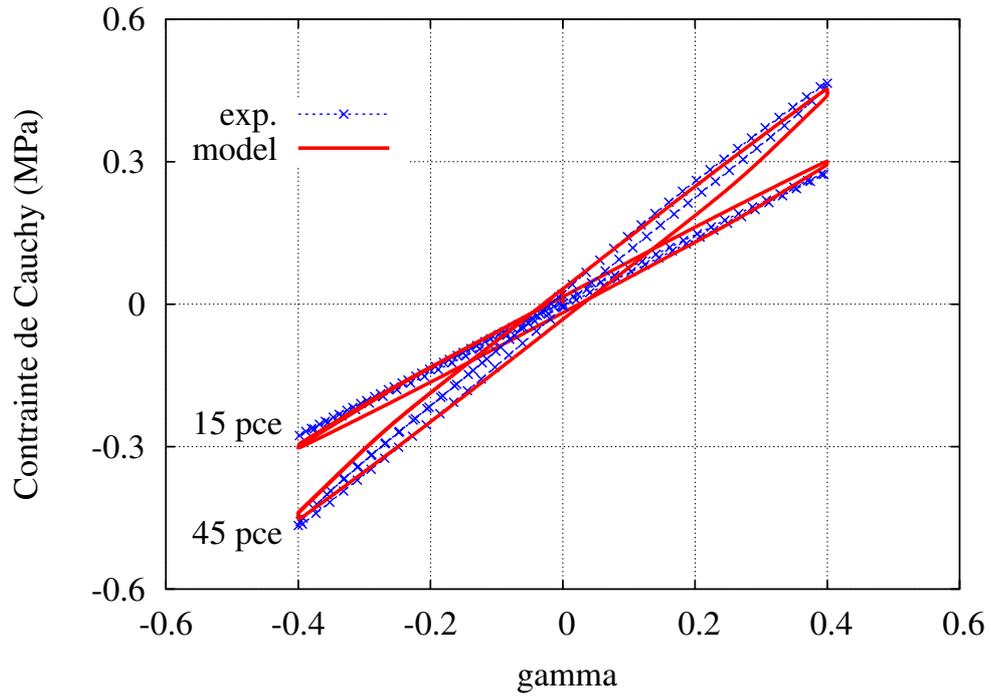


FIG. 5.26 – Modèle vs. expériences en cisaillement simple sur les matériaux SX avec $C = \dagger$ MPa et $\Gamma = \dagger$.

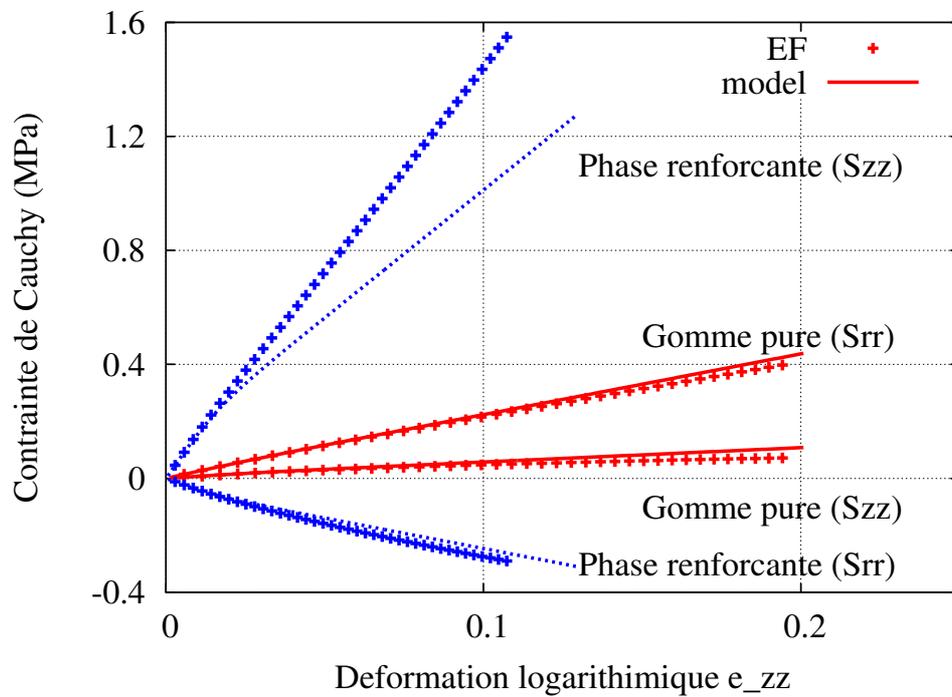


FIG. 5.27 – Comparaisons des contraintes axiale et radiale en fonction de la déformation dans les phases pour $f_r = 25.9\%v$ avec SX.

5.3.7 Simulation des essais dynamiques

Le comportement mécanique des élastomères chargés est sensible à la fréquence ainsi qu'à l'amplitude de sollicitation (paragraphe 3.3.6). Il semble intéressant d'étudier les capacités du modèle identifié sur les essais quasi-statiques à décrire l'effet Payne et la rigidification dynamique.

Dans un premier temps, on s'intéresse à l'effet Payne. Le protocole expérimental décrit dans le paragraphe 3.3.6 est utilisé pour la simulation. Un balayage en amplitude dans le sens croissant à la fréquence de 1 Hz est simulé pour les mélanges N45 et S45 pour mettre en évidence l'influence de la fraction volumique et de la surface spécifique sur l'effet Payne. Les paramètres du modèle sont identiques pour N45 et S45 (tableaux 5.8 et 5.9) et seule varie la surface spécifique. L'évolution du module de conservation G' est tracée en fonction de l'amplitude sur la figure 5.28.

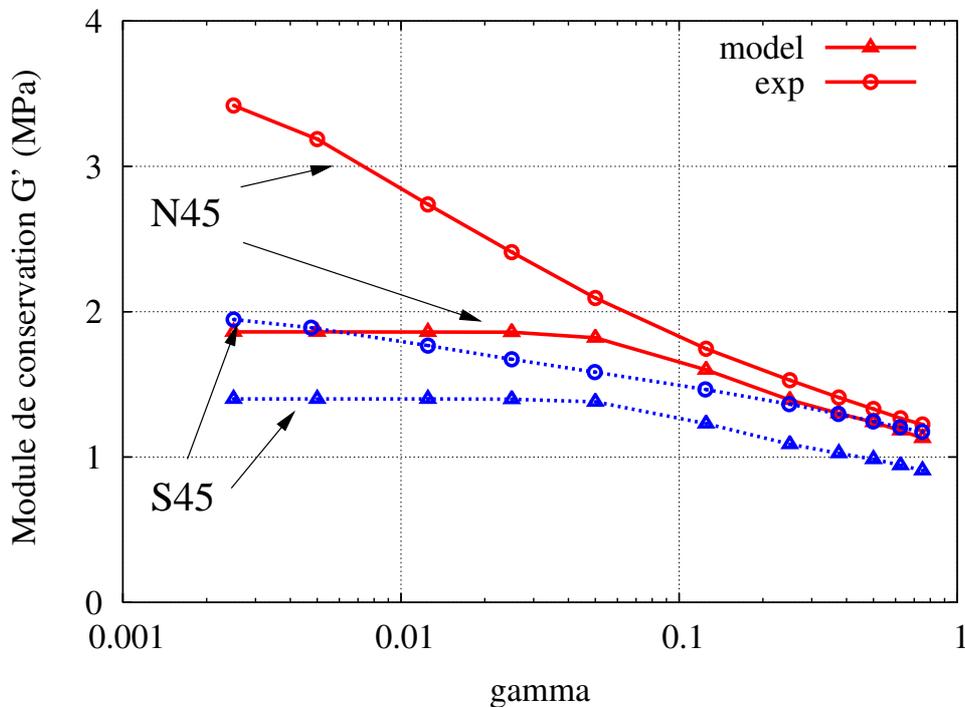


FIG. 5.28 – Comparaison modèle vs. expérience du module de conservation G' en fonction de l'amplitude à 1 Hz pour N45 et S45.

Le modèle permet de décrire la décroissance du module de conservation lorsque l'amplitude augmente et fait intervenir la surface spécifique des charges. Cependant, il apparaît que le modèle n'est pas assez sensible à l'évolution du module aux faibles amplitudes et ne rend pas compte de la variation de module $\Delta G'$ observée expérimentalement et en particulier pour N45. En s'appuyant sur les travaux de [Chazeau *et al.*, 2000] qui mettent en évidence l'effet Payne à partir d'essais quasi-statiques, il est possible de mesurer les modules initial (A) et tangent (B) pour $\varepsilon \simeq 0.3$ à partir des courbes expérimentales et simulées illustrées sur la figure 5.29. Les modules d'Young et de cisaillement sont indiqués dans le tableau 5.11.

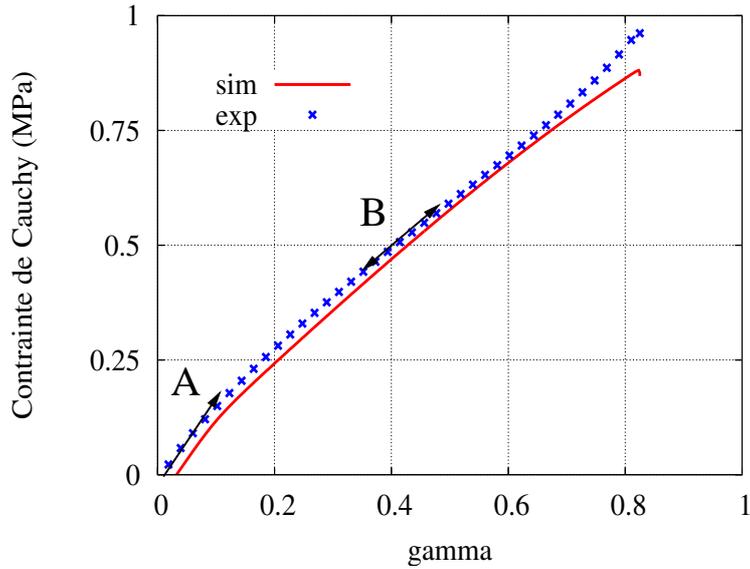


FIG. 5.29 – Modules initial A et tangent B sur un essai de cisaillement simple expérimental et simulé.

TAB. 5.11 – Modules initial et tangent expérimentaux et numériques sur la compression uniaxiale et le cisaillement simple

essai	point	expérimental	simulé
CU E (MPa)	A	5.67	5.56
	B	3.97	4.49
CS G (MPa)	A	1.80	1.83
	B	1.03	1.10

Le tableau 5.11 montre que le modèle décrit l'évolution du module avec la déformation mais sous-estime légèrement la variation de pente observée sur les résultats expérimentaux.

Ensuite, la sensibilité du modèle à la fréquence de sollicitation de 1 Hz et 50 Hz a été testée et une comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques est réalisée sur un mélange N45. Le chargement imposé est à nouveau celui mis en place pour l'effet Payne (paragraphe 3.3.6), qui correspond à un essai de cisaillement alterné. On s'intéresse uniquement à la plus forte amplitude $\gamma = 0.75$. La contrainte est reportée en fonction de γ sur la figure 5.30(a) pour l'expérience et 5.30(b) pour la simulation. Les modules de conservation sont mesurés et reportés dans le tableau 5.12. Le modèle est sensible à la fréquence de sollicitation mais surestime légèrement le module G' ainsi que l'hystérésis.

Un première étape pour améliorer les prédictions du modèle serait d'introduire dans la base de données les essais dynamiques pour l'optimisation des paramètres. Dans le cas où le modèle ne permettrait toujours pas la description de l'effet Payne, il sera nécessaire d'introduire d'autres informations au niveau de la modélisation, comme par exemple une évolution de la phase renforçante avec la déformation suggérée par [Krauss, 1984] et [Maier et Göritz, 1996].

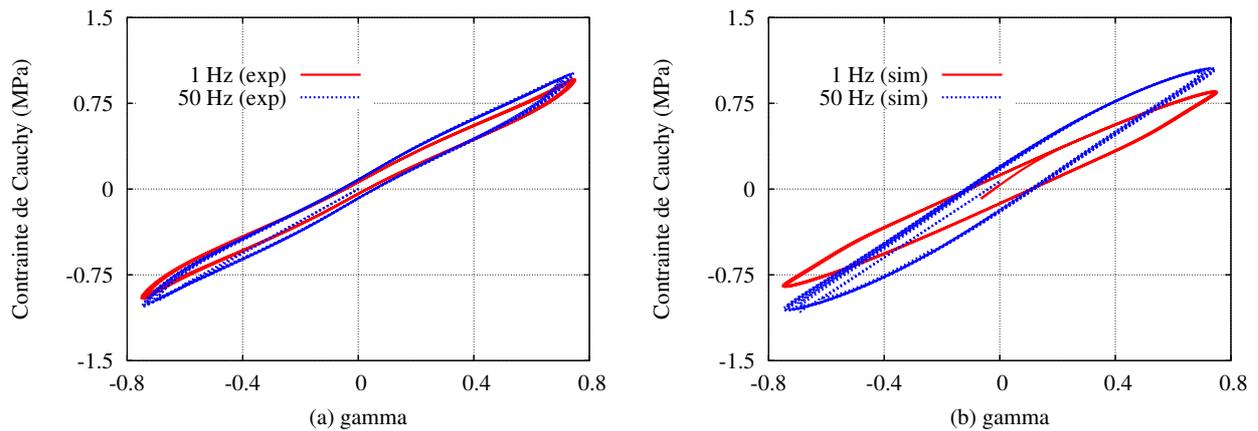


FIG. 5.30 – Influence de la fréquence à 1 Hz et 50 Hz sur les résultats expérimentaux (a) et numériques (b) pour le mélange N45.

TAB. 5.12 – Modules de conservation expérimentaux et simulés à 1 Hz et 50 Hz

fréquence (Hz)	expérimental G' (MPa)	simulé G' (MPa)
1	1.23	1.13
50	1.33	1.49

Le modèle « 2+1-phases » décrit correctement le comportement mécanique des élastomères chargés en sollicitation quasi-statique avec un nombre limité de paramètres. Cependant, l'influence de la surface spécifique repose sur une relation linéaire et également sur le lissage proposé par [Leblanc, 2002], ce qui est certainement discutable. Ce premier modèle ne permet pas une description des élastomères chargés avec des noirs de carbone différents avec un même jeu de coefficients. Il est nécessaire d'identifier les paramètres matériau de la phase renforçante dès que la surface spécifique du noir de carbone est modifiée.

Par ailleurs, ce premier modèle simple est capable de rendre partiellement compte de l'effet Payne et est sensible à la fréquence de sollicitation. Toutefois, il semble nécessaire d'enrichir l'information au niveau de la microstructure pour pouvoir améliorer la description du comportement des élastomères chargés.

5.4 Modélisation à deux échelles imbriquées

L'enrichissement du modèle au niveau de la microstructure semble être un point important pour améliorer la modélisation des élastomères chargés. L'idée directrice est de proposer un modèle avec une description fine de la microstructure permettant de considérer un nombre plus important de phases. Le modèle nommé $(3\varphi)^2$ a la particularité de s'appuyer sur la notion de séparabilité des échelles entre celle de l'agrégat ($0.1 \mu\text{m}$) et celle du réseau percolant ($100 \mu\text{m}$).

Il est alors possible de construire un motif représentatif en imbriquant deux motifs à sphères concentriques se situant au niveau des deux échelles. L'objectif est de mieux distinguer le comportement des différentes phases considérées et ainsi permettre d'éventuelles améliorations du modèle « 2+1-phases ».

5.4.1 Description du motif $(3\varphi)^2$

Le développement du modèle $(3\varphi)^2$ s'appuie sur la représentation schématique proposée sur la figure 3.8. On suppose que le noir de carbone n'existe pas à l'état isolé dans le composite mais sous forme d'agrégats constitués de « chapelets » de particules élémentaires de graphite qui sont entourées par une interphase de gomme liée. Ces chapelets emprisonnent une certaine quantité de gomme occluse. Cette microstructure qui constitue l'agrégat est définie par un premier Milieu Homogène Equivalent nommé MHE_{ag} . Pour de faibles fractions volumiques de renfort, ces agrégats sont dispersés dans la matrice en caoutchouc naturel. Lorsque la fraction volumique ϕ augmente, la distance entre les agrégats diminue et en dessous d'une distance critique, un réseau percolant s'établit. Dans ce travail, ce réseau est supposé être constitué à la fois d'agrégats et de gomme libre, et son existence se fait au détriment des agrégats isolés et de la gomme libre. Cette microstructure à l'échelle du réseau percolant correspond au MHE macroscopique. La méthode d'homogénéisation ainsi que la disposition des phases les unes par rapport aux autres sont illustrées sur la figure 5.31 et les différentes fractions volumiques sont détaillées dans la suite.

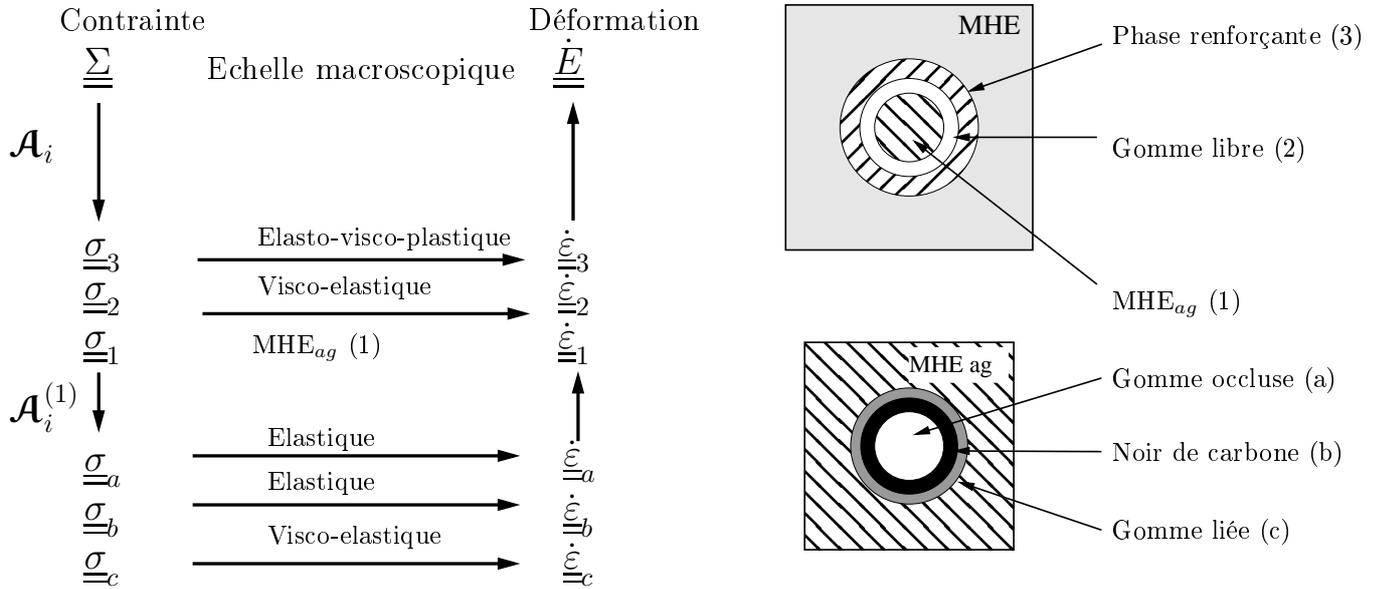


FIG. 5.31 – Description schématique du modèle $(3\varphi)^2$.

Représentation du MHE_{ag}

La première étape est de considérer l'échelle de l'agrégat ($0.1 \mu\text{m}$) et de définir les fractions volumiques des différentes phases. L'agrégat est constitué de trois phases indicées par $i = a, b, c$ qui sont respectivement la gomme occluse, le noir de carbone et la gomme liée. Les agrégats peuvent se trouver soit isolés dans la gomme libre, ce qui correspond au renforcement par

l'effet hydrodynamique, soit en partie dans le réseau percolant. Un réseau structuré apparaît lorsque la distance entre les agrégats devient inférieure à une valeur critique.

Phase a. La fraction volumique de gomme occluse f_a est calculée à partir de l'absorption de DBP. Cette mesure va permettre de calculer une fraction volumique effective ϕ_e du renfort à partir de l'équation 2.5 qui est supérieure à la fraction volumique de cette phase est $f_a = \phi_e - \phi$.

Phase b. La fraction volumique $f_b = \phi$ du noir de carbone est un paramètre donné par la formulation du mélange.

Phase c. Enfin, la fraction volumique de gomme liée f_c est estimée. En effet, cette phase représente le polymère qui a un comportement modifié par les charges (cf. paragraphe 3.2). La fraction volumique est obtenue à partir de la relation 3.14. Cette expression ne prend pas en compte la fraction volumique effective ϕ_e induite par la gomme occluse ni l'amélioration proposée par [Wang *et al.*, 1993] qui tient compte de la morphologie du noir de carbone par la relation 3.2.

D'autre part, il est à noter que dans le MHE_{ag}, $f^{ag} = f_a + f_b + f_c < 1$. En effet, on ne considère qu'une partie des éléments qui constituent le composite. Il est à noter que les équations 2.5 et 2.9 montrent que f_a et f_c sont proportionnelles à ϕ ce qui implique que la composition des agrégats est la même quelque soit ϕ . On peut alors écrire les différentes proportions sous une forme réduite $f'_i = f_i/f^{ag}$ avec $i = a, b, c$ pour les mélanges NX et SX et les valeurs sont reportées dans le tableau 5.13.

TAB. 5.13 – Proportions des différentes phases a, b, c pour les mélanges NX et SX

mélange	f'_a	f'_b	f'_c
NX	0.30	0.51	0.19
SX	0.40	0.54	0.06

Représentation du MHE macroscopique

La seconde étape est de définir les fractions volumiques des trois phases qui constituent le MHE à l'échelle macroscopique, indicées par $i = 1, 2, 3$. L'agrégat homogénéisé présenté ci-dessus est entouré de gomme libre, laquelle est entourée de réseau percolant (RP) lorsque celui-ci existe.

Phase 3. L'idée directrice qui nous a permis de définir la fraction volumique de la phase percolante f_3 est liée à la variation du module de conservation $\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$ calculée à partir des résultats expérimentaux 3.14. En effet, $\Delta G'$ est vue comme dépendant principalement de la contribution hydrodynamique (cf. figure 2.15b), qui correspond aux agrégats isolés dans la gomme libre, et de la contribution du réseau percolant. En supposant que le comportement mécanique peut être décrit de manière additive, la fraction volumique de phase percolante f_3 est obtenue à partir de la figure 5.32(a). Cette hypothèse a pour avantage de permettre l'estimation de la fraction volumique de réseau percolant à partir du lissage des résultats expérimentaux qui intègrent l'influence du type de noir de carbone. Cependant, l'inconvénient de cette méthode

est que la surface spécifique n'est pas prise en compte par une formule analytique qui serait plus facilement intégrable dans le modèle.

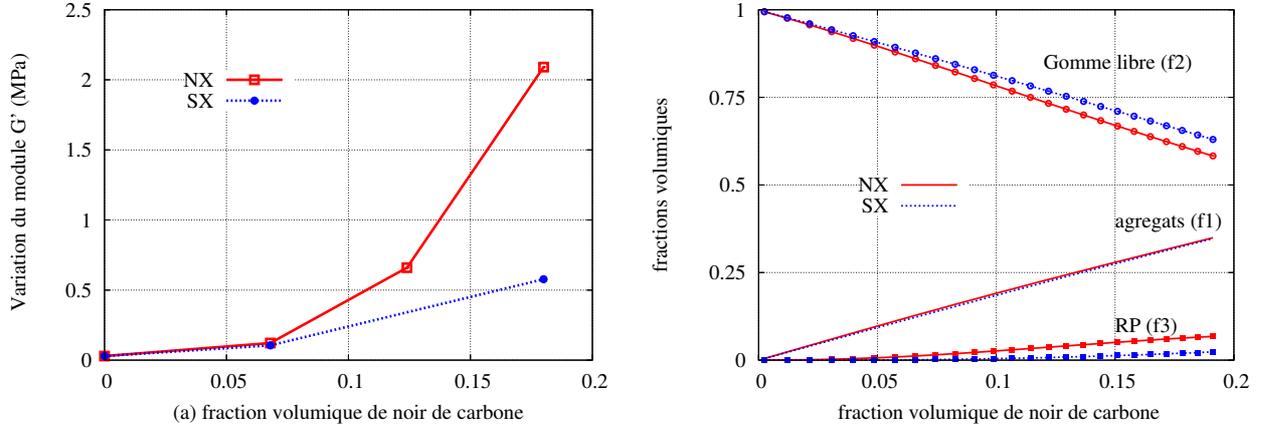


FIG. 5.32 – (a) Evolution de $\Delta G'$ avec la fraction volumique de noir de carbone (tableau 3.14); (b) évolution de la fraction volumique de réseau percolant et des agrégats en fonction de ϕ .

Phase 2. Quand on considère uniquement la contribution hydrodynamique, la gomme libre correspond au caoutchouc naturel moins la gomme occluse et la gomme liée. Cependant, lorsque la phase percolante existe, une partie des agrégats et de la gomme libre est nécessaire pour construire ce réseau. On suppose que la quantité d'agrégats et de gomme libre sont prises en proportions identiques pour constituer le réseau percolant, soit $f_2/f_1 = (f_{rb} - f_a - f_c)/f^{ag}$ avec f_{rb} la fraction volumique de gomme libre. On a de plus la relation $f_1 + f_2 = 1 - f_3$ avec le rapport f_2/f_1 constant pour déterminer la fraction volumique de réseau percolant.

Phase 1. Cette phase correspond au MHE_{ag} défini précédemment.

La figure 5.32(b) permet d'illustrer les évolutions de la fraction volumique de réseau percolant, des agrégats et la gomme libre quand la fraction volumique de noir carbone. La différence de comportement mécanique entre les mélanges NX et SX ne se situe pas au niveau des agrégats car les fractions volumiques sont peu différentes mais au niveau de la fraction volumique de réseau percolant.

5.4.2 Elasticité linéaire

Constantes d'élasticité des phases

Les constantes d'élasticité des phases sont pour certaines déjà déterminées. Pour les autres, il est nécessaire de les estimer à partir d'hypothèses et des résultats expérimentaux. Le calcul des tenseurs de localisation \mathcal{A}_i permettant de déterminer les résultats en élasticité et en non linéaire s'appuient sur une procédure SiDoLo dans laquelle les relations proposées par [Hervé et Zaoui, 1993] ont été écrites et validées (annexe B).

Les constantes d'élasticité de la gomme libre sont connues à partir des essais de traction uniaxiale sur cycle stabilisé et à partir des essais oedométriques. La gomme occluse (a) voit peu

la déformation macroscopique de par sa position dans le motif, elle a un rôle mécanique limité. Elle est supposée avoir les mêmes constantes d'élasticité que la gomme libre (2). Le noir de carbone (b) se trouve sous forme de poudre ce qui rend difficile sa caractérisation mécanique. Cette phase est supposée avoir les constantes d'élasticité du graphite. La mobilité des chaînes de polymère est réduite à proximité de la surface d'une charge ce qui augmente le module de la gomme liée (c). Dans un premier temps, le module d'Young de la gomme liée est supposé être 10 fois supérieur à celui de la gomme pure. Les constantes d'élasticité des phases du MHE_{ag} sont reportées dans le tableau 5.14.

TAB. 5.14 – Constantes d'élasticité des phases du MHE_{ag}

Phase	Module d'Young (MPa)	Module de compressibilité (MPa)
(a) Gomme occluse	†	†
(b) Noir de carbone	†	†
(c) Gomme liée	†	†

Les constantes d'élasticité de la phase (1) sont obtenues par homogénéisation sur le MHE_{ag} et dépendent du type de noir de carbone. La phase (2) a les caractéristiques de la gomme pure. Le réseau percolant (3) est construit à partir des agrégats et ses constantes d'élasticité sont ajustées sur les résultats expérimentaux. Le module de compressibilité du réseau percolant est ajusté en fonction du type de noir de carbone. Le tableau 5.15 indique les différentes valeurs retenues.

TAB. 5.15 – Constantes d'élasticité des phases du MHE macroscopique

Phase	Module d'Young (MPa)	Module de compressibilité (MPa)
(1) MHE_{ag}	NX : † SX : †	NX : † SX : †
(2) Gomme libre	†	†
(3) Réseau percolant	†	NX, SX : †

Comparaison avec les résultats expérimentaux

L'évolution des modules d'Young et de compressibilité avec la fraction volumique de noir de carbone a été utilisée pour déterminer les paramètres de certaines phases. La comparaison entre la prédiction du modèle et les résultats expérimentaux est donnée sur les figures 5.33(a) et (b). Le modèle permet de bien représenter l'évolution de E et k en fonction de la fraction volumique et de la surface spécifique de noir de carbone. En comparant les prédictions du modèle « 2+1-phases » (figure 5.5) avec celles du modèle $(3\varphi)^2$, il apparaît que le second modèle permet de décrire le renforcement sur l'ensemble des fractions volumiques ϕ avec les mêmes données matériaux pour les deux types de noir.

5.4.3 Extension du modèle $(3\varphi)^2$ en non linéaire

Le modèle $(3\varphi)^2$ est étendu au domaine non linéaire en s'appuyant sur la démarche utilisée pour le modèle « 2+1-phases », et ainsi évaluer la capacité d'un tel modèle à décrire le comportement

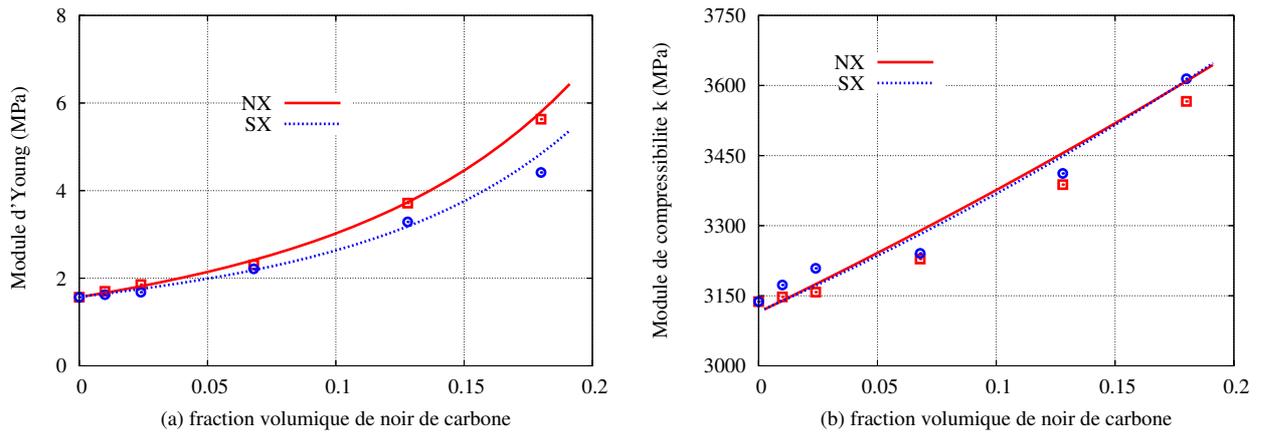


FIG. 5.33 – Comparaison modèle vs. expériences de l'évolution des modules d'Young (a) et de compressibilité (b) en fonction de ϕ .

non linéaire des élastomères chargés. L'écriture des lois de comportement est réalisée dans le référentiel corotationnel, et trois classes de lois de comportement sont distinguées (élasticité linéaire, viscoélasticité linéaire et élastoviscoplasticité) pour décrire les phases.

Comportement des phases

Elasticité linéaire. Le noir de carbone (b) est supposé avoir un comportement élastique isotrope décrit par le module d'Young E_b et de compressibilité k_b . La gomme occluse (a) joue un rôle mécanique mineur car elle voit peu la déformation macroscopique. On suppose qu'elle a un comportement élastique isotrope décrit par les modules E_a et k_a .

Viscoélasticité linéaire. Un modèle viscoélastique linéaire permet de décrire correctement les résultats expérimentaux obtenus sur la gomme pure à partir des essais quasi-statiques dans le domaine des déformations modérées et en relaxation (figures 5.15(a)). Cependant, un élément de Maxwell est ajouté par rapport au modèle « 2+1-phases » pour mieux décrire la cinétique de relaxation illustrée sur la figure 5.34. La forme générale des équations décrivant le modèle viscoélastique retenu est donnée par les relations 5.10, 5.11 et 5.12 en sommant sur $j = 1, 2, 3$.

Concernant la gomme liée (c), les travaux de [Wang, 1998, Berriot *et al.*, 2002] ont montré que cette couche de gomme voit sa mobilité réduite par les charges de noir de carbone et que son comportement mécanique correspond au comportement mécanique de la gomme libre mais à basse température dans la zone de transition vitreuse T_g . De plus, la fraction volumique f_c est faible devant la fraction volumique de gomme libre f_2 . On peut noter que f_2 est au minimum 10 fois supérieure à f_c pour un mélange N45 et 30 fois pour S45. Par conséquent, un seul élément de Maxwell est retenu pour décrire le comportement de la gomme liée ce qui permet de limiter le nombre de paramètres.

Le comportement de la gomme libre est déterminé avec 8 paramètres, le module de cisaillement G_2 et le module de compressibilité k_2 , et les paramètres de Maxwell G_{21}, G_{22}, G_{23} et $\tau_{21}, \tau_{22}, \tau_{23}$. La gomme liée a 4 paramètres, les modules G_c et k_c et les paramètres de Maxwell

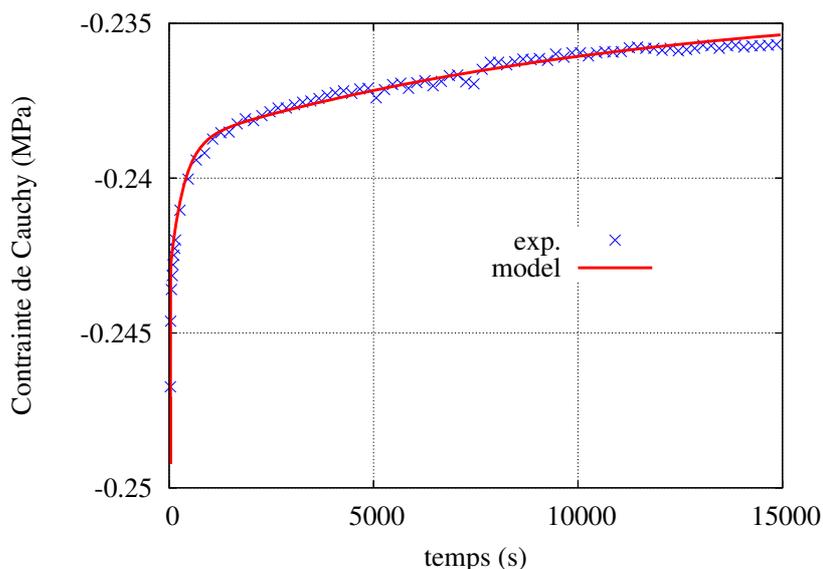


FIG. 5.34 – Contrainte de Cauchy en fonction du temps lors de la relaxation avec trois éléments de Maxwell.

G_{c1} et τ_{c1} .

Elastoviscoplasticité. Le réseau percolant est constitué de matrice élastomère et de noir de carbone. La forme générale utilisée dans le modèle « 2+1-phases » en non linéaire permettant de rendre compte des différents effets induits par les charges de noir de carbone est conservée (paragraphe 5.3.3). La modélisation du réseau percolant introduit 6 paramètres E_3 et k_3 pour la contribution élastique, C_3 et Γ_3 pour l'écroutissage et K_3 et n_3 pour la contribution visqueuse.

5.4.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les paramètres matériau de la gomme pure sont identifiés sur les essais quasi-statiques en compression et traction uniaxiale, ainsi que sur la relaxation en compression. Leurs valeurs sont données dans le tableau 5.16.

TAB. 5.16 – Paramètres matériau pour la loi de comportement viscoélastique de la gomme pure. G_i et k_2 en MPa et τ_i en s

G_2	k_2	G_{21}	G_{22}	G_{23}	τ_{21}	τ_{22}	τ_{23}
†	†	†	†	†	†	†	†

Les paramètres matériau des élastomères chargés sont identifiés sur les mélanges chargés à 15, 30 et 45 pce en compression uniaxiale et cisaillement alterné sur le cycle charge-décharge stabilisé et les deux types de noir de carbone sont intégrés à la base de données. Il est à noter que le modèle EF du motif imbriqué nécessaire pour contrôler les conditions d'autocohérence n'a pas été mis en place par manque de temps. Les paramètres d'accommodation sont laissés libres dans un premier temps et leur détermination précise devra faire l'objet de travaux à venir. Par

conséquent, les résultats présentés décrivant la contrainte en fonction de la déformation sur les figures 5.35, 5.36, 5.37 et 5.38 sont à considérer comme des premiers résultats. Les paramètres matériaux identifiés sont donnés dans les tableaux 5.17 et 5.18.

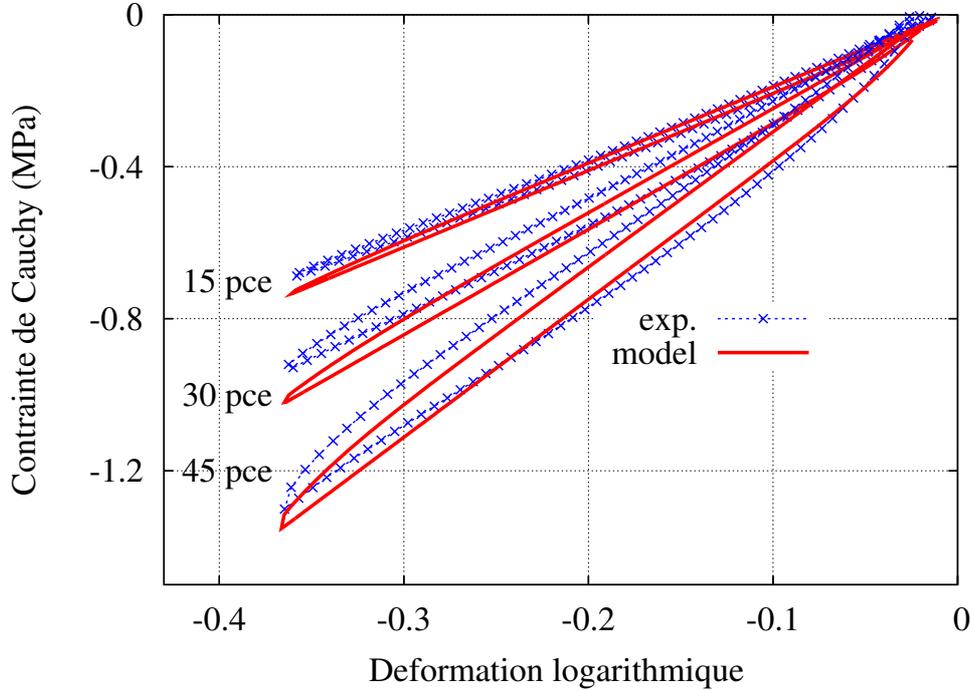


FIG. 5.35 – Comparaison modèle vs. expériences en compression uniaxiale sur le cycle stabilisé avec les matériaux NX.

TAB. 5.17 – Paramètres matériaux pour la loi de comportement viscoélastique de la gomme liée. G_c , G_{c1} et k_c en MPa et τ_{c1} en s.

G_c	k_c	G_{c1}	τ_{c1}
†	†	†	†

TAB. 5.18 – Paramètres matériau pour la loi de comportement le réseau percolant ; K_3 est donné en $\text{MPa}\cdot\text{s}^{1/n}$ et C_3 en MPa :

n_3	K_3	C_3	Γ_3
†	†	†	†

Les premiers résultats obtenus avec le modèle $(3\varphi)^2$ en quasi-statique sont encourageants et montrent des nettes améliorations vis-à-vis du modèle « 2+1-phases ». En effet, le modèle permet de mieux prendre en compte les faibles fractions volumiques comme le montrent les figures 5.35 et 5.37 sur les mélanges N15 et S15. De plus, il est possible de décrire les deux types de mélange NX et SX avec un même jeu de paramètres.

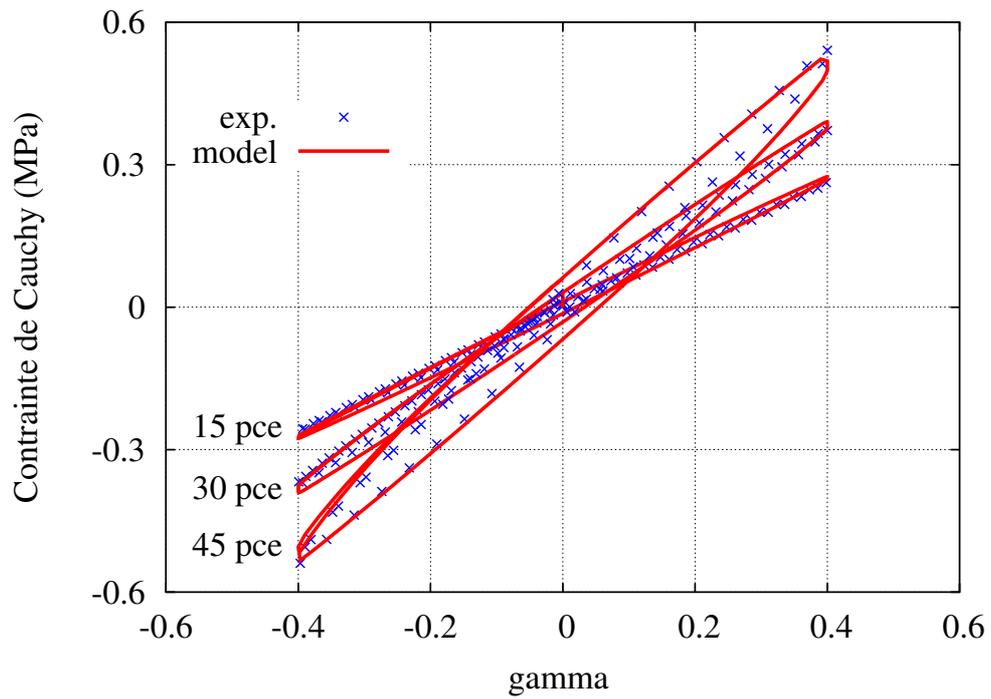


FIG. 5.36 – Comparaison modèle vs. expériences en cisaillement simple alterné sur le cycle stabilisé avec les matériaux NX.

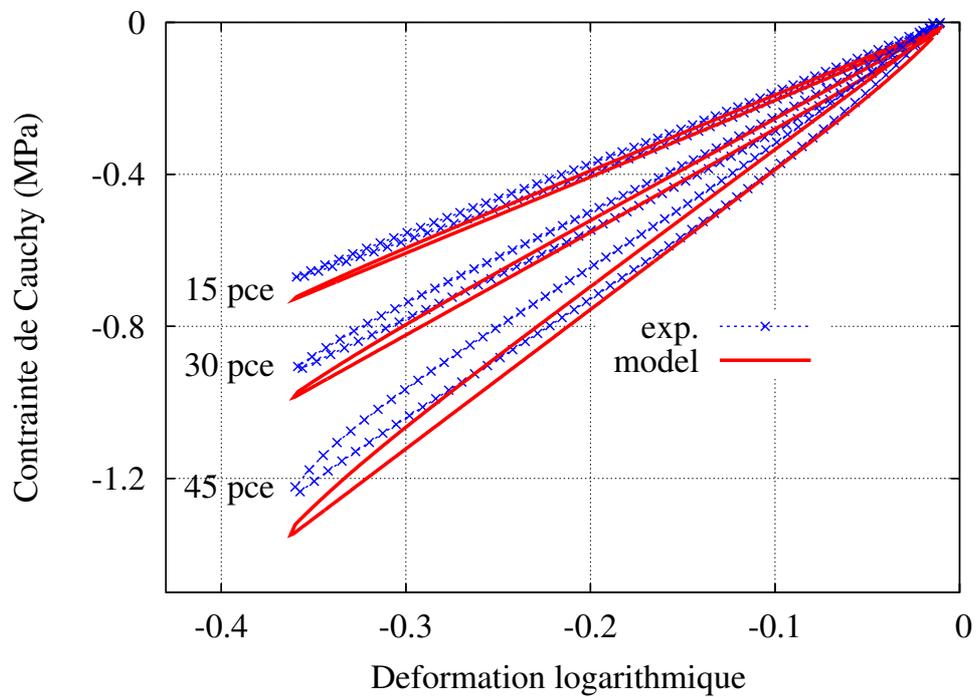


FIG. 5.37 – Comparaison modèle vs. expériences en compression uniaxiale sur le cycle stabilisé avec les matériaux SX.

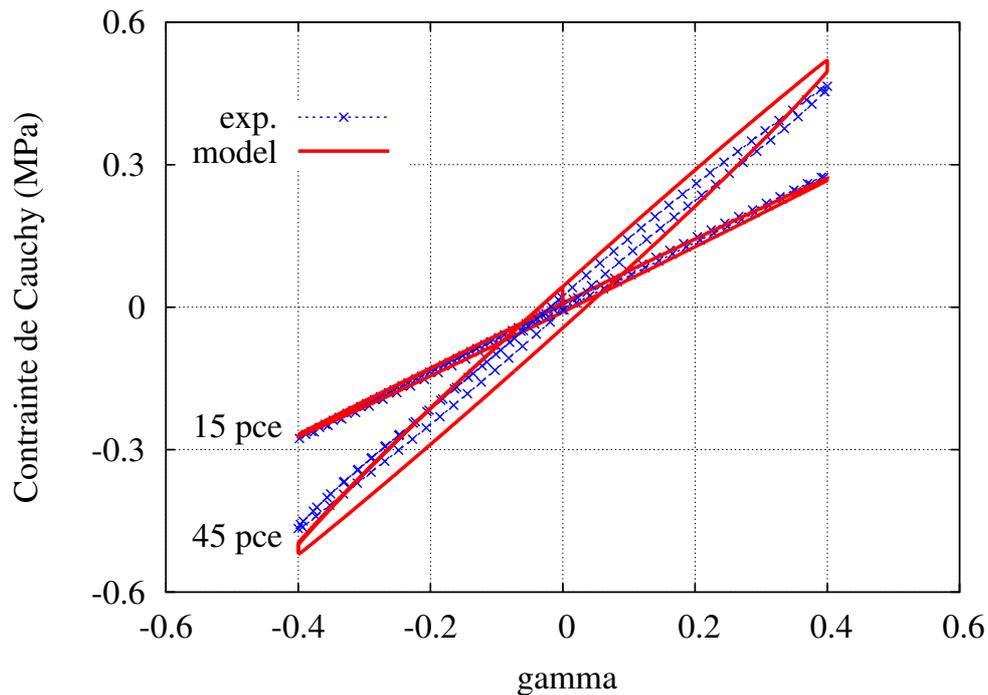


FIG. 5.38 – Comparaison modèle vs. expériences en cisaillement simple alterné sur le cycle stabilisé avec les matériaux SX.

5.5 Conclusions

La modélisation micromécanique du comportement des élastomères chargés a été abordée dans ce chapitre. Deux modèles ont été proposés permettant de rendre compte des effets induits par le noir de carbone mis en évidence par les résultats expérimentaux du chapitre 3.3.

Le premier modèle proposé « 2+1-phases » permet de décrire le comportement des matériaux de l'étude en élasticité linéaire et dans le domaine des déformations modérées avec une représentation simplifiée de la microstructure et un nombre limité de paramètres. Ce modèle est également sensible à la fréquence de sollicitation et rend partiellement compte le rôle de l'effet Payne. Cependant, le modèle ne permet pas de prendre en compte la surface spécifique du noir de carbone avec un unique jeu de coefficients. De plus, la variation de module de cisaillement G' observée aux faibles déformations en sollicitation dynamique n'est pas décrite. Il serait sans doute nécessaire d'introduire les essais dynamiques dans la base de données pour l'identification des paramètres. Dans le cas où l'effet Payne ne serait toujours pas correctement décrit, le modèle « 2+1-phases » devra prendre en compte une meilleure description de la microstructure.

Toutefois, les résultats obtenus avec ce premier modèle avec un nombre réduit de paramètres semblent satisfaisants pour une utilisation industrielle. Ce modèle est intégré dans le code EF Abaqus au travers d'une procédure UMAT et fait l'objet d'une validation industrielle dans la partie III.

Par ailleurs, l'étude menée sur le motif représentatif par calcul éléments finis a permis de

montrer qu'il était possible d'étendre le modèle autocohérent généralisé défini en élasticité linéaire au domaine des déformations modérées tout en conservant pour les règles de changement d'échelle des expressions validées en petites déformations.

Le modèle $(3\varphi)^2$ a été développé avec une description plus fine de la microstructure dans le but d'améliorer la description des élastomères chargés et avoir une meilleure compréhension du rôle de chacune des phases. Ce modèle s'appuie sur la séparabilité des échelles en utilisant deux motifs représentatifs imbriqués, l'un étant à l'échelle de l'agrégat ($0.1 \mu\text{m}$) et l'autre à celle du réseau percolant ($100 \mu\text{m}$). Les résultats obtenus en élasticité montrent des améliorations par rapport au modèle « 2+1-phases ». Une meilleure description du renforcement par les charges est obtenue sur les mélanges NX et SX avec un même jeu de paramètres. Les premiers résultats obtenus dans le domaine des déformations modérées sont également encourageants. En effet, le modèle décrit correctement les essais quasi-statiques sur les deux types de noir de carbone et permet de prendre en compte les faibles fractions volumiques avec un seul jeu de paramètres.

Toutefois, les conditions d'autocohérence n'ont pas pu être validées pour ces premiers résultats par manque de temps. Il serait intéressant de développer l'imbrication des motifs à l'aide des calculs EF pour garantir les conditions d'autocohérence. Une première étape pourrait être de considérer le comportement du MHE_{ag} purement élastique ce qui permettrait d'avoir une résolution analytique de ce motif et ainsi utiliser un seul motif à « 3+1-phases » pour le MHE macroscopique. Un autre point envisageable avec le modèle $(3\varphi)^2$, est la description de l'effet Payne. En effet, ce modèle a été développé en s'appuyant sur l'idée que l'effet Payne est induit par une déstructuration du réseau percolant [Krauss, 1984]. Cette variation du module de cisaillement pourrait être améliorée en rendant la fraction volumique de réseau percolant dépendante de la déformation, soit $f_3(\gamma)$ dans le cas unidimensionnel.

Conclusion

Cette seconde partie a été consacrée à la modélisation micromécanique du comportement des élastomères chargés. L'étude bibliographique a permis de présenter les méthodes d'homogénéisation dans le cadre d'une distribution isotrope des phases ayant un comportement isotrope. Les modèles micromécaniques utilisés dans cette étude ont été définis en élasticité linéaire ainsi que leur extension en non linéaire par une règle de changement d'échelle utilisant des variables d'accommodation.

La modélisation micromécanique du comportement des matériaux de l'étude a été ensuite abordée. Deux modèles ont été proposés pour répondre à deux objectifs différents.

Le premier modèle s'appuie sur une vision simplifiée de la microstructure des élastomères chargés. Le matériau composite est modélisé par un modèle autocohérent généralisé à « 2+1-phases » avec la gomme pure plongée dans la phase renforçante. L'intérêt de cette loi de comportement simplifiée est d'avoir un nombre limité de paramètres pour une utilisation dans un code industriel. Ce modèle a subi des évolutions au niveau de l'estimation de la fraction de phase renforçante et au niveau de la règle de changement d'échelle qui tient compte de la fraction volumique de renfort. Les résultats obtenus en élasticité linéaire et en déformations modérées ont montré que ces améliorations permettent une bonne description du comportement des matériaux de l'étude. Le modèle « 2+1-phases » est sensible à la fréquence de sollicitation mais surestime légèrement le module de conservation et de l'hystérésis. Il est à noter qu'il est nécessaire d'identifier un jeu de paramètres pour chaque type de noir car certains paramètres dépendent de la surface spécifique des charges. De plus, des difficultés sont observées pour simuler le comportement mécanique en dynamique. L'effet Payne n'est que partiellement décrit car ce modèle n'est pas assez sensible aux faibles déformations. Toutefois, le modèle « 2+1-phases » peut être retenu pour une validation industrielle dans la partie III au vu des résultats.

Le second modèle proposé, $(3\varphi)^2$, s'appuie sur une description fine de la microstructure en intégrant un nombre plus important de phases. La particularité de ce modèle est de traiter le problème à deux échelles différentes. La première échelle se situe au niveau de l'agrégat supposé être constitué de gomme occluse, de noir de carbone et de gomme liée. La seconde échelle est située au niveau du réseau percolant. Les résultats obtenus en élasticité linéaire montrent qu'il est possible d'améliorer la description de l'effet de renfort pour les mélanges NX et SX avec un seul jeu de paramètres. Les premières simulations obtenues sur les essais quasi-statiques sont encourageantes car les faibles fractions volumiques sont mieux décrites et un seul jeu de paramètres peut être utilisé pour les mélanges NX et SX. Cependant, le modèle $(3\varphi)^2$ n'intègre pas actuellement le contrôle des conditions d'autocohérence.

Troisième partie

APPLICATION INDUSTRIELLE

Chapitre 6

Validation sur une articulation élastique

6.1 Introduction

Cette partie est consacrée à la validation du modèle ACG_{1in2} sur une pièce complexe développée par le partenaire industriel. Ce modèle décrit correctement le comportement des élastomères chargés avec un nombre de paramètres limités. L'objectif principal de cette étude est d'intégrer la loi de comportement micromécanique dans le code EF utilisé par le partenaire industriel (Abaqus) et de vérifier que les temps de calcul permettent une utilisation industrielle.

Afin de valider cette étape, les ingénieurs de l'entreprise ont proposé d'étudier une articulation de train arrière déformable qui équipe les modèles Peugeot 307 (T5). Une description de la mise en forme et de la géométrie de cette pièce est présentée ainsi que les sollicitations qu'elle subit en service. Ces informations sont nécessaires pour définir les chargements et les conditions limites lors de la modélisation. Les pièces sont réalisées avec trois mélanges de l'étude pour confronter les prédictions du modèle aux résultats expérimentaux. Les mélanges retenus sont le N15, N45 et S45 pour mettre en évidence les capacités du modèle à décrire le comportement en fonction de la fraction volumique et de la nature de la charge. Les essais expérimentaux menés sur la pièce T5 sont réalisés en quasi-statique et en dynamique.

Par ailleurs, les résultats obtenus avec le modèle micromécanique sont confrontés à ceux obtenus avec une loi de comportement hyperélastique de type Ogden classiquement utilisée dans l'entreprise, afin de montrer les améliorations apportées par ce type de modèles lors du calcul de pièces complexes.

6.2 Description de l'articulation

6.2.1 Fonctions et géométrie de la pièce T5 sur le train arrière

L'articulation de traverse est utilisée sur le train arrière de la Peugeot 307 comme l'illustre la figure 6.1. Cette pièce complexe doit permettre au train arrière du véhicule de rester en contact avec la route lors d'une prise de virage et notamment d'assurer l'agrément de conduite. Les sollicitations que subit le train arrière dans ces conditions entraînent des mouvements axiaux et radiaux de cette pièce (figure 6.2). La géométrie de l'articulation doit offrir une bonne rigidité suivant Z (radial) et plus de souplesse suivant X (radial) ce qui est obtenu géométriquement

avec un volume d'élastomère plus important dans la direction Z que dans la direction X .

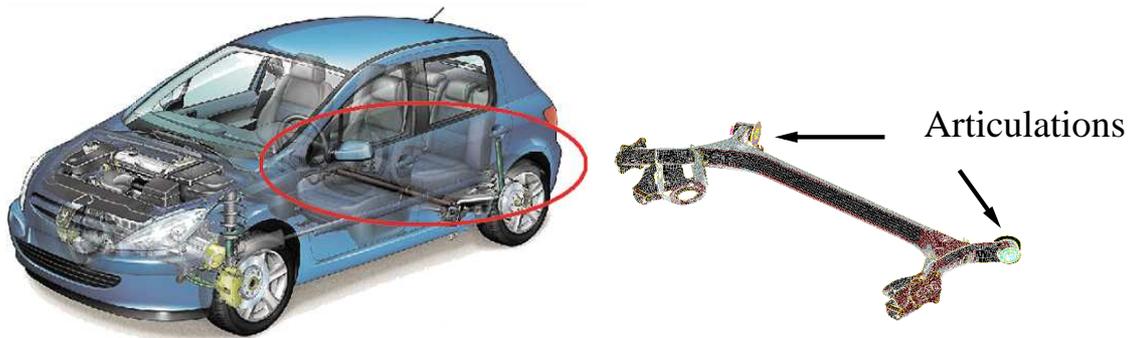


FIG. 6.1 – Emplacement de l'articulation de traverse sur le train arrière du véhicule Peugeot 307.

La pièce étudiée est composée d'une armature **A** en polyamide 6,6 (PA66), de mélange élastomère **B** et d'un noyau **C** en aluminium comme le montrent les figures 6.2(a) et (b). La hauteur de l'armature **A** est de 62 mm et les dimensions du diamètre externe et interne sont respectivement de 71 mm et de 69 mm. Le noyau **C** en aluminium a un diamètre de 37 mm.

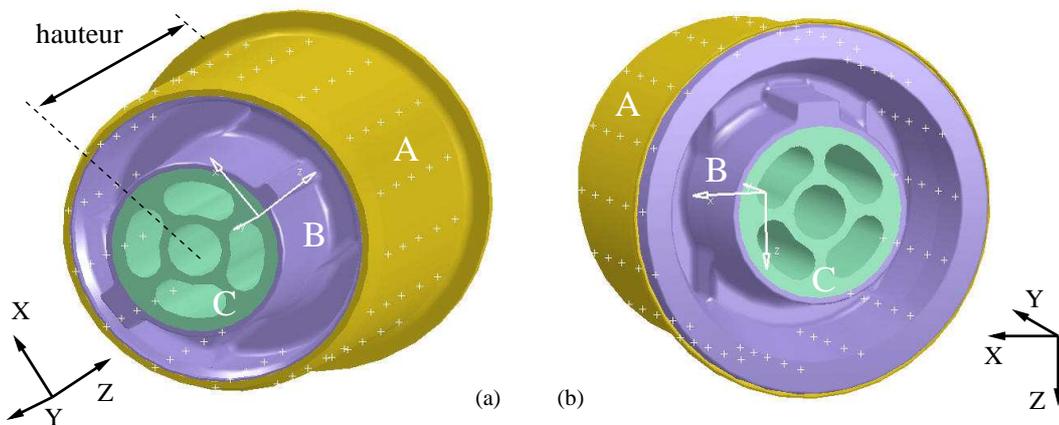


FIG. 6.2 – Articulation de train arrière T5 composée d'une armature PA66, d'élastomère et d'un noyau en aluminium.

Afin de définir le protocole expérimental, il est intéressant d'illustrer les différents chargements que peut subir l'articulation lorsque le véhicule entre dans un virage. L'arbre **C** de l'articulation est fixé au châssis et l'armature **A** au train arrière. Le mouvement du train roulant illustré sur les figures 6.3(a) et (b) a une composante axiale Y et radiale Z . L'articulation peut subir d'autres chargements ce qui oblige les ingénieurs de l'entreprise à mettre en place des campagnes d'essais adaptées.

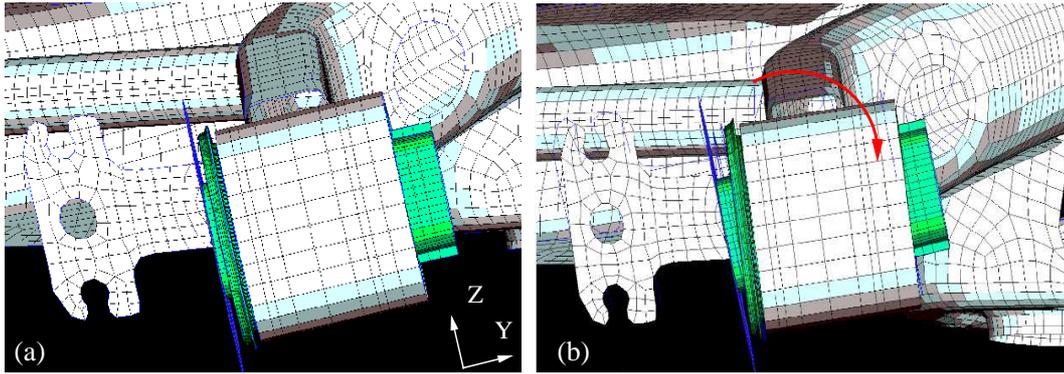


FIG. 6.3 – Sollicitation subie par l’articulation sur le train arrière avant (a) et après (b) une prise de virage du véhicule ; calcul EF réalisé par le service calcul de l’entreprise.

6.2.2 Mise en œuvre

La mise en œuvre de cette pièce d’articulation est réalisée en trois étapes. Tout d’abord, une fine couche d’adhésif est pulvérisée à l’intérieur de l’armature et sur le noyau en aluminium. Cette préparation est nécessaire pour s’assurer que l’élastomère adhère correctement aux pièces lors de l’étape d’injection et de vulcanisation. La figure 6.4(a) montre les différents composants de l’articulation avant la mise sous presse. Après avoir placé l’armature et le noyau dans le moule, l’élastomère chargé est injecté à environ 180°C avec une presse verticale. L’articulation subit un refroidissement lent jusqu’à la température ambiante lorsqu’elle sort du moule avec un $\Delta T = 160^{\circ}\text{C}$. Ce refroidissement entraîne un retrait thermique modifiant l’état de contrainte dans l’élastomère et dans l’armature. En effet, le coefficient de dilatation thermique de l’élastomère est 6 fois plus élevé que celui du PA66. Après refroidissement, la partie en élastomère est précontrainte en traction, ce qui diminue sensiblement la durée de vie de la pièce. Pour contrecarrer cet effet, une dernière opération est effectuée sur la pièce qui consiste à appliquer un effort mécanique radial sur l’armature afin de diminuer son diamètre externe à \dagger mm comme le montre la figure 6.4(b). En résumé, le diamètre extérieur initial de l’armature en PA66 est de $d_{ini} = \dagger$ mm, passant à un diamètre $d_{ref} = \dagger$ mm après refroidissement et enfin après l’application de l’effort mécanique à un diamètre final de $d_{fin} = \dagger$ mm.

6.3 Protocole expérimental et résultats

Les informations liées au cahier des charges ont permis de définir les chargements que doit subir la pièce T5 pour rendre compte des sollicitations complexes en service. Deux dispositifs illustrés sur les figures 6.5(a) et (b) peuvent être utilisés pour appliquer les chargements axiaux et radiaux. Dans le cas de la sollicitation axiale, l’armature est encastrée dans les mors et le noyau en aluminium est sollicité par le vérin de la machine d’essai. Dans le cas d’une sollicitation radiale, le noyau est fixé au mors et l’armature est sollicitée par le vérin. Les différents protocoles d’essais mis en place pour l’étude sont détaillés dans la suite.

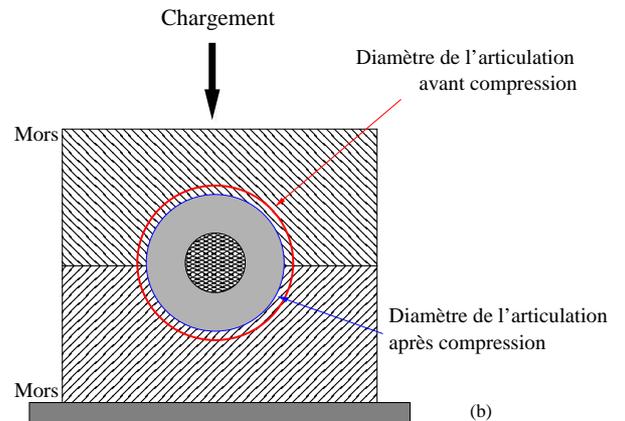
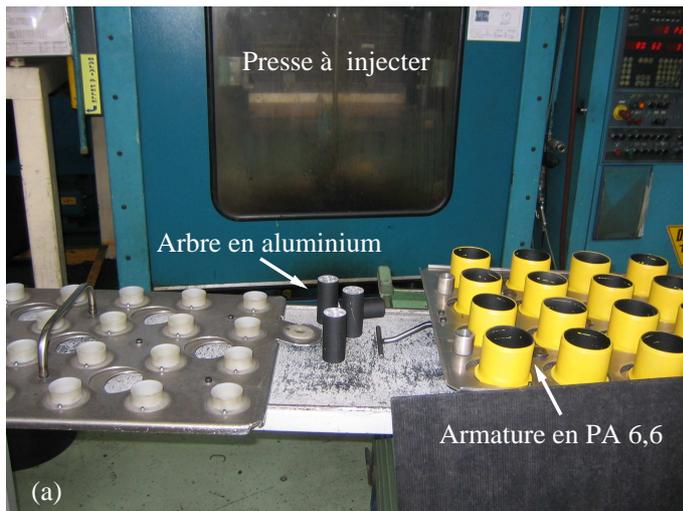


FIG. 6.4 – (a) Eléments constituant l'articulation T5 avant la mise en place dans le moule pour l'injection vertical ; (b) dispositif de compression radiale de la pièce après le refroidissement.

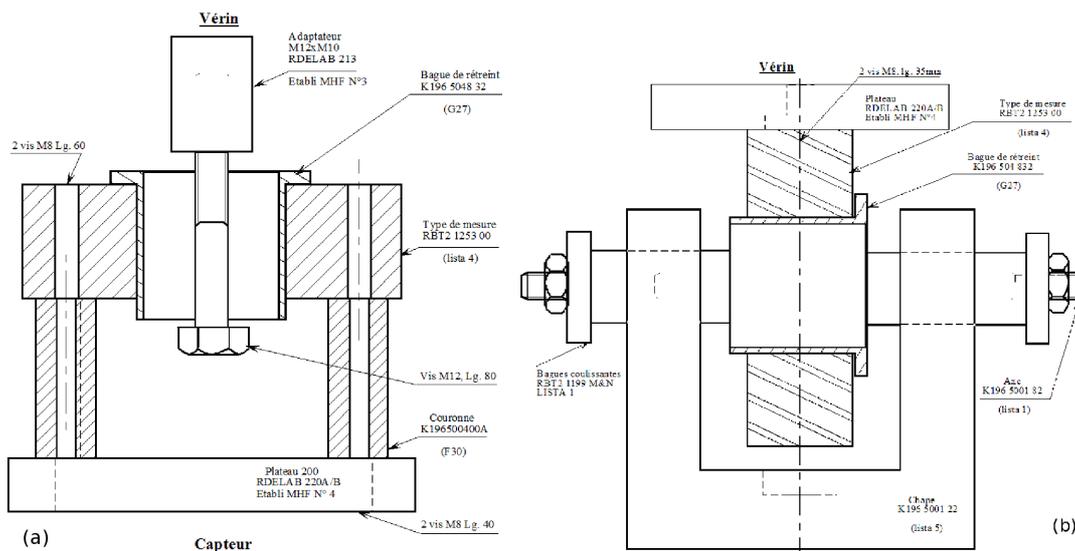


FIG. 6.5 – Dispositifs d'essais expérimentaux avec chargement axial Y (a) et radial X-Z (b) sur l'articulation T5.

6.3.1 Essais quasi-statiques et dynamiques

Afin de limiter l'étude, car les résultats expérimentaux sont arrivés sur la toute fin de ce travail, on s'intéresse uniquement au chargement radial dans la direction X. Afin de s'assurer de la reproductibilité de l'essai, trois pièces sont testées. La consigne imposée contrôle le déplacement de la traverse et la force résultante est mesurée. Le chargement radial est appliqué en imposant dans un premier temps cinq cycles de charge-décharge entre 0 et 2.5 mm suivi d'une période de relaxation, et enfin cinq cycles de charge-décharge entre -2.5 et 2.5 mm. Le déplacement en fonction du temps est donné sur la figure 6.6(a). La vitesse de sollicitation est de 10 mm.min^{-1} .

Dans le cas des essais dynamiques, le protocole expérimental s'inspire des essais spécifiques

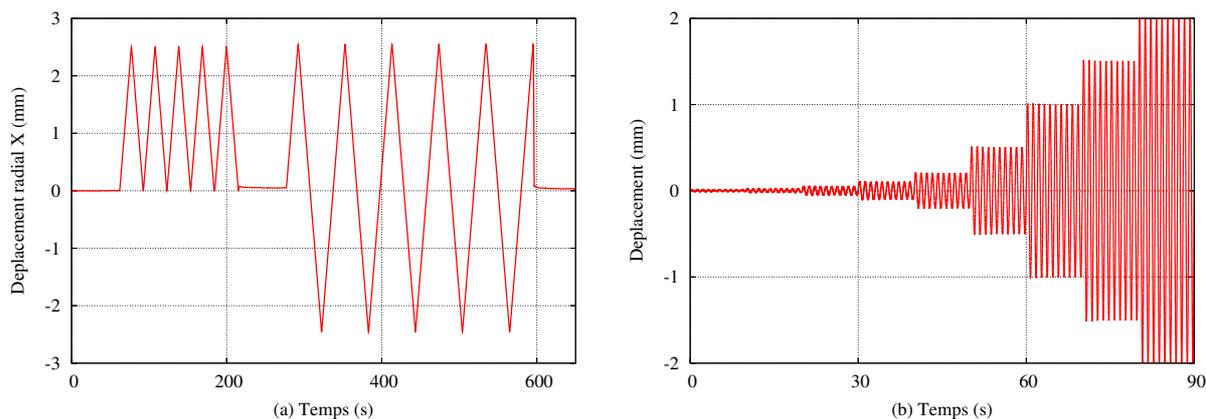


FIG. 6.6 – (a) Cycles de charge-décharge puis charge et inversion de charge appliqués sur l'articulation T5 en quasi-statique ; (b) déplacement en fonction du temps en sollicitation dynamique à 1Hz.

réalisés pour caractériser l'effet Payne exposé dans le chapitre 3.3. Les essais sont réalisés à trois fréquences 1 Hz, 20 Hz et 50 Hz avec 10 cycles de stabilisation pour chaque amplitude dans la direction radiale X. Le balayage est réalisé sur trois éprouvettes des petites vers les grandes amplitudes, avec 9 amplitudes variant de 0.01 à 2.00 mm. La figure 6.6(b) montre l'évolution du déplacement en fonction du temps à 1Hz. La consigne imposée contrôle également la traverse et la force résultante est mesurée.

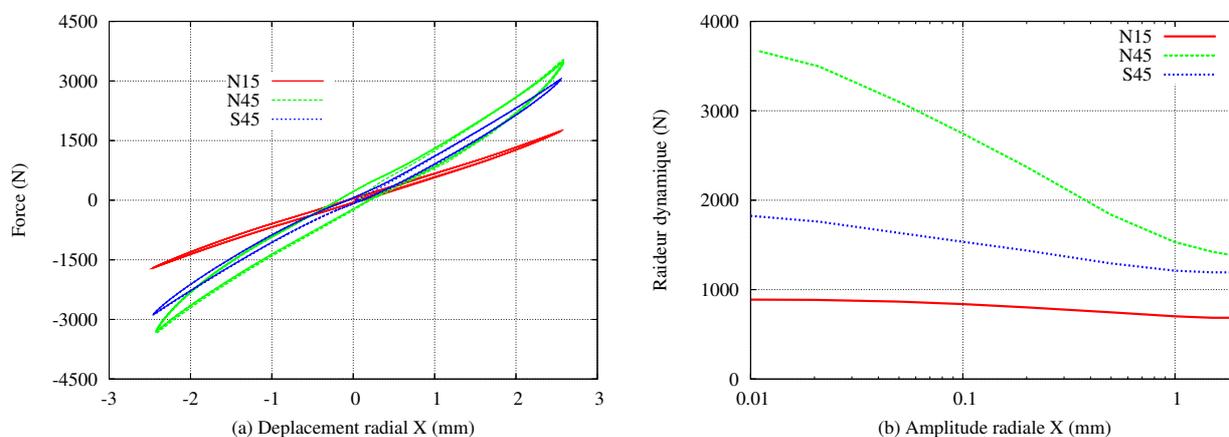


FIG. 6.7 – (a) Evolution force-déplacement en charge et inversion de charge ; (b) évolution de la raideur dynamique avec l'amplitude à 1Hz.

L'analyse des résultats montre que les essais sont reproductibles et que la stabilisation du matériau apparaît après deux cycles de charge-décharge aussi bien en quasi-statique qu'en dynamique. L'augmentation de la raideur et de l'hystérésis avec la fraction volumique de charge apparaît sur les essais quasi-statique (figure 6.7(a)). L'effet Payne est plus marqué sur les pièces moulées avec le mélange N45 que celles moulées avec le S45 (figure 6.7(b)). Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux analysés dans le paragraphe 3.3.

6.4 Modélisation

6.4.1 Maillage éléments finis 3D

L'articulation a été maillée par le service calcul de l'entreprise à l'aide d'hexaèdres à interpolation linéaire (C3D8) pour l'armature et pour l'élastomère des éléments gérant l'incompressibilité du matériau (C3D8H). Le maillage illustré sur la figure 6.8 comporte 13283 nœuds et 9243 éléments. Le noyau en aluminium n'est pas modélisé car il est supposé indéformable. Les nœuds situés à l'interface entre l'élastomère et le tube ont des contraintes de couplage cinématique avec un nœud maître positionné au centre de gravité de la pièce et l'armature en PA66 est encastree (figure 6.8). Le chargement radial est appliqué au niveau du nœud maître.

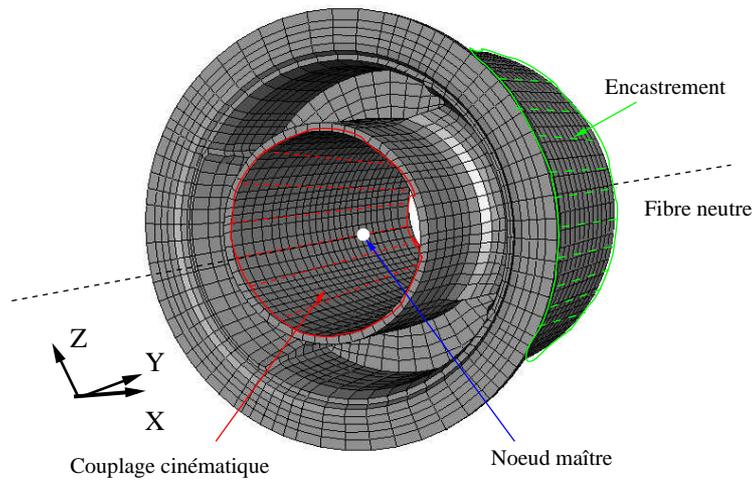


FIG. 6.8 – Maillage éléments finis 3D de l'articulation T5.

6.4.2 Loi de comportement hyperélastique

La loi de comportement hyperélastique de Ogden est classiquement utilisée par le partenaire industriel pour décrire le comportement des élastomères chargés. Cette loi est confrontée aux résultats expérimentaux et au modèle micromécanique dans l'optique de montrer ses avantages et les limites. Actuellement, le service calcul de l'entreprise identifie les paramètres de la loi de comportement de Ogden sur la courbe de première charge. Cependant, afin d'être en accord avec l'identification des paramètres de la loi de comportement homogénéisée, les paramètres de Ogden sont identifiés sur les cycles stabilisés de charge-décharge en traction et compression uniaxiales pour N15, N45 et S45. La loi de comportement de Ogden est obtenue par dérivation de la densité volumique d'énergie de déformation. Dans le cas d'un matériau incompressible, on peut écrire :

$$W = \sum_{i=1}^2 \frac{2\mu_i}{\alpha_i^2} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad (6.1)$$

Dans le cas où le degré N est égal à deux et que le matériau est incompressible, il est nécessaire de déterminer quatre paramètres qui sont μ_1, α_1, μ_2 et α_2 . Dans le cas d'une sollicitation uniaxiale, on peut écrire :

$$\lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \quad (6.2)$$

On peut ainsi déterminer la contrainte de Cauchy σ en sollicitation uniaxiale :

$$\sigma = \lambda \left[\frac{2\mu_1}{\alpha_1} \left(\lambda^{\alpha_1-1} - \lambda^{-(\alpha_1/2)-1} \right) + \frac{2\mu_2}{\alpha_2} \left(\lambda^{\alpha_2-1} - \lambda^{-(\alpha_2/2)-1} \right) \right] \quad (6.3)$$

L'identification des paramètres matériau est réalisée à l'aide de SiDoLo pour chaque mélange sur les essais de traction et de compression (figure 6.9). Les paramètres matériau identifiés sont reportés dans le tableau 6.1 et sont utilisés lors des calculs EF. En analysant les coefficients, on constate qu'un modèle de Ogden de degré un pourrait être suffisant pour décrire le comportement des élastomères chargés pour des déformations modérées. En effet, le rapport $2\mu_2/\alpha_2$ est très inférieur au rapport $2\mu_1/\alpha_1$ sur l'ensemble des identifications, ce qui donne peu de poids au second terme dans l'équation 6.3.

TAB. 6.1 – Paramètres identifiés pour la loi de comportement de Ogden

Matériau	μ_1 (MPa)	α_1	μ_2 (MPa)	α_2
N15	†	†	†	†
N45	†	†	†	†
S45	†	†	†	†

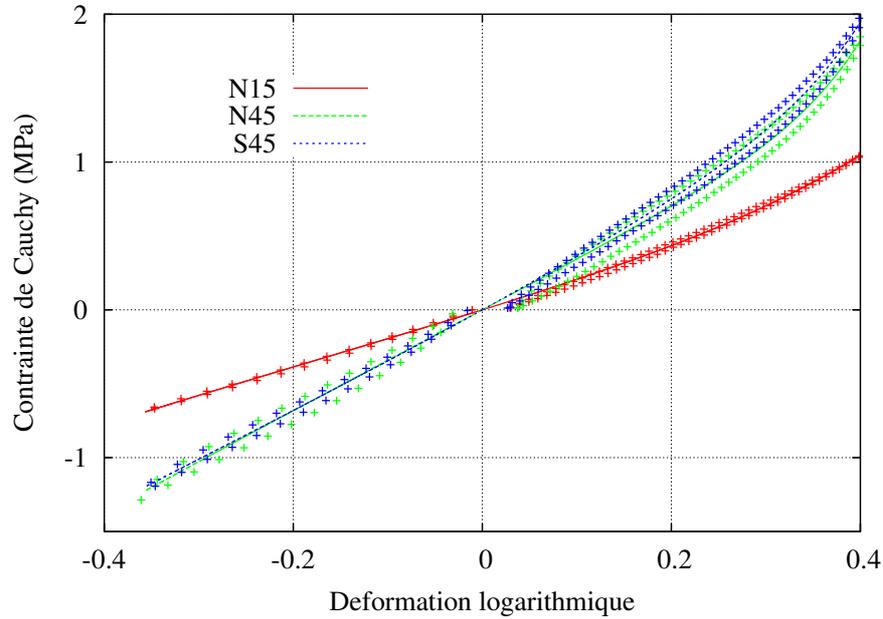


FIG. 6.9 – Comparaison modèle de Ogden / expérience en traction et compression uniaxiales pour les mélanges N15, N45 et S45.

6.5 Comparaisons expériences - calculs

Dans un premier temps, le refroidissement et la compression radiale ne sont pas modélisés. On s'intéresse uniquement au chargement radial X en simulant deux cycles de charge-décharge entre 0. et 2.5 mm pour tous les mélanges, puis deux cycles avec inversion de charge entre -2.5 et 2.5 mm uniquement pour N45 (figure 6.10)(a). Le modèle micromécanique étant sensible à la vitesse de sollicitation, le chargement expérimental est directement simulé dans le code EF. De plus, afin de mieux décrire l'influence de la nature de la charge, les deux jeux de paramètres utilisés pour le modèle « 2+1-phases » correspondent à ceux obtenus par identification dans le paragraphe 5.3.6.

Pour tester le modèle micromécanique sur une pièce soumise à des sollicitations dynamiques, un chargement dynamique à 1Hz est simulé. Le chargement est simplifié pour les besoins du calcul EF en appliquant uniquement deux cycles pour chaque amplitude comme le montre la figure 6.10(b).

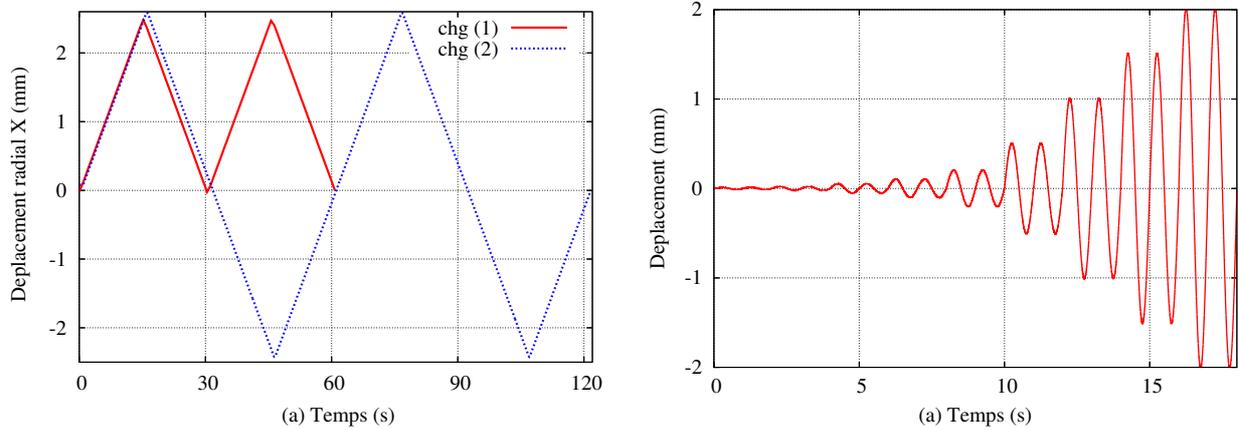


FIG. 6.10 – (a) Chargements expérimentaux radiaux imposés entre 0.0 et 2.5 mm (1), et -2.5 et 2.5 mm (2); (b) chargement expérimental dynamique à 1Hz.

6.5.1 Résultats quasi-statiques

La figure 6.11 montre l'effort obtenu au niveau du noyau en aluminium en fonction de son déplacement radial pour les mélanges N15 et N45. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux résultats EF calculés avec les deux modèles. Le modèle de Ogden surestime les résultats expérimentaux et ne décrit pas l'hystérésis lors de la décharge. Le modèle micromécanique surestime également la force pour ce mélange N15 ce qui est induit par le choix du motif représentatif (chapitre 5.2). Cependant, il décrit correctement l'hystérésis et se stabilise lors du deuxième cycle. Les résultats obtenus pour les deux autres mélanges N45 et S45, sont illustrés sur la figure 6.11 et 6.12. Le modèle de Ogden sous-estime la courbe de première charge sur le N45 mais le niveau d'effort atteint à 2.5 mm est correct. Pour le S45, ce modèle surestime la force dès la première montée en charge. En revanche, le modèle micromécanique décrit relativement bien la charge et sous-estime légèrement la décharge d'où un hystérésis plus faible en particulier pour le N45.

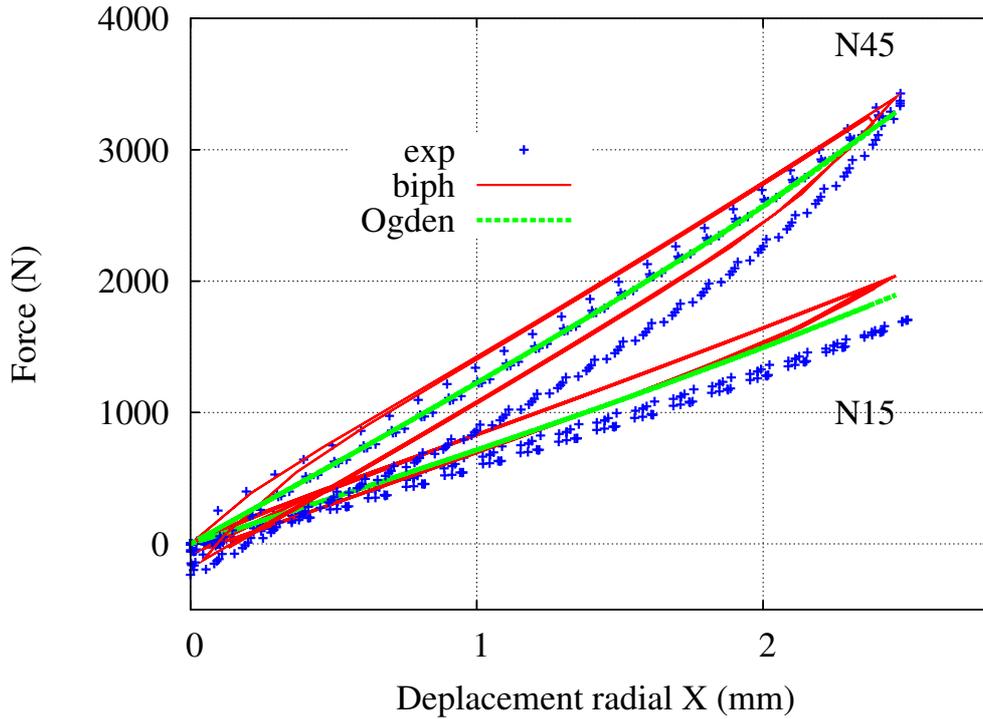


FIG. 6.11 – Comparaison modèle de Ogden / micromécanique / expérimental pour les mélanges N15 et N45.

Il paraît intéressant d'étudier les isovaleurs de déformations dans l'articulation T5. Les valeurs de déformations principales relevées dans la pièce (figures 6.13(a) et (b)) lorsqu'on atteint un déplacement du noyau de 2.5 mm, se situent entre $-0.43 < \varepsilon < 0.40$. La validation du modèle micromécanique a été réalisée sur une gamme de déformations voisines de celles relevées dans la pièce ce qui assure la validité des résultats EF. Certaines zones de la pièce sont fortement compressées comme le montre la coupe de la figure 6.13(a). D'autres zones sont étirées comme on le voit sur la figure 6.13(b) au niveau de la variation de la géométrie.

Les courbes force-déplacement illustrées sur la figure 6.14 montre les résultats expérimentaux et les résultats EF des deux modèles. Le modèle de Ogden donne des résultats satisfaisants en terme de niveau d'effort lors de la charge pour le second chargement. Le niveau d'effort ainsi que l'hystérésis est correctement décrit par le modèle « 2+1-phases ».

L'objectif étant d'utiliser le modèle développé pour des applications industrielles, il est nécessaire d'analyser les temps de calcul. Ceux obtenus avec le modèle micromécanique sont en moyenne quatre fois plus importants que ceux obtenus avec Ogden dans les mêmes conditions de chargement comme le montre le tableau 6.2. Cependant, le temps de calcul maximal observé avec le modèle « 2+1-phases » est de l'ordre de 1h30 avec un pas de temps imposé de 2.5 s pour un temps total de 125 s. De plus, les prédictions du modèle développé sont plus intéressantes qu'avec un modèle purement élastique qui ne décrit pas l'hystérésis. Par conséquent, une utilisation industrielle du modèle micromécanique est possible au vu des temps de calculs et de la description des résultats.

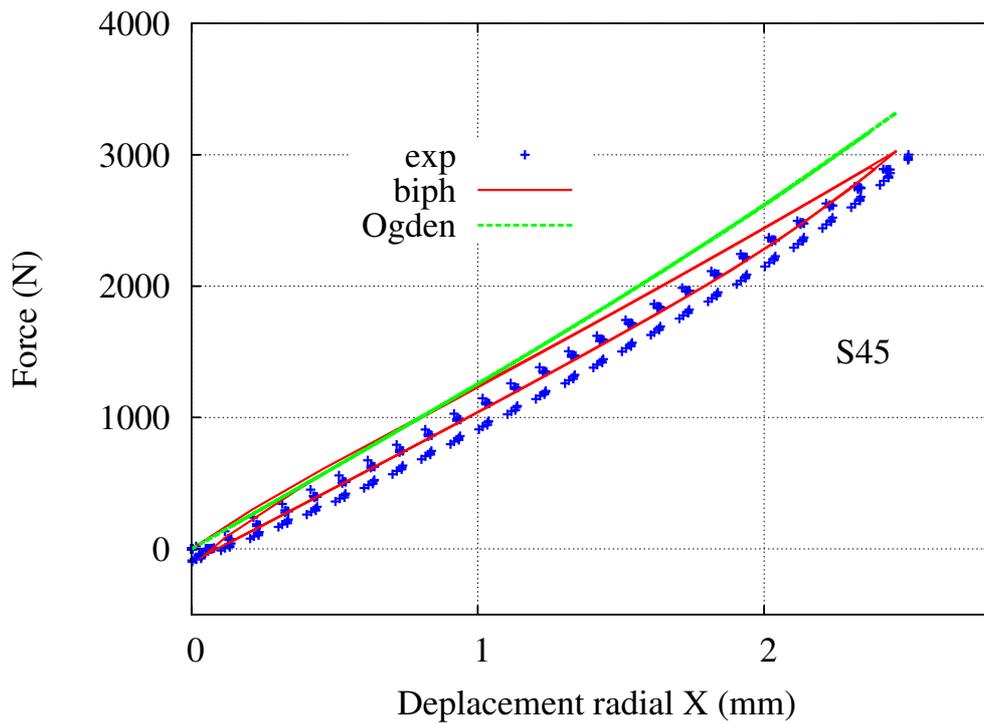


FIG. 6.12 – Comparaison modèle de Ogden / micromécanique / expérimental pour le mélange S45.

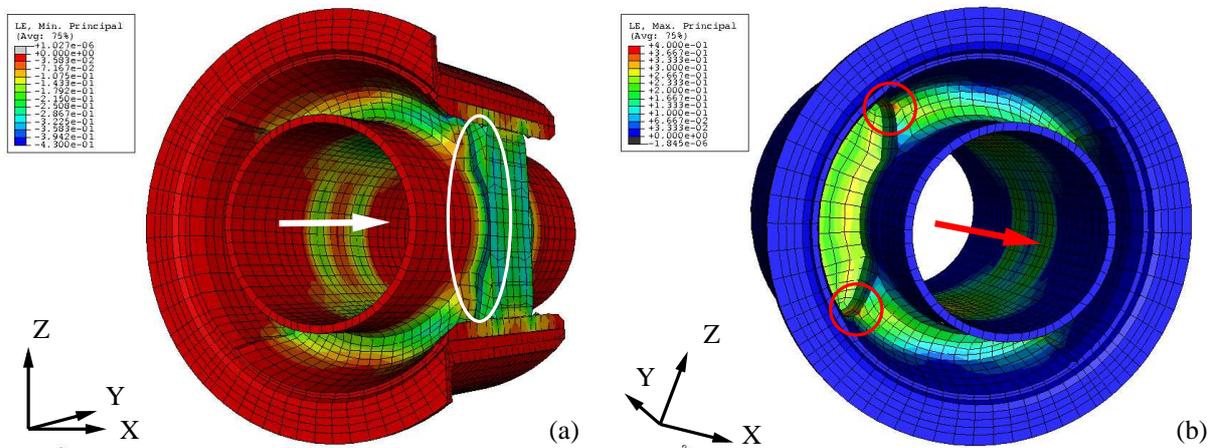


FIG. 6.13 – Isovaleurs des déformations logarithmiques minimales (a) et maximales (b) dans l'articulation T5.

6.5.2 Résultats dynamiques

Lorsque le véhicule est en mouvement, les effets de la route entraînent des sollicitations dynamiques à différentes fréquences dans le domaine 1 à 400 Hz. L'analyse des résultats peut être menée sur la force en fonction du déplacement ou sur la raideur en fonction de l'amplitude. Le calcul de la raideur est réalisé de la même manière que dans l'étude sur l'effet Payne, détaillée dans le paragraphe 3.3.6.

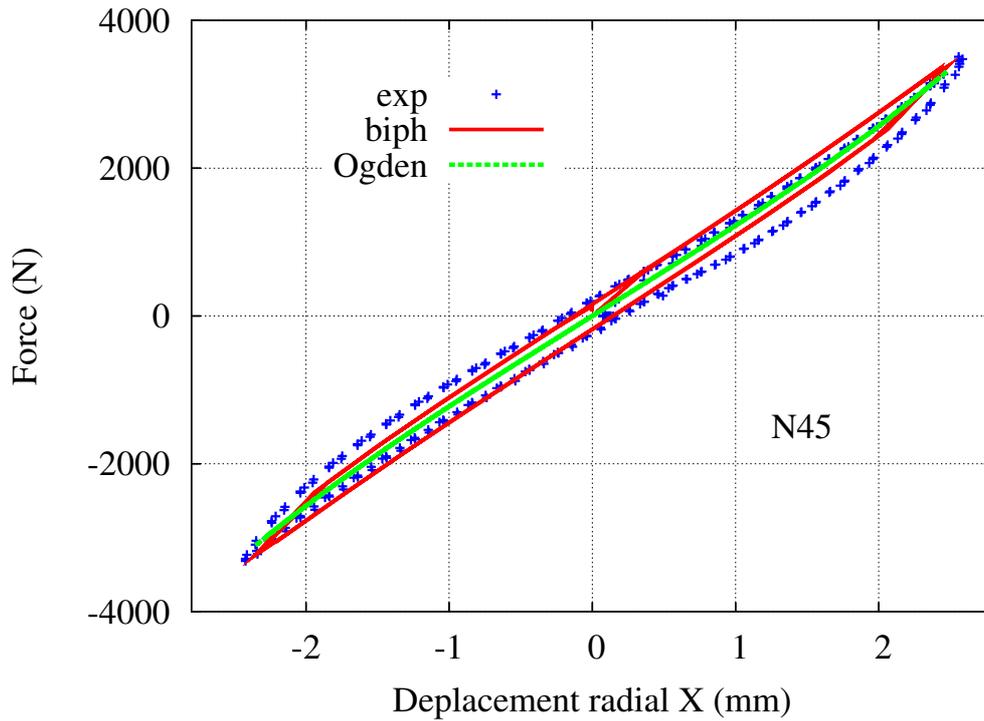


FIG. 6.14 – Comparaison modèle Ogden / micromécanique / expérimental sur le N45.

TAB. 6.2 – Temps de calcul obtenus avec le modèle micromécanique et de Ogden sur les deux chargements.

Chargement	Temps de calcul avec modèle micromécanique (s)	Temps de calcul avec modèle Ogden (s)	Ratio
0 à 2.5 mm	2877	855	3.4
-2.5 à 2.5 mm	5625	1237	4.5

Les mélanges fortement chargés comme le N45, sont très sensibles au chargement dynamique. En effet, la rigidification dynamique et l'effet Payne sont très marqués (cf. paragraphe 3.3.6). Par conséquent, le calcul EF est réalisé uniquement sur le N45 et les résultats numériques sont confrontés aux résultats expérimentaux. La figure 6.15 montre l'évolution de la force en fonction du déplacement radial à 1Hz obtenue expérimentalement et numériquement. Le modèle micromécanique donne des résultats intéressants en terme d'hystérésis et de niveaux d'effort lorsque les déplacements sont importants.

Cependant, pour observer les capacités du modèle à rendre compte du comportement pour de faibles amplitudes, l'analyse est menée sur l'évolution de la raideur en fonction de l'amplitude. La figure 6.16 montre les limites du modèle à décrire l'effet Payne. En effet, une variation de la raideur de 2310 N/mm est mesurée expérimentalement alors que la variation est de seulement 455 N/mm au niveau numérique. La raideur obtenue numériquement est indépendante de l'amplitude entre 0.01 et 0.2 mm ce qui est une des limites du modèle « 2+1-phases » évoquée

dans le paragraphe 5.3.7. Afin d'améliorer les prédictions du modèle en dynamique, il serait intéressant d'introduire dans la base de données expérimentale les essais dynamiques.

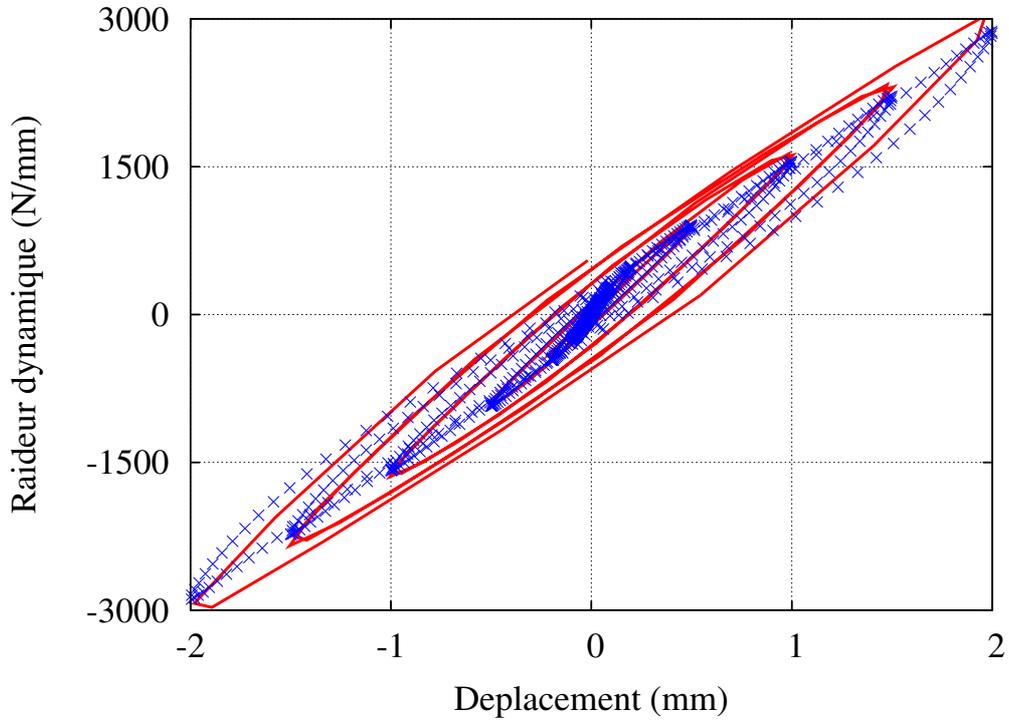


FIG. 6.15 – Comparaison modèle micromécanique / expérimental sur le N45.

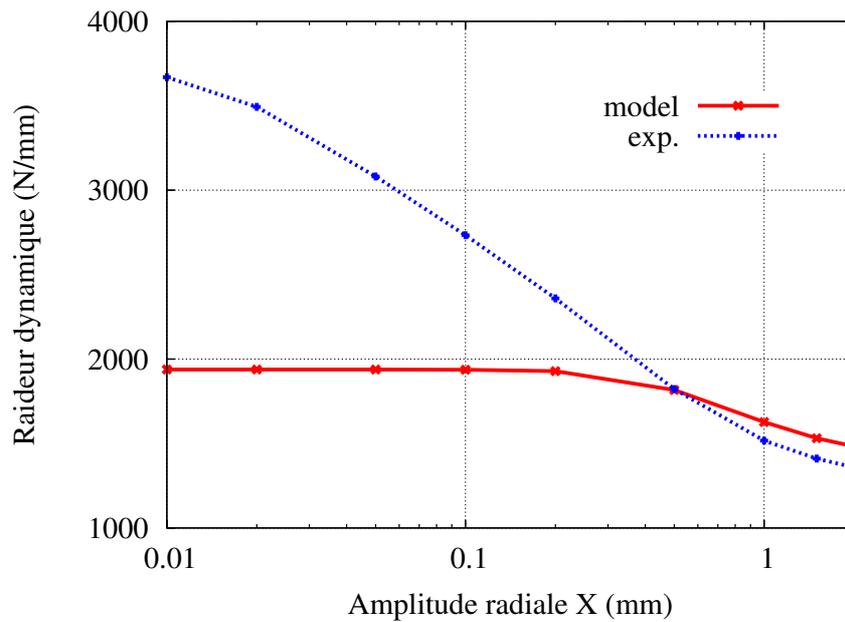


FIG. 6.16 – Evolution de la raideur dynamique en fonction de l'amplitude sur le mélange N45.

6.6 Conclusions

Cette approche sur une pièce technique développée par le partenaire industriel a permis de mettre en évidence les améliorations et les limites du modèle micromécanique. Le modèle « 2+1-phases » permet de décrire correctement les différents effets induits par le noir de carbone comme l'augmentation de la raideur, de l'hystérésis et de la déformation rémanente avec un nombre limité de paramètres. En effet, le modèle permet de décrire la décharge ce qui est un avantage par rapport aux modèles hyperélastiques. Un autre avantage du modèle est de pouvoir faire varier la fraction volumique de charges avec le même jeu de coefficients contrairement au modèle de Ogden. A ce stade de l'étude, il est nécessaire d'avoir un jeu de paramètres par type de charge ce qui paraît être un point à améliorer. Par ailleurs, les temps de calcul observés avec le modèle micromécanique sont 3 à 4 fois supérieurs à ceux obtenus avec un modèle hyperélastique mais ne dépasse pas 90 minutes pour les cas étudiés. Il est possible d'améliorer les temps de calcul car la procédure UMAT utilise la matrice de raideur élastique initiale du système, ce qui peut être optimisé.

En ce qui concerne les résultats simulés avec un chargement dynamique, le modèle permet de décrire correctement l'hystérésis obtenu pour des déplacements importants. La raideur numérique est relativement proche de la raideur mesurée expérimentalement lorsque la valeur d'amplitude est supérieure à 0.5 mm. Cependant, une des limites du modèle est de ne pas décrire l'évolution de la raideur lorsqu'on tend vers les faibles amplitudes.

Finalement, le modèle micromécanique paraît utilisable industriellement en proposant des résultats intéressants à la fois en quasi-statique et en dynamique dans un cadre bien défini avec un seul jeu de paramètres quelle que soit la fraction volumique du mélange.

Chapitre 7

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Cette étude a été consacrée à la caractérisation de la microstructure et du comportement mécanique pour permettre la modélisation micromécanique des élastomères chargés et ainsi réaliser des calculs sur pièces industrielles. Les principaux résultats obtenus dans les trois parties de ce document vont être résumés dans ce dernier chapitre ainsi que quelques pistes à approfondir qui permettront de compléter les résultats de ce travail.

7.1 Principaux résultats

La première partie a permis de comprendre l'influence du noir de carbone sur la microstructure et le comportement du caoutchouc naturel. De nombreuses études ont traité des élastomères chargés et proposent plusieurs théories pour expliquer le renforcement des polymères. L'effet de renfort serait lié aux interactions charges-matrice et dépend de la nature, de la structure et encore de l'activité chimique de la charge.

Les propriétés mécaniques des élastomères chargés connues dans la littérature telles que l'effet Payne, l'hystérésis, la déformation rémanente, ont été également mises en évidence expérimentalement sur les matériaux de l'étude. La fraction volumique et la nature du noir de carbone influent sur la microstructure. Les diamètres équivalents des agrégats présents dans les mélanges NX et SX ont pu être estimés à partir de l'analyse d'images MEB et il apparaît qu'ils sont quasi-indépendants de la fraction volumique de renfort. La détermination de la fraction volumique de gomme liée proposée par [Leblanc, 2002] s'est avérée peu probante. Cependant, les résultats ont montré que cette gomme liée augmente avec la fraction volumique et de la surface spécifique du noir de carbone, ce qui est en accord avec la littérature. Ensuite, l'étude rhéologique menée sur les élastomères chargés non vulcanisés a permis de mettre en évidence un seuil de percolation mécanique pour les différents mélanges. Un réseau percolant constitué d'agrégats et de gomme apparaît lorsque la distance entre les agrégats est inférieure à une distance critique. Le seuil de percolation pour les mélanges NX se situe aux alentours de 7% et pour les mélanges SX aux alentours de 13%.

La charge renforçante influe également sur le comportement mécanique des élastomères chargés. L'augmentation de la raideur, de l'hystérésis et de la déformation rémanente est observée avec la fraction volumique de noir de carbone et on constate des différences entre les mélanges NX et SX. Les résultats d'essais œdométriques ont montré que le module de compressibilité croît avec le taux de noir de carbone. Il apparaît également que le comportement mécanique

est purement élastique quelque soit la fraction volumique lors d'un essai œdométrique. De plus, la nature de la charge a également une influence sur la réponse dynamique. La variation de $\Delta G'$ est d'autant plus importante que la surface spécifique est élevée.

La seconde partie est consacrée aux modélisations micromécaniques des élastomères chargés. Les méthodes d'homogénéisation dans le cadre d'une distribution isotrope de phases isotropes ont été présentées dans la seconde étude bibliographique. Les modèles micromécaniques utilisés dans l'étude ont été définis en élasticité linéaire ainsi que l'extension en non linéaire de ces modèles avec la règle de changement d'échelle en β . Deux modèles ont ensuite été proposés afin de répondre aux objectifs de l'étude en s'appuyant sur la base de données expérimentales et les résultats obtenus sur la caractérisation de la microstructure.

Le premier modèle s'appuie sur une vision simplifiée de la microstructure des élastomères chargés permettant d'avoir un nombre limité de paramètres dans le but de l'utiliser au niveau industriel. Ce modèle nommé « 2+1-phases » est constitué d'une phase de gomme plongée dans une phase renforçante. Dans un premier temps, la fraction volumique de la phase renforçante est calculé à partir de la fraction volumique de noir de carbone et de la quantité de gomme liée à partir de la relation de J.-L. Leblanc qui estime cette fraction volumique à partir d'un lissage sur des mesures expérimentales obtenus avec un noir de carbone N330. Cette solution conduit certainement à une surestimation de la phase renforçante car tout le noir de carbone se retrouve dans le réseau percolant. De plus, on utilise un facteur de proportionnalité entre les surfaces spécifiques pour distinguer les deux types de noir de carbone. Un jeu de paramètres est identifié pour chaque type de charge pour décrire le comportement des élastomères chargés. Toutefois, les résultats obtenus en élasticité linéaire et en déformations modérées ont montré une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Des difficultés sont observées pour simuler le comportement mécanique en dynamique. L'effet Payne n'est que partiellement décrit car ce modèle n'est pas assez sensible pour représenter la rigidification aux faibles déformations.

Un second modèle qui intègre un nombre plus important de phases pour mieux décrire la microstructure, nommé $(3\varphi)^2$, est proposé. Cette loi de comportement a pour objectif de mieux comprendre l'influence de chaque phase sur le comportement des élastomères chargés pour permettre une meilleure de la description du renforcement et éventuellement améliorer le modèle ACG à « 2+1-phases » pour l'application industrielle. Le problème est traité à deux échelles différentes en appliquant successivement les méthodes d'homogénéisation. La première échelle se situe au niveau de l'agrégat ($0.1 \mu\text{m}$) et l'autre au niveau du réseau percolant ($100 \mu\text{m}$). Le modèle $(3\varphi)^2$ décrit mieux l'effet de renfort en élasticité linéaire que le modèle « 2+1-phases », notamment sur les faibles fractions volumiques et les premiers résultats sur les essais quasi-statiques semblent encourageants. On constate qu'avec ce modèle un seul jeu de paramètres permet de décrire le comportement des deux types de mélanges contrairement au modèle simplifié. Cependant, à ce stade de l'étude, le contrôle des conditions d'autocohérence n'est pas introduit ce qui oblige à analyser ces premiers résultats avec précaution.

La troisième et dernière partie est une étape de validation du modèle ACG à « 2+1-phases » pour l'application industrielle. Le comportement des élastomères chargés étant correctement décrit avec un nombre de paramètres limités, l'objectif a été de vérifier que la loi de comportement micromécanique s'intègre dans le code de calcul EF Abaqus et que les temps de calcul des analyses EF utilisant le modèle proposé restent compatibles avec les pratiques. La

validation est réalisée sur une articulation de train arrière déformable spécialement moulée avec certains mélanges de l'étude (N15, N45 et S45). La comparaison est réalisée entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques obtenus avec le modèle micromécanique et une loi de comportement de type Ogden.

Le modèle ACG proposé permet de décrire la charge et la décharge ce qui est un avantage par rapport aux modèles hyperélastiques. De plus, une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques est observée sur les essais quasi-statiques. Les écarts observés entre l'expérience et la simulation dans le cas des essais dynamiques dans le chapitre 5 apparaissent à nouveau sur l'application industrielle. Le modèle permet de décrire correctement l'hystérésis obtenu pour des déplacements importants et la raideur numérique est proche de la raideur expérimentale pour les amplitudes supérieures à 0.5 mm. Cependant, le modèle ACG ne permet pas de décrire l'évolution de la raideur lorsqu'on tend vers les faibles amplitudes. Enfin, les temps de calcul obtenus avec le modèle micromécanique sont 3 à 4 fois supérieurs à ceux obtenus avec un modèle hyperélastique mais ne dépasse pas 90 min pour les cas étudiés en 3D avec environ 9000 éléments, ce qui est acceptable industriellement.

7.2 Perspectives

Au terme de ces travaux de thèse, il semble intéressant de compléter certains résultats et d'explorer quelques pistes pour améliorer la modélisation du comportement des élastomères chargés.

Tout d'abord, la modélisation de l'effet Payne est un point important à améliorer pour une utilisation complète des deux modèles micromécaniques proposés. Une première étape serait d'ajouter les essais dynamiques dans la base de données actuelle et de ré-identifier les paramètres du modèle ACG à « 2+1-phases ». Dans le cas où ce modèle ne permet pas une description satisfaisante de l'effet Payne, il pourrait être envisagé de faire évoluer la fraction volumique de réseau percolant avec le niveau déformation. Cette idée sera à tester sur le modèle $(3\varphi)^2$ car il est plus aisé de faire évoluer les fractions volumiques dans ce cadre.

Concernant le modèle $(3\varphi)^2$, l'application des conditions d'autocohérence (CAC) sont à mettre en place en utilisant l'imbrication de deux motifs EF. Dans un premier temps, après avoir écrit la procédure UMAT, il semble intéressant de contrôler les conditions d'autocohérence avec un seul motif « 3+1-phases » qui représente le MHE mascroscopique en supposant que le MHE_{ag} est élastique. Cette étape permettrait d'avoir des premiers résultats sans avoir à gérer l'imbrication des motifs EF qui nécessite un développement plus important.

Ensuite, la simulation des essais de traction uniaxiale est un point à améliorer également. Les modèles micromécaniques développés sous-estiment les contraintes en traction et on pourrait obtenir une meilleure description du comportement des élastomères chargés en prenant en compte l'extension maximale des chaînes macromoléculaires de l'élastomère.

Enfin, du point de vue industriel, l'introduction de la déformation d'origine thermique dans les modèles micromécaniques est un élément à prendre en compte pour simuler certains procédés actuels d'obtention de pièces en élastomère. Il est également envisagé de réaliser d'autres validations sur des pièces industrielles.

Bibliographie

- [Alberola *et al.*, 2001] ALBEROLA, N. D., BENZARTI, K., BAS, C. et BOW, Y. (2001). Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polymer Composites*, 22:312–325.
- [Arruda *et al.*, 1995] ARRUDA, E. M., C., M., BOYCE et JAYACHANDRAN, R. (1995). Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers. *Mechanics of Materials*, 19:193–212.
- [Ausias *et al.*, 2007] AUSIAS, G., THUILLIER, S., OMNÈS, B., WIESSNER, S. et PILVIN, P. (2007). Micro-mechanical model of TPE made of polypropylene and rubber waste. *Polymer*, 48:3367–3376.
- [Ban *et al.*, 1974] BAN, L. L., HESS, W. M. et PAPAZIAN, L. A. (1974). New studies of carbon-rubber gel. *American Chemical Society and the Macromolecular Science Division of the Chemical Institute of Canada*, pages 858–894.
- [Bellander, 1998] BELLANDER, M. (1998). High pressure vulcanization, crosslinking of diene rubbers without vulcanization agents. Departement of Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [Berriot *et al.*, 2002] BERRIOT, J., MONTES, H., LEQUEUX, F., LONG, D. et SOTTA, P. (2002). Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules*, 35:9756–9762.
- [Berriot *et al.*, 2003] BERRIOT, J., MONTES, H., LEQUEUX, F., LONG, D. et SOTTA, P. (2003). Gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *Europhysics Letters*, 64:50–56.
- [Besson *et al.*, 2001] BESSON, J., CAILLETAUD, G., CHABOCHE, J.-L. et FOREST, S. (2001). *Mécanique non linéaire des matériaux*. Hermes édition.
- [Böhm, 2006] BÖHM, H. (2006). *A short introduction to basic aspects of continuum micromechanics*. Cdl-fmd report édition. 1-138.
- [Bokobza, 2004] BOKOBZA, L. (2004). The reinforcement of elastomeric networks by fillers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289:607–621.
- [Bonnard *et al.*, 2004] BONNARD, N., BRONDEAU, N., LAFON, D., PROTOIS, J. et O.SCHNEIDER (2004). Fiche technique du toluene. INRS , FT 74, pp. 1-8.
- [Bornert *et al.*, 1996] BORNERT, M., STOLZ, C. et ZAOUI, A. (1996). Morphologically representative pattern-based bounding in elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44:307–331.
- [Bornert *et al.*, 2001] BORNERT, M., T.BRETHEAU et GILORMINI, P. (2001). *Homogénéisation en Mécanique des Matériaux 1, Mécanique et Ingénierie des Matériaux*. Hermes-science édition. pp.15-56.

- [Bouchereau, 1997] BOUCHEREAU, M. (1997). *Formulation des élastomères, Génie Mécanique des caoutchoucs*. Apollor édition.
- [Budiansky, 1965] BUDIANSKY, B. (1965). On the elastic moduli of some heterogeneous materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13:223–227.
- [Burr et Monnerie, 2000] BURR, A. et MONNERIE, L. (2000). On the stress, strain and energy density repartitions in particle-reinforced elastomer networks. *Polymer*, 41:5909–5919.
- [Caillaud et Pilvin, 1994] CAILLETAUD, G. et PILVIN, P. (1994). Identification and inverse problems related to material behaviour. *International Seminar on Inverse Problems*, pages 79–86.
- [Chabert *et al.*, 2004] CHABERT, E., BORNERT, M. et ZAOUÏ, A. (2004). Nonlinear affine extension of the three-phase sphere model. *XXI ICTAM, Warsaw, Poland*, 48.
- [Chazeau *et al.*, 2000] CHAZEAU, L., BROWN, J., YANYO, L. et STERNSTEIN, S. (2000). Modulus recovery kinetics and other insights into the payne effect for filled elastomers. *Polymer Composites*, 21:202–223.
- [Choi, 2004] CHOI, S.-S. (2004). Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene-butadiene rubber compounds with different types of carbon black. *Journal of Applied Polymer Science*, 93:1001–1006.
- [Christensen et Lo, 1979] CHRISTENSEN, R. et LO, K. (1979). Solution for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 27:315–330.
- [Clarke et Freakley, 1994] CLARKE, J. et FREAKLEY, P. (1994). Reduction in viscosity of an SBR compound by mastication and dis-agglomeration during mixing. *Rubber Chemistry and Technology*, 67:700–715.
- [Clarke *et al.*, 2000] CLARKE, S., ELIAS, F. et TARENTJEV, E. (2000). Ageing of natural rubber under stress. *European Physical Journal*, 2:335–341.
- [Curchod, 1984] CURCHOD, J. (1984). *Synthèse, propriétés et technologie des élastomères*. Institut national de formation et d’enseignement professionnel du caoutchouc (IFOCA) édition. 7-12,63-76,197.
- [De et White, 2001] DE, S. et WHITE, J. (2001). *Rubber Technologist’s Handbook*. Rapra technology limited édition.
- [Doghri et Friebel, 2005] DOGHRI, I. et FRIEBEL, C. (2005). Effective elasto-plastic properties of inclusion-reinforced composites. study of shape, orientation and cyclic response. *Mechanics of Materials*, 37:45–68.
- [Donnet, 2003] DONNET, J. (2003). Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composites Science and Technology*, 63:1085–1088.
- [Dorfmann et Ogden, 2003] DORFMANN, A. et OGDEN, R. (2003). A constitutive model for the mullins effect with permanent set in particle-reinforced rubber. *International Journal of Solids and Structures*, 41:1855–1878.
- [Ehrenstein et Montagne, 2000] EHRENSTEIN, G. et MONTAGNE, F. (2000). *Matériaux polymères, structure, propriétés et applications*. Hermes science édition. 72-203.
- [Einstein, 1906] EINSTEIN, A. (1906). A new determination of the molecular dimensions. *Annalen der Physik*, 19:289–306.

- [Eshelby, 1957] ESHELBY, J.-D. (1957). The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London*, 313, II:376–396.
- [Feaugas *et al.*, 1997] FEAGAS, X., PILVIN, P. et CLAVEL, M. (1997). Cyclic deformation behaviour of an α/β titanium alloy-II. internal stresses and micromechanic modelling. *Acta Materialia*, 45:2703–2714.
- [Flandin *et al.*, 2000a] FLANDIN, L., CHANG, A., NAZARENKO, S., HILTNER, A. et BAER, E. (2000a). Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 76:894–905.
- [Flandin *et al.*, 2000b] FLANDIN, L., HILTNER, A. et BAER, E. (2000b). Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer. *Polymer*, 42:827–838.
- [Flory, 1944] FLORY, P. J. (1944). Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber. *Chemical Reviews*, 35:51–75.
- [Flory, 1979] FLORY, P. J. (1979). Molecular theory of rubber elasticity. *Polymer*, 20:1317–1320.
- [Forest, 2006] FOREST, S. (2006). *Milieux continus généralisés et matériaux hétérogènes*. Mines paris - les presses édition.
- [Forest et Pilvin, 1995] FOREST, S. et PILVIN, P. (1995). Modelling the cyclic behaviour of two-phase single crystal nickel-base superalloys. In *IUTAM Symposium*, pages 51–58, Sèvres (France).
- [Forest et Pilvin, 1999] FOREST, S. et PILVIN, P. (1999). Modelling finite deformation of polycrystals using objective frames. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 79:199–202.
- [Fröhlich *et al.*, 2004] FRÖHLICH, J., NIEDERMEIER, W. et LUGINSLAND, H.-D. (2004). The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites, Part A*, pages 1–12.
- [Fukahori, 2005] FUKAHORI, Y. (2005). New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 95:60–67.
- [Gallée *et al.*, 2007] GALLÉE, S., MANACH, P. et THUILLIER, S. (2007). Mechanical behavior of a metastable austenitic stainless steel under simple and complex loading paths. *Materials Science and Engineering : A*, 466:47–55.
- [Gauthier *et al.*, 2003] GAUTHIER, C., REYNAUD, E., VASSOILLE, R. et LADOUCE-STELANDRE, L. (2003). Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer*, 45:2761–2771.
- [Govindjee et Simo, 1992] GOVINDJEE, S. et SIMO, J. (1992). Transition from micro-mechanics to computationally efficient phenomenology : Carbon black filled rubbers incorporating Mullins effect. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 40:213–233.
- [Guth, 1945] GUTH, E. (1945). Theory of filler reinforcement. *Journal of Applied Physics*, 16:20–25.
- [Guth et Gold, 1938] GUTH, E. et GOLD, O. (1938). On the hydrodynamical theory of the viscosity suspension. *Physical Review*, 53:322.
- [Hashin, 1965] HASHIN, Z. (1965). On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13:119–134.

- [Hashin et Shtrikman, 1962] HASHIN, Z. et SHTRIKMAN, S. (1962). A variational approach to the theory of the elastic behavior of polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 10:343–352.
- [Henrich *et al.*, 2002] HENRICH, G., KLUPPEL, M. et VILGIS, T. (2002). Reinforcement of elastomers. *Solide State & Materials Science*, 6:195–203.
- [Hervé et Zaoui, 1993] HERVÉ, E. et ZAOUI, A. (1993). n-layered inclusion-based micromechanical modelling. *International journal of engineering science*, 31:1–10.
- [Hill, 1965a] HILL, R. (1965a). Continuum micromechanics of elastoplastic polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13:89–101.
- [Hill, 1965b] HILL, R. (1965b). A self-consistent mechanics of composites materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13:213–222.
- [Holownia, 1974] HOLOWNIA, B. (1974). Effect of carbon black on the elastic constants of elastomers. *Departement of Mechanical Engineering, Loughborough University*, pages 157–160.
- [Hwang et Wei, 2004] HWANG, W.-G. et WEI, K.-H. (2004). Mechanical, thermal, and barrier properties of nbr/organosilicate nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 44:2117–2124.
- [Kim et Jeong, 2004] KIM, J.-H. et JEONG, H.-Y. (2004). A study on the material properties and fatigue life of natural rubber with different carbon blacks. *International Journal Of Fatigue*, 27:263–272.
- [Kohls et Beaucage, 2002] KOHLS, D. J. et BEAUCAGE, G. (2002). Rational design of reinforced rubber. *Solid State and Materials Science*, 6:183–194.
- [Kovuttikulrangsie et Sakdapipanich, 2004] KOVUTTIKULRANGSIE, S. et SAKDAPIPANICH, J. T. (2004). The molecular weight (MW) and molecular weight distribution (MWD) of nr from different age and clone hevea trees. *Songklanakarinn J. Sci. Technol.*, 27:337–342.
- [Krauss, 1984] KRAUSS, G. (1984). Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers. *J. of App. Polymer science*, 39:75–92.
- [K.Ravichandran et N.Natchimuthu, 2005] K.RAVICHANDRAN et N.NATCHIMUTHU (2005). Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles. *Polymer International*, 54:553–559.
- [Kröner, 1961] KRÖNER, E. (1961). Zur plastischen verformung des vielkristalls. *Acta Metall.*, 9:155–161.
- [Kröner, 1977] KRÖNER, E. (1977). Bounds for effective moduli of disordered materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 25:137–155.
- [Kruse, 2002] KRUSE, J. (2002). *Rubber Microscopy*.
- [Ladevèze, 1980] LADEVÈZE, P. (1980). Sur la théorie de la plasticité en grandes déformations. *Rapport interne LMT*, 9.
- [Laraba-Abbes, 1998] LARABA-ABBES, F. (1998). *Etude des comportements hyperélastiques et viscohyperélastique de deux élastomères de type NR et PDMS par extensométrie optique bidimensionnelle*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris.
- [Leblanc, 2000] LEBLANC, J.-L. (2000). Elastomer-filler interactions and the rheology of filled rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 78:1141–1150.

- [Leblanc, 2002] LEBLANC, J.-L. (2002). Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, 27:627–687.
- [Leblanc et Stragliati, 1997] LEBLANC, J.-L. et STRAGLIATI, B. (1997). An extraction kinetics method to study the morphology of carbon black filled rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 63:959–970.
- [Madre, 2006] MADRE, J.-F. (1998-2006). logiciel mesurim : travail sur document graphique. <http://www.ac-amiens.fr/pedagogie/svt/info/logiciels/Mesurim2/Index.htm>.
- [Maier et Göritz, 1996] MAIER, P. et GÖRITZ, D. (1996). Molecular interpretation of the Payne effect. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoff*, 49:18–21.
- [Marcadon, 2005] MARCADON, V. (2005). *Effet de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique.
- [Marcadon et al., 2007] MARCADON, V., HERVÉ, E. et ZAOUI, A. (2007). Micromechanical modeling of packing and size effects in particulate composites. *International Journal of Solids and Structures*, 22.
- [Marceau, 2003] MARCEAU, S. (2003). *Architecture multi-échelle et propriétés mécaniques de nanocomposites*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [Marchal, 2006] MARCHAL, J. (2006). *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes*. Thèse de doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique d'Orsay, Ecole Doctorale.
- [Masson et al., 2000] MASSON, R., BORNERT, M., SUQUET, P. et ZAOUI, A. (2000). An affine formulation for the prediction of the effective properties of nonlinear composites and polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48:1203–1227.
- [Medalia, 1970] MEDALIA, A. (1970). Morphology of aggregates : VI. effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy ; application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber. *Journal of Colloidal Interface Science*, 32:p. 115.
- [Miehe et Keck, 2000] MIEHE, C. et KECK, J. (2000). Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. experiments, modelling and algorithmic implementation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48:323–365.
- [Mooney, 1940] MOONEY, M. (1940). A theory of large elastic deformation. *Journal of Applied Physics*, 11:582–592.
- [Moreau, 2000] MOREAU, C. (2000). *Etude expérimentale et numérique de l'hyperélasticité avec prise en compte de la compressibilité*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne-Sud.
- [Mori et Tanaka, 1973] MORI, T. et TANAKA, K. (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall.*, 21:571–574.
- [M.S.Sobhy et al., 2003] M.S.SOBHY, EL-NASHAR, D. et MAZIAD, N. (2003). Cure characteristics and physicomechanical properties of calcium carbonate reinforcement rubber composites. *Egyptian Journal of Solids*, 26:241–257.
- [Mullins, 1947] MULLINS, L. (1947). Effect of stretching on the properties of rubber. *Journal of Rubber Research*, 16:275–289.
- [Mullins, 1969] MULLINS, L. (1969). Softening of rubber by deformation. *Rubber Chemistry and Technology Journal*, 42:339–362.
- [Mélé, 2004] MÉLÉ, P. (2004). Relations entre l'architecture et le comportement mécanique de systèmes hétérogènes à matrice polymère. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches - LMOPS UMR 5041 Université de Savoie - CNRS.

- [Mélé *et al.*, 2005] MÉLÉ, P., MARCEAU, S., BROWN, D. et D.ALBÉROLA, N. (2005). Conséquences de l'agrégation et de la percolation de charges sur le comportement viscoélastique de nanocomposites. *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences Mécanique*, 333:155–161.
- [Mélé *et al.*, 2002] MÉLÉ, P., MARCEAU, S., BROWN, D., de PUYDT, Y. et ALBÉROLA, N. (2002). Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber. *Polymer*, 43:5577–5586.
- [Ogden, 1972] OGDEN, R. (1972). Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubber like solids. *Proceeding of the Society of London*, 326:565–584.
- [Omnès, 2004] OMNÈS, B. (2004). Modélisation micromécanique du comportement d'élastomères chargés. Université de Bretagne-Sud, Laboratoire Génie Mécanique et Matériaux.
- [Omnès *et al.*, 2005] OMNÈS, B., HENRI, T., THUILLIER, S. et PILVIN, P. (2005). Modeling of the mechanical behaviour of a filled elastomer with a self-consistent homogenization technique. *Constitutive Models for Rubber IV*, pages 197–202.
- [Payne, 1962] PAYNE, A. (1962). the dynamics properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates ii. *Journal of Applied Polymer Science*, 6:368–372.
- [Payne, 1965] PAYNE, A. (1965). Reinforcement of elastomers. *Interscience, chp. 3, Ed. G. Krauss*.
- [P.Boochathum et W.Prajudtake, 2001] P.BOOCHATHUM et W.PRAJUDTAKE (2001). Vulcanization of *cis*- and *trans*-polyisoprene and their blends : cure characteristics and crosslink distribution. *European Polymer Journal*, 54:553–559.
- [Pilvin, 1990] PILVIN, P. (1990). *Approches multi-échelles pour la prévision du comportement anélastique des métaux*. Thèse de doctorat, Université Paris VI.
- [Pilvin *et al.*, 1995] PILVIN, P., FEAUGAS, X. et CLAVEL, M. (1995). A micro-macro structural approach of the cyclic behaviour of two phase alloy. *in IUTAM symposium*.
- [Ramier, 2004] RAMIER, J. (2004). *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [Raos, 2003] RAOS, G. (2003). Application of the Christensen-Lo model to the reinforcement of elastomers by fractal fillers. *Macromolecular Theory and Simulations*, 12:17–23.
- [Ravier *et al.*, 2001] RAVIER, J., HOUZÉ, F., CAMONA, F., SCHNEEGANS, O. et SAADAOU, H. (2001). Mesostructure of polymer/carbon black composites observed by conductive probe atomic force microscopy. *Letters to the Editor / Carbon*, 39:287–324.
- [Reuss, 1929] REUSS, A. (1929). Berechnung der fließgrense von mischkristallen auf grund der plastizitatbedingung fur einkristalle. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik aus Mechanik*, 9:49–58.
- [Rivlin, 1948] RIVLIN, R. (1948). Some topics in finite elasticity i. fundamental concepts. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 240:459–490.
- [Smallwood, 1944] SMALLWOOD, H. (1944). Limiting law of the reinforcement of rubber. *Journal of Applied Physics*, 15:758–766.
- [Smith *et al.*, 2002] SMITH, G., BEDROV, D., LI, L. et BYUTHER, O. (2002). A molecular dynamics simulation of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites. *Journal of Chemical Physics*, 117:9478–9489.

- [Suzuki *et al.*, 2005] SUZUKI, N., ITO, M. et YATSUYANAGI, F. (2005). Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled sbr systems. *Polymer*, 46:193–201.
- [Tomita *et al.*, 2004] TOMITA, Y., LU, W. et FURUTANI, Y. (2004). Computational characterization of micro to macroscopic mechanical behaviour of carbon black-filled rubber. *Graduate School Of Science and Technology, XXI ICTAM*, pages pp. 15–21.
- [Tomita *et al.*, 2006] TOMITA, Y., LU, W., NAITO, M. et FURUTANI, Y. (2006). Numerical evaluation of micro- to macroscopic mechanical behavior of carbon-black-filled rubber. *Mechanical Science*, 48:108–116.
- [Torquato, 1998] TORQUATO, S. (1998). Morphology and effective properties of disordered heterogeneous media. *International Journal of Solids and Structures*, 35:2385–2406.
- [Trabelsi *et al.*, 2003] TRABELSI, S., ALBOUY, P.-A. et RAULT, J. (2003). Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber. *Macromolecules*, 36:7624–7639.
- [Verron, 2003] VERRON, E. (2003). Modélisation du comportement des structures et des matériaux élastomères. Mémoire d’habilitation à diriger des recherches.
- [Vicario, 2001] VICARIO, P. (2001). Carbon blacks for rubber moulding articles. new challenges for the industry through new products. EXPOBOR, CABOT, S.A.
- [Vieweg *et al.*, 1998] VIEWEG, S., UNGER, R., HEINRICH, G. et DONT, E. (1998). Comparison of dynamic shear properties of styrene-butadiene vulcanizates filled with carbon black or polymeric fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 78:495–503.
- [Vilgis, 2005] VILGIS, T. (2005). Time scales in the reinforcement of elastomers. *Polymer*, 46:4223–4229.
- [Voigt, 1889] VOIGT, W. (1889). Ueber die beziehung zwischen den beiden elasticitatsconstanten isotroper korper. *Annalen der Physik und Chemie* 274, pages 573–587.
- [Wang, 1998] WANG, M. (1998). Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamics properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.*, 71:520–589.
- [Wang *et al.*, 1991] WANG, M.-J., WOLFF, S. et DONNET, J.-B. (1991). Filler-elastomer interactions. part III. carbon-black-surface energies and interactions with elastomer analogs. *Rubber Chemistry and Technology*, 64:714–736.
- [Wang *et al.*, 1993] WANG, M.-J., WOLFF, S. et TAN, E.-H. (1993). Filler-elastomer interactions. part VIII. the role of the distance between aggregates in the dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 66:178–195.
- [Wang et Rackaitis, 2006] WANG, X. et RACKAITIS, M. (2006). Fluctuations and critical phenomena of a filled elastomer under deformation. *Europhysics Letters*, 75:590–596.
- [W.Gedde, 2001] W.GEDDE, U. (2001). *Polymer Physics*. Kluwer academics publishers édition. 41,44,48-49,.
- [Wolff et Wang, 1992] WOLFF, S. et WANG, M.-J. (1992). Filler-elastomer interactions. part IV. the effect of the surface energies of fillers on elastomer reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*, 65:329–342.
- [Wypych, 2000] WYPYCH, G. (2000). *Handbook Of Fillers*. Chemtec publishing, 2nd edition édition. 62-72.
- [Yatsuyanagi *et al.*, 2001] YATSUYANAGI, F., SUZUKI, N., ITO, M. et KAIDOU, H. (2001). Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica rubber systems. *Polymer*, 42:9523–9529.

- [Yurekli *et al.*, 2000] YUREKLI, K., KRISHNAMOORTI, R., TSE, M., MCELRATH, K., TSOU, A. et WANG, H.-C. (2000). Structure and dynamics of carbon black-filled elastomers. *Journal of Applied Polymer Science, Part B*, 39:256–275.
- [Zaoui, 1985] ZAOUI, A. (1985). Approximate statistical modelling and applications. In E. Sanchez-Palencia et A. Zaoui, eds, *Homogenization techniques for composite media*, Springer Verlag, 272:337–397.
- [Zaoui, 1998] ZAOUI, A. (1998). Matériaux hétérogènes et composites. Editions de l'Ecole Polytechnique, Majeur de Mécanique.

ANNEXES

Annexe A

Dimensionnement du dispositif œdométrique

A.1 Introduction

Un dispositif d'essai œdométrique a été conçu dans le but de déterminer le module de compressibilité k des élastomères. Ces essais vont permettre de voir l'influence du taux de noir de carbone sur le comportement des élastomères et permettre de déterminer les constantes d'élasticités.

A.2 Dimension du rayon interne de la chambre

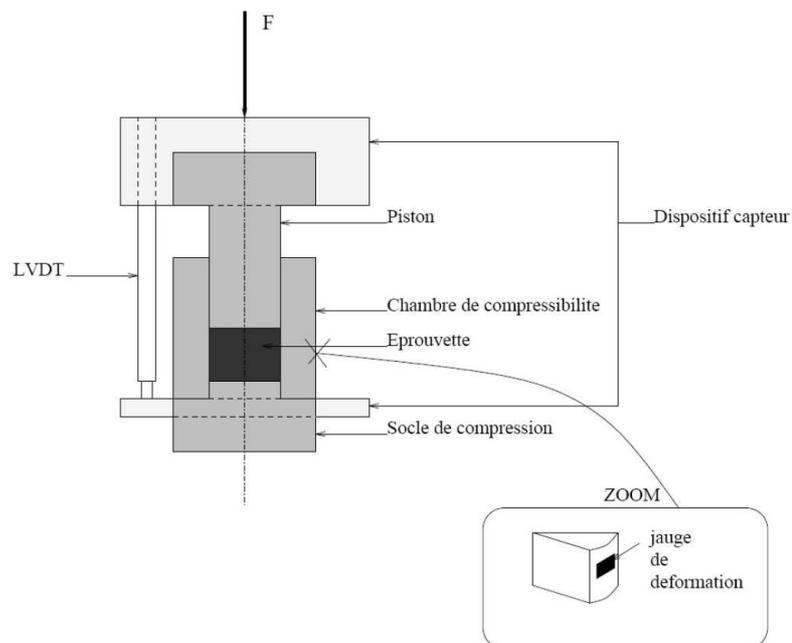


FIG. A.1 – Représentation schématique du dispositif œdométrique et emplacement de la jauge de déformation

Le dispositif d'essai œdométrique s'inspire de celui conçu dans le cadre de la thèse de [Moreau, 2000]. La figure A.1 illustre le premier dispositif mis en place au LG2M.

Le dispositif possède 3 capteurs LVDT (linear-voltage differential transformer) évitant la dispersion des mesures. Il paraît intéressant de réaliser un diamètre interne de la chambre de compressibilité légèrement supérieur au diamètre de l'échantillon pour deux raisons :

- visualiser correctement les deux pentes A et B (figure A.2) qui correspondent respectivement à la pente lors de l'essai de compression et à la pente lors de l'essai œdométrique [Holownia, 1974],
- d'anticiper les variations dimensionnelles des différents échantillons.

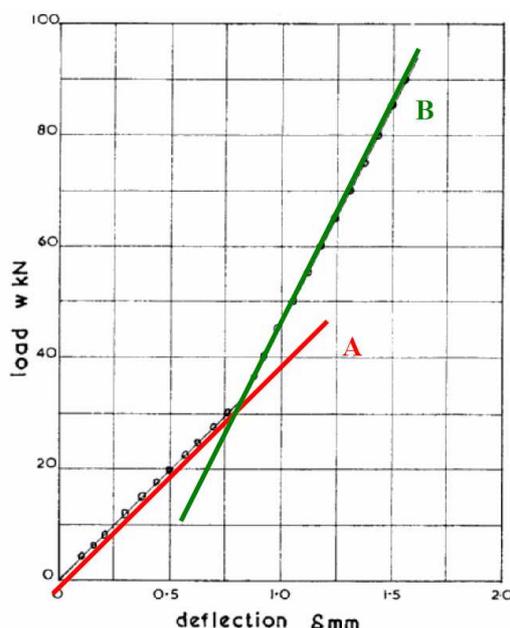


FIG. A.2 - Effort en fonction du trajet de chargement sur un échantillon de nylon [Holownia, 1974].

Dans les travaux de [Holownia, 1974], une déformation axiale $|\varepsilon| = 0.08$ environ est imposée à l'éprouvette avant de remplir totalement la chambre œdométrique (figure A.3). Les plots utilisés ont un rayon moyen de $r_1 = 15$ mm et une hauteur $h_1 = 13$ mm. Le rayon interne de la chambre peut se calculer de la manière suivante :

Le volume de l'échantillon est supposé varier très peu lors de l'essai de compression avant le contact avec la paroi de la chambre. On peut donc écrire :

$$V_1 = V_2 \quad \text{soit : } r_1^2 h_1 \pi = r_2^2 h_2 \pi,$$

Or $h_2 = h_1(1 - e_{zz})$, ce qui correspond à une déformation relative axiale en compression de $\varepsilon = 0.08$. Par conséquent, le rayon de la chambre r_2 :

$$r_2 = \left(\frac{h_1}{h_2} \right)^{1/2} r_1, \quad \text{soit : } r_2 = 16 \text{ mm.} \quad (\text{A.1})$$

En s'appuyant sur le plan de l'œdomètre et la valeur de diamètre interne de la chambre, il est

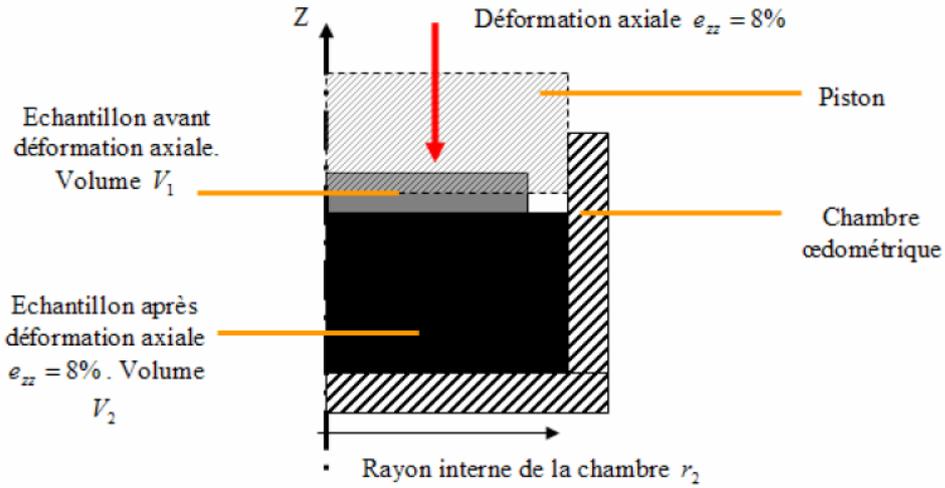


FIG. A.3 – Illustration pour le calcul du diamètre interne de la chambre œdométrique.

possible de réaliser le dispositif permettant d'obtenir le module de compressibilité des différents échantillons.

A.3 Déformation de la chambre de compressibilité

Sur la figure A.1, une jauge de déformation a été installée sur le dispositif au niveau de la chambre afin de contrôler sa déformation. Il est nécessaire de dimensionner correctement la chambre afin de s'assurer que l'essai œdométrique ne soit pas perturbé par une éventuelle déformation, en s'appuyant sur des calculs obtenus à partir de la mécanique des milieux continus et des données de [Moreau, 2000]. Les calculs ne sont pas détaillés dans ce document, mais les expressions littérales sont données ainsi que les résultats numériques en s'appuyant sur le cas d'un cylindre soumis à une pression interne. Les données du problème sont les suivantes :

- la chambre peut être assimilée au cas d'un cylindre soumis à une pression interne. Le métal utilisé est un acier ayant pour caractéristiques élastiques $E = 210000$ MPa et $\nu = 0.3$,
- la pression interne est exercée par l'échantillon sur la paroi interne. L'effort transmis est supposé correspondre à la force maximale que peut subir le capteur, soit $F = 100$ kN. La pression interne est de $p_{int} = F/R_{int}^2\pi = 125$ MPa avec $R_{int} = 16$ mm. Le rayon externe de la chambre est de $R_{ext} = 30$ mm. La pression externe correspond à la pression atmosphérique $p_{ext} = 0.1$ MPa.

Les composantes du tenseur des contraintes peuvent s'exprimer par les relations :

$$\sigma_{rr} = \frac{A}{2} + \frac{B}{r^2} \quad \text{et} \quad \sigma_{\theta\theta} = \frac{A}{2} - \frac{B}{r^2} \quad (\text{A.2})$$

et les composantes du tenseur des déformations par les relations :

$$\varepsilon_{rr} = \frac{1}{E} \left(\frac{A}{2} + \frac{B}{r^2} \right) - \frac{\nu}{E} \left(\frac{A}{2} - \frac{B}{r^2} \right) \quad \text{et} \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{E} \left(\frac{A}{2} - \frac{B}{r^2} \right) - \frac{\nu}{E} \left(\frac{A}{2} + \frac{B}{r^2} \right) \quad (\text{A.3})$$

avec les termes A et B tels que :

$$A = 2 \frac{(p_{ext} R_{ext}^2 - p_{int} R_{int}^2)}{R_{int}^2 - R_{ext}^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{(p_{ext} - p_{int})}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} R_{int}^2 R_{ext}^2 \quad (\text{A.4})$$

Les valeurs trouvées au niveau de la paroi interne de la chambre sont de $\sigma_{rr} = -p_{int} = -125$ MPa et $\sigma_{\theta\theta} = 224$ MPa, soit une contrainte équivalente de von Mises $\sigma_{eq} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sigma_{rr}^2 + \sigma_{\theta\theta}^2 - (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta})^2} = 306$ MPa. Il faut utiliser un acier avec une limite d'élasticité supérieure à 306 MPa, ce qui nous a orienté vers l'acier 42CD4 avec un $R_e^{min} = 740$ MPa utilisé dans la thèse [Moreau, 2000].

Les déformations dans la chambre sont de $\varepsilon_{rr} = -0.0047$, de $\varepsilon_{\theta\theta} = 0.0050$ et $\varepsilon_{zz} = -0.0001$. On observe que les déformations sont relativement faible dans la chambre et ne sont pas prises en compte lors du traitement des données permettant de déterminer le module de compressibilité.

Sur la paroi externe, $\sigma_{rr} = -p_{ext} = -0.1$ MPa et $\sigma_{\theta\theta} = 100$ MPa, soit $\sigma_{eq} = 100$ MPa et les déformations $\varepsilon_{rr} = -0.0018$ et $\varepsilon_{\theta\theta} = 0.0020$. Il n'est pas nécessaire d'utiliser de jauge à la vue des déformations sur la paroi externe de la chambre.

A.4 Traitement des données

L'essai œdométrique suppose que le matériau soit quasi-incompressible, autrement dit que le coefficient de Poisson $\nu \simeq 0.5$. Avec un tel coefficient de Poisson et dans le cas d'un essai de compression triaxiale, les trois composantes diagonale du tenseur des contraintes (éq. A.5) sont égales. Or, on sait que les élastomères chargés ont un coefficient de Poisson qui évolue avec la fraction volumique de charge. Par conséquent, on s'éloigne du cas d'un essai de compression œdométrique quand le taux de noir de carbone augmente.

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} -q\nu/(1-\nu) & 0 & 0 \\ 0 & -q\nu/(1-\nu) & 0 \\ 0 & 0 & -q \end{pmatrix}_{r,\theta,z} \quad (\text{A.5})$$

D'après les résultats de [Holownia, 1974], il est nécessaire de prendre en compte cette évolution du module de compressibilité. Le module de compressibilité k correspond à $\sigma_{zz}/\varepsilon_{zz}$ et la relation A.6 permet de calculer le coefficient de Poisson.

$$\frac{E}{\sigma_{zz}/\varepsilon_{zz}} = \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{1-\nu} \quad (\text{A.6})$$

A.5 Installation du dispositif

Le dispositif est installé sur la machine de traction INSTRON 4505 (figure A.4).



FIG. A.4 – Photo du dispositif sur la machine de traction INSTRON 4505 avec la cellule de force de capacité maximale 100 kN.

Annexe B

Estimation des tenseurs de localisation \mathcal{A}_k

B.1 Introduction

La modélisation micromécanique développée dans cette annexe est basée sur l'étude des champs de contraintes et de déformations dans un milieu infini constitué de N couches d'inclusions sphériques isotropes et concentriques [Hervé et Zaoui, 1993]. L'ensemble de ces sphères est plongé dans une matrice sollicitée à l'infini en contrainte ou déformation uniforme. La phase 1 constitue le noyau central, la phase i recouvre ce noyau et est délimitée par deux sphères de rayon R_{i-1} et R_i illustrées sur la figure B.1.

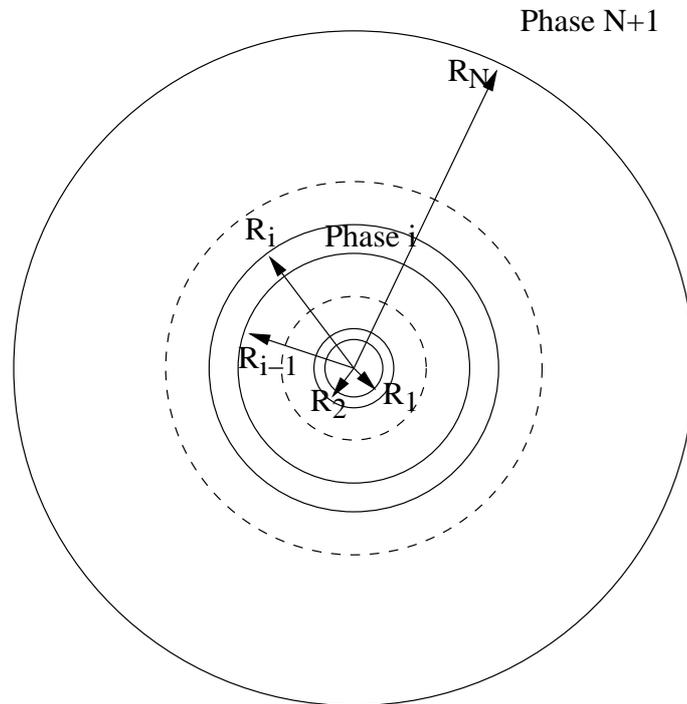


FIG. B.1 – N -couches d'inclusions sphériques plongées dans une matrice infinie [Hervé et Zaoui, 1993].

Dans le cas d'une approche micromécanique en élasticité linéaire, le tenseur des contraintes dans la phase indiquée par i est reliée au tenseur des contraintes macroscopiques par le tenseur

de localisation \mathcal{A}_i tel que $\underline{\underline{\sigma}}_i = \mathcal{A}_i : \underline{\underline{\Sigma}}$. Dans l'hypothèse d'un mélange isotrope de phases isotropes et d'un motif à inclusion sphérique, les tenseurs de localisation \mathcal{A}_i peuvent être calculés analytiquement et s'expriment simplement à l'aide de deux scalaires α_i et β_i sous la forme $\mathcal{A}_i = \alpha_i \mathcal{K} + \beta_i \mathcal{J}$.

Dans le cas où le nombre de phases $N=2$, Christensen et Lo [Christensen et Lo, 1979] proposent une résolution analytique des modules homogénéisés de compressibilité k_h et de cisaillement μ_h ainsi que le calcul des paramètres α_i et β_i . Dans le cas où le nombre de phase $N \geq 2$, Hervé et Zaoui [Hervé et Zaoui, 1993] ont écrit les équations permettant de calculer les termes des tenseurs \mathcal{A}_i et les modules homogénéisés.

L'objectif de cette annexe est la validation numérique du calcul des paramètres α_i et β_i pour $N = 2$ et 3 en utilisant les expressions établies par Hervé et Zaoui [Hervé et Zaoui, 1993]. Le modèle « $N+1$ -phases » de Hervé et Zaoui est un modèle intéressant car le nombre de phases n'est pas limité et va permettre de calculer les différents paramètres pour le modèle retenu pour l'étude $3\varphi^2$. La validation du modèle « $N+1$ -phases » s'effectue sur deux cas. Tout d'abord, dans le cas de deux phases, la comparaison des modules homogénéisés et des paramètres α_i et β_i peut s'effectuer sur deux résolutions analytiques (paragraphe B.2). Ensuite, dans le cas où le nombre de phases est supérieur à deux, la comparaison est effectuée entre le calcul analytique proposé par Hervé et Zaoui et les résultats obtenus par la méthode des éléments finis (paragraphe B.4).

B.2 Vérification pour $N = 2$ phases

Dans cette première étape de validation, la comparaison est effectuée entre les modèles analytiques de Christensen-Lo [Christensen et Lo, 1979] et Hervé-Zaoui [Hervé et Zaoui, 1993]. Le nombre de phases est fixé à 2 et leurs caractéristiques d'élasticité ainsi que leurs fractions volumiques sont indiquées dans le paragraphe B.2.1. La comparaison est faite sur les modules d'élasticité k_h et μ_h et sur les paramètres α_i et β_i .

B.2.1 Données du problème

Les constantes d'élasticité et les fractions volumiques de chacune des phases sont décrites ci-dessous. Les valeurs sont représentatives des matériaux de l'étude et sont reportées dans le tableau B.1.

TAB. B.1 – Constantes d'élasticité des phases pour le modèle ACG_{1in2}

Phase	E (MPa)	ν	k (MPa)	μ (MPa)
(1) gomme pure	†	†	†	†
(2) Phase percolante N	†	†	†	†

Dans le cas où la fraction volumique de noir de carbone est de $\phi = 0.18$, la fraction volumique de phase renforçante est estimée à 34.1%v (cf. paragraphe 5.2.2) pour un mélange N45 ce qui permet de calculer les constantes d'élasticité du MHE pour chaque modèle analytique.

B.2.2 Modules homogénéisés k_h et μ_h

Les résultats des deux modèles sont donnés dans le tableau (B.2) :

TAB. B.2 – Modules de compressibilité k_h et de cisaillement μ_h pour les 2 modèles

	« 2+1-phases » (Christensen-Lo)	« N+1-phases » (Hervé-Zaoui)
k_h (MPa)	†	†
μ_h (MPa)	†	†

Sans surprise, les deux modèles donnent des valeurs identiques pour les modules de compressibilité et de cisaillement homogénéisés mais ce résultat permet de valider numériquement nos procédures.

B.2.3 Calcul des paramètres α_i et β_i

Calcul des α_i

Le calcul des α_i dans le modèle de Christensen-Lo est obtenu avec les expressions (B.1) :

$$\alpha_1 = \frac{k_1 \cdot (k_h - k_2)}{(1 - \phi) \cdot k_h \cdot (k_1 - k_2)} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{k_2 \cdot (k_1 - k_h)}{\phi \cdot k_h \cdot (k_1 - k_2)} \quad (\text{B.1})$$

Le calcul des α_i dans le modèle « N+1-phases » est obtenu avec l'expression (B.2) :

$$\alpha_i = \frac{k_i}{k_h} \cdot \frac{Q_{11}^{(i-1)}}{Q_{11}^{(N)}} \quad \text{où} \quad Q^{(i)} = N^{(i)} \cdot Q^{(i-1)} \quad (\text{B.2})$$

et

$$N^{(i)} = \frac{1}{3k_{i+1} + 4\mu_{i+1}} \begin{pmatrix} 3k_i + 4\mu_{i+1} & \frac{4}{R_i^3}(\mu_{i+1} - \mu_i) \\ 3R_i^3(k_{i+1} - k_i) & 3k_{i+1} + \mu_i \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Au rang N , l'expression de la matrice $N^{(N)}$ devient :

$$N^{(N)} = \frac{1}{3k_h + 4\mu_h} \begin{pmatrix} 3k_N + 4\mu_h & 4(\mu_h - \mu_N) \\ 3(k_h - k_N) & 3k_h + \mu_N \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Il est nécessaire de calculer la matrice $Q^{(N)}$ à partir du module de compressibilité homogénéisé k_h . Dans le cas où $N = 2$, les valeurs analytiques sont obtenues de la manière suivante :

$$\alpha_1 = \frac{k_1}{k_h} \cdot \frac{Q_{11}^{(0)}}{Q_{11}^{(2)}} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{k_2}{k_h} \cdot \frac{Q_{11}^{(1)}}{Q_{11}^{(2)}} \quad (\text{B.5})$$

Comparaison des valeurs de α_i

Les valeurs obtenues avec les deux modèles sont reportées dans le tableau (B.3). Les modèles donnent des valeurs identiques pour les paramètres α_i .

TAB. B.3 – Valeurs numériques des paramètres α_i

	« 2+1-phases » (Christensen-Lo)	« N+1-phases » (Hervé-Zaoui)
α_1	0.999691	0.999691
α_2	1.000596	1.000596

Calcul des β_i

Le calcul des β_k dans le cas du modèle de Christensen-Lo est obtenu avec les expressions (B.6) :

$$\beta_1 = \frac{\mu_1 \cdot (\mu_h - \mu_2)}{(1 - \phi) \cdot \mu_h \cdot (\mu_1 - \mu_2)} \quad \text{et} \quad \beta_2 = \frac{\mu_2 \cdot (\mu_1 - \mu_h)}{\phi \cdot \mu_h \cdot (\mu_1 - \mu_2)} \quad (\text{B.6})$$

Le calcul des β_k dans le modèle « N+1-phases » est obtenu avec l'expression (B.7) :

$$\beta_i = \frac{\mu_i}{\mu_h} \left(\frac{A_i}{A_{N+1}} - \frac{21}{5} \cdot \frac{R_i^5 - R_{i-1}^5}{(1 - 2\nu_i) \cdot (R_i^3 - R_{i-1}^3)} \cdot \frac{B_i}{A_{N+1}} \right) \quad (\text{B.7})$$

avec $R_0 = 0$. Il est nécessaire de calculer la matrice $P^{(N)}$ à partir des constantes d'élasticité homogénéisées (k_h et μ_h) et de la relation :

$$P^{(N)} = M^{(N)} \cdot P^{(N-1)} \quad \text{avec} \quad M^{(N)} = L_h^{-1} \cdot L^{(N)} \quad (\text{B.8})$$

avec

$$L^{(N)} = L^{(N)}(\mu_N, \nu_N) \quad \text{et} \quad L_h = L_h(\mu_h, \nu_h) \quad (\text{B.9})$$

Dans le cas où $k = 1$:

$$\frac{A_1}{A_{N+1}} = \frac{P_{22}^{(N)}}{P_{11}^{(N)} \cdot P_{22}^{(N)} - P_{12}^{(N)} P_{21}^{(N)}} \quad \text{et} \quad \frac{B_1}{A_{N+1}} = \frac{-P_{21}^{(N)}}{P_{11}^{(N)} \cdot P_{22}^{(N)} - P_{12}^{(N)} P_{21}^{(N)}} \quad (\text{B.10})$$

Pour $i > 1$, on a :

$$\frac{A_i}{A_{N+1}} = \frac{P_{11}^{(i-1)} \cdot P_{22}^{(N)} - P_{12}^{(i-1)} P_{21}^{(N)}}{P_{11}^{(N)} \cdot P_{22}^{(N)} - P_{12}^{(N)} P_{21}^{(N)}} \quad \text{et} \quad \frac{B_i}{A_{N+1}} = \frac{P_{21}^{(i-1)} \cdot P_{22}^{(N)} - P_{22}^{(i-1)} P_{21}^{(N)}}{P_{11}^{(N)} \cdot P_{22}^{(N)} - P_{12}^{(N)} P_{21}^{(N)}} \quad (\text{B.11})$$

Comparaison des valeurs de β_i

Les valeurs obtenues avec les deux modèles sont reportées dans le tableau B.4. A nouveau, les modèles donnent des valeurs identiques pour les paramètres β_i .

Une étape de vérification, nécessaire mais non suffisante, permet de s'assurer que les valeurs obtenues pour α_i et β_i sont correctes. La valeur des paramètres doit vérifier la relation B.12.

$$\sum_1^N f_i \mathcal{A}_i = \mathcal{J} \quad (\text{B.12})$$

TAB. B.4 – Valeurs numériques des paramètres β_i

	« 2+1-phases » (Christensen-Lo)	« N+1-phases » (Hervé-Zaoui)
β_1	0.345431	0.345431
β_2	2.264987	2.264987

Cette relation est assurée dans le cas de la vérification des tenseurs de localisation avec $N = 2$ phases.

B.2.4 Conclusion

La comparaison entre les deux modèles analytiques permet de s'assurer que les paramètres α_i et β_i sont correctement calculés ainsi que les modules homogénéisés pour un nombre de phases $N=2$. Il est nécessaire d'effectuer une vérification de ces différents paramètres pour un nombre plus élevé de phases.

B.3 Influence du maillage éléments finis

Le calcul des tenseurs de localisation peut être obtenu par calcul EF comme cela a été explicité dans le paragraphe 5.2.2. On s'intéresse à l'influence du maillage du motif à « 2+1-phases » sur le calcul des contraintes et des déformations moyennes dans les phases. Les phases sont supposées élastiques isotropes et la non linéarité géométrique est prise en compte (NLGEOM). Les deux maillages sont décrits par les figures B.2(a) et (b). Les éléments utilisés pour les phases incompressibles sont des éléments axisymétriques hybrides à interpolation quadratique (CAX8H). Le premier maillage (a) comporte 33 éléments pour constituer les deux phases alors que le second (b) comporte 240 éléments. Les constantes d'élasticité des phases sont celles indiquées dans les tableaux B.1 et B.2 avec la fraction volumique de phase renforçante égale à 34.1%v.

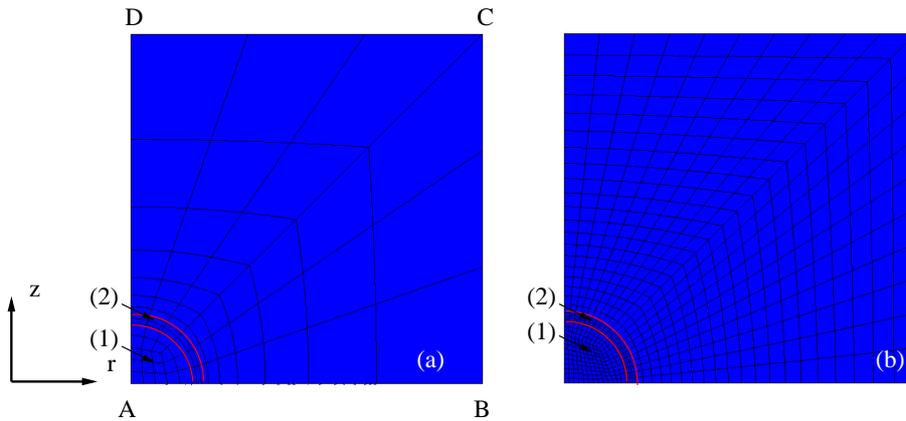


FIG. B.2 – (a) maillage avec 21 éléments pour la phase 1 et 12 éléments pour la phase 2 ; (b) maillage avec 180 éléments pour (1) et 60 éléments pour (2).

La comparaison est réalisée entre les composantes σ_{zz_i} et σ_{rr_i} du tenseur des contraintes dans

les phases lors d'un essai de traction uniaxiale. Un déplacement $U = 0.5$ mm est imposé sur le bord CD suivant \vec{z} , soit une déformation nominale macroscopique $\varepsilon_{zz} = 0.2$. Le bord BC est libre et la condition de symétrie est imposée sur le bord AB. Après l'analyse des résultats EF, il s'avère que les nœuds sur le bord BC subissent le même déplacement dans la direction r lors de l'essai de traction ce qui assure des conditions limites homogènes au contour.

La figure B.3 montre l'évolution des contraintes σ_{zz_i} et σ_{rr_i} en fonction de la déformation ε_{zz_i} dans les phases. D'après ces courbes, il apparaît que le maillage (b) donne des résultats identiques aux résultats obtenus avec le maillage (1). Il n'est pas nécessaire de raffiner le maillage qui augmente considérablement le temps de calcul.

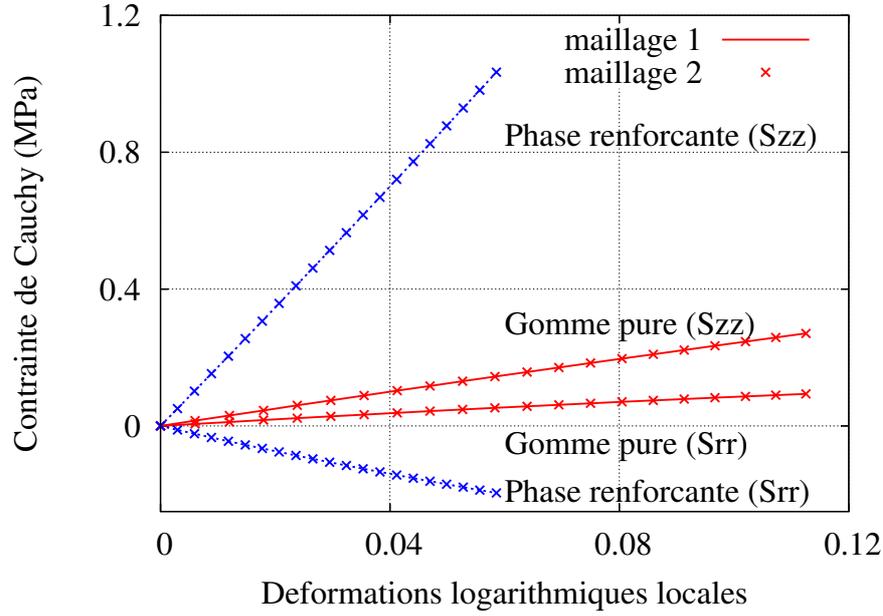


FIG. B.3 – Contraintes de Cauchy σ_{zz_i} et σ_{rr_i} dans les phases en fonction des déformations locales.

B.4 Vérification pour $N \geq 2$ phases

L'objectif est de valider les équations proposées par [Hervé et Zaoui, 1993] pour un nombre de phases $N = 3$. Les paramètres α_i et β_i sont à nouveau calculés et sont comparés aux paramètres obtenus par calculs EF. En effet, au-delà de $N > 2$, nous n'avons pas d'autres modèles analytiques qui permettent de comparer les résultats.

Afin d'obtenir les paramètres α_i et β_i par calculs EF, il est nécessaire d'appliquer deux types de sollicitations, l'une hydrostatique et l'autre déviatoire. En s'appuyant sur la relation $\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle_i = \mathcal{A}_i : \underline{\underline{\Sigma}}$, l'application d'un chargement purement hydrostatique entraîne :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}^H \rangle_i = \alpha_i \underline{\underline{\Sigma}}^H \quad \text{où} \quad \underline{\underline{\Sigma}}^H = 3k_h \underline{\underline{E}}^H \quad (\text{B.13})$$

avec le tenseur des déformations hydrostatique $\underline{\underline{E}}^H = \varepsilon \underline{\underline{1}}$ avec ε la déformation imposée. Dans le cas d'un chargement déviatoire, la relation s'écrit :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}^D \rangle_i = \beta_i \underline{\underline{\Sigma}}^D \quad \text{où} \quad \underline{\underline{\Sigma}}^D = 2\mu_h \underline{\underline{E}}^D \quad (\text{B.14})$$

avec le tenseur des déformations $\underline{\underline{E}}^D$:

$$\underline{\underline{E}}^D = \varepsilon \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{r,\theta,z} \quad (\text{B.15})$$

Avec ces deux relations B.13 et B.14, il est possible de calculer les paramètres α_i et β_i dans le cadre de l'élasticité linéaire à l'aide de calcul EF. Le calcul EF est réalisé sur une cellule constituée de trois sphères représentant les phases plongées dans un cylindre avec les caractéristiques du milieu homogène équivalent. Le rayon de la sphère externe est égal à 1 et celui du cylindre à 5 (B.4). Le chargement s'applique sur les bords de la cellule de rayon $R_{mhe} = l_0 = 5$ et on calcul la valeur moyenne du tenseur des contraintes $\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle_i$ dans la phase i .

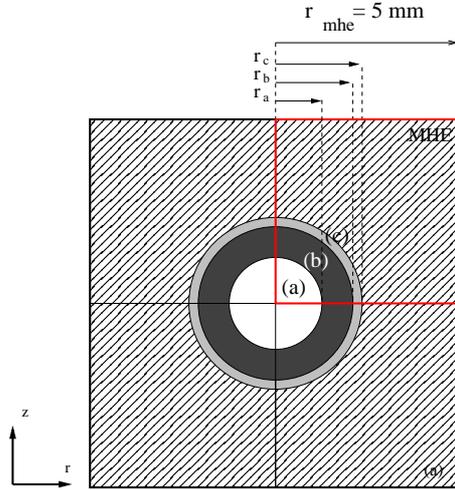


FIG. B.4 – Cellule étudiée par éléments finis en axisymétrie.

B.4.1 Calcul des paramètres α_i et β_i

La validation du modèle « N+1-phases » se fait sur un motif à 3 phases avec des caractéristiques élastiques voisinent de celles d'un agrégat constitué de gomme occluse, de noir de carbone et de gomme liée. L'ensemble des informations sont indiquées ci-dessous.

- phase (a), **gomme occluse** : module d'élasticité $E_a = \dagger \text{MPa}$, coefficient de Poisson $\nu_a = \dagger$ et $f_a = 0.1048$,
- phase (b), **noir de carbone** : $E_b = \dagger \text{MPa}$, $\nu_b = \dagger$ et $f_b = 0.1800$,
- phase (c), **gomme liée** : $E_c = \dagger \text{MPa}$, $\nu_c = \dagger$ et $f_c = 0.7152$.

Les caractéristiques élastiques du milieu homogène équivalent (MHE) sont calculées avec le modèle Hervé-Zaoui et est nécessaire pour la résolution numérique. Les valeurs sont reportées dans le tableau B.5.

TAB. B.5 – Constantes d'élasticité du MHE

	$k_h(\text{MPa})$	$\mu_h(\text{MPa})$	$E_h(\text{MPa})$	$\nu_h(\text{MPa})$
MHE	†	†	†	†

Chargement hydrostatique : α_i

Le déplacement imposé sur les bords de la cellule est de 0.1 mm, soit un $\varepsilon = 0.02$. De plus, la contrainte hydrostatique macroscopique est calculée analytiquement par l'expression :

$$\underline{\underline{\Sigma}}^H = A \underline{\underline{I}} \quad \text{avec} \quad A = 584.59 \text{MPa} \quad (\text{B.16})$$

Le tableau B.6 indique les valeurs obtenues par les deux méthodes. Les éléments finis utilisés sont des éléments axisymétriques quadratiques non-réduit (CAX8) et hybride lorsque la phase est quasi-incompressible (CAX8H). Les éléments hybrides améliorent la précision des résultats.

TAB. B.6 – Comparaison des α_i modèle analytique vs EF

	« N+1-phases » (analytique)	EF (CAX8H)	EF (CAX8)
α_a	0.91347647	0.91342507	0.91268972
α_b	1.04871694	1.048754476	1.04791321
α_c	1.00041753	1.000417123	1.00074200

Les paramètres α_i obtenus par les deux méthodes sont proches ce qui valide le modèle analytique pour le calcul des termes hydrostatiques. Les valeurs obtenues par éléments finis montrent qu'il est préférable d'utiliser des éléments CAX8H lorsque la phase est quasi-incompressible.

B.4.2 Chargement déviatoire : β_i

De la même manière, les paramètres β_i ($i = a, b, c$) sont obtenus avec le modèle analytique et par calculs EF en appliquant un chargement déviatoire. La déformation imposée sur les bords de la cellule est de $\varepsilon = 0.02$ comme dans le cas précédent. Le tableau B.7 indique les valeurs obtenues par les deux méthodes. Comme dans le cas d'un chargement hydrostatique, deux types d'éléments finis ont été utilisés, à savoir CAX8 et CAX8H pour les phases quasi-incompressibles.

TAB. B.7 – Comparaison des β_i modèle analytique vs EF

	« N+1-phases » (analytique)	EF (CAX8H)	EF (CAX8)
β_1	0.00169998	0.00169904	0.002113018
β_2	3.16960416	3.16950999	3.200830104
β_3	0.60024209	0.60026534	0.597613285

L'erreur relative sur les paramètres β_i obtenus par le modèle analytique et par la méthode des éléments finis n'excède pas 5.10^{-4} ce qui valide le modèle pour le calcul des paramètres déviatoires.

Annexe C

Homogénéisation périodique d'élastomères chargés

C.1 Introduction

La présence de charges renforçantes telles que le noir de carbone au sein d'une matrice élastomère influe sur la réponse mécanique du composite. Ce document, s'inspirant des travaux de Tomita [Tomita *et al.*, 2004], illustre les premiers résultats numériques obtenus par éléments finis en 2D avec des conditions limites périodiques au bord sur une cellule composite. L'objectif de cette étude est d'observer, à partir des résultats numériques, la déformation maximale obtenue dans la gomme ε_{max} pour une déformation macroscopique modérée et ainsi montrer que la cristallisation peut exister localement.

C.2 Caractéristiques matériaux

Le matériau est constitué d'une matrice élastomère chargée de particules de noir de carbone. Le noir de carbone est supposé élastique isotrope tel que $E = \dagger$ MPa et $\nu = \dagger$. L'élastomère est supposé hyperélastique et les coefficients de Mooney-Rivlin identifiés sur la gomme seule sont : $C_{10} = \dagger$ MPa et $C_{01} = \dagger$ MPa. Le caoutchouc naturel est supposé incompressible avec des éléments de type CPS4H. Les particules de noir de carbone sont réparties de façon aléatoire dans la matrice qui est représentée par une cellule carrée unitaire. La distribution de la cellule composite est supposée périodique. Les particules qui se situent sur les bords de la cellule sont exclues afin de faciliter la réalisation du maillage éléments finis. Un chargement est appliqué selon l'axe 2 sur un nœud maître.

Plusieurs points sont abordés dans cette étude :

- l'influence de la distribution des particules sur le comportement local et macroscopique,
- l'influence de la fraction volumique de noir de carbone sur la réponse macroscopique,

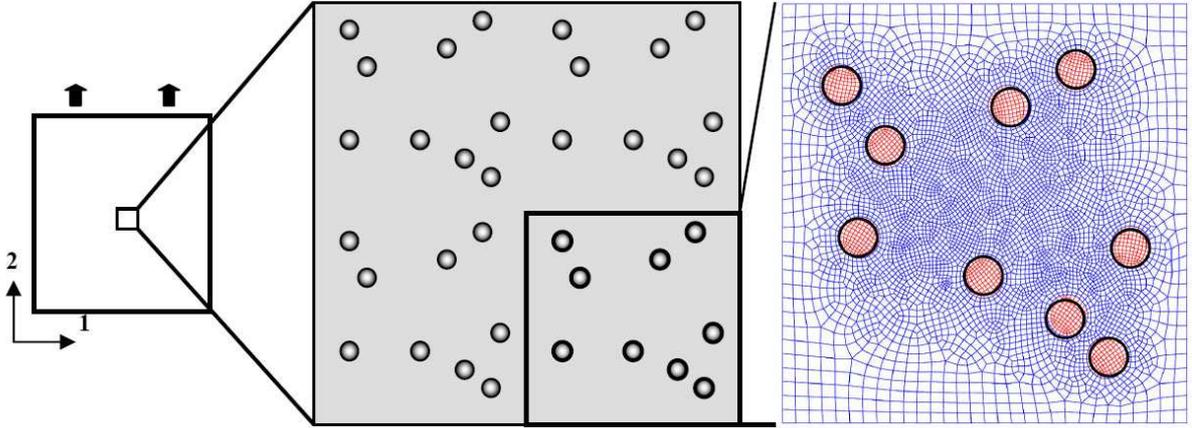


FIG. C.1 – Modélisation d'un matériau chargé à 7%v

C.3 Résultats

C.3.1 Influence de la distribution des particules de noir de carbone :

Afin de voir l'influence de la distribution des particules sur les résultats numériques, trois cas sont modélisés pour un matériau chargé à 7%v. Les contraintes de Cauchy et les déformations logarithmiques dans la cellule sont illustrées dans les tableaux C.1 et C.2 ainsi qu'une comparaison des réponses mécaniques sur la figure C.2.

Des différences de valeurs de contraintes et de déformations au niveau local sont observées en fonction de la distribution des charges. Des chemins de contraintes et de déformations apparaissent dans le sens de la sollicitation. Du point de vue macroscopique, on peut calculer la contrainte et la déformation globales à partir des équations respective :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \phi \langle \underline{\underline{\sigma}}_{carb} \rangle + (1 - \phi) \langle \underline{\underline{\sigma}}_{elas} \rangle \quad \text{et} \quad \underline{\underline{E}} = \phi \langle \underline{\underline{\varepsilon}}_{carb} \rangle + (1 - \phi) \langle \underline{\underline{\varepsilon}}_{elas} \rangle \quad (\text{C.1})$$

où $\langle \rangle$ correspond à la moyenne spatiale, ϕ la fraction volumique de noir de carbone, $\underline{\underline{\sigma}}_i$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}_i$ les contraintes et les déformations locales dans les phases $i = 1, 2$.

En observant le graphe C.2 , on peut voir qu'en moyenne la réponse mécanique est identique quelque soit la distribution. Les trois courbes sont confondues.

C.3.2 Influence de la fraction volumique

Les charges de noir de carbone jouent le rôle de renfort dans la matrice élastomère et engendre un accroissement de la raideur. Afin de visualiser cette notion de renforcement macroscopique, trois fractions volumiques ϕ sont retenues : 7, 13 et 18 %v. Les contraintes et les déformations sont reportées dans les tableaux C.3 et C.4.

Au niveau local, la contrainte et la déformation maximales augmentent avec la fraction volumique de charges. Ces localisations de contraintes pourraient expliquer l'apparition de la cristallisation du caoutchouc naturel [Trabelsi *et al.*, 2003] pour des déformations macroscopiques modérées.

TAB. C.1 – Contrainte de Cauchy (S22)

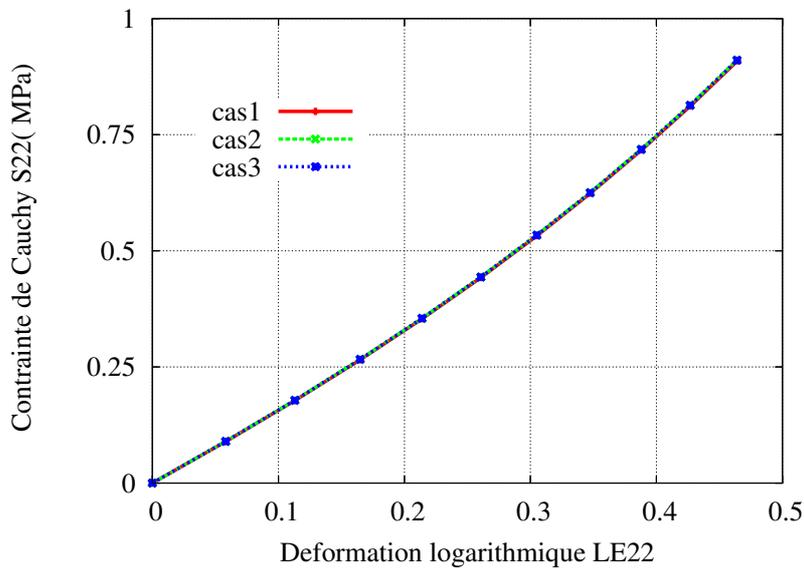
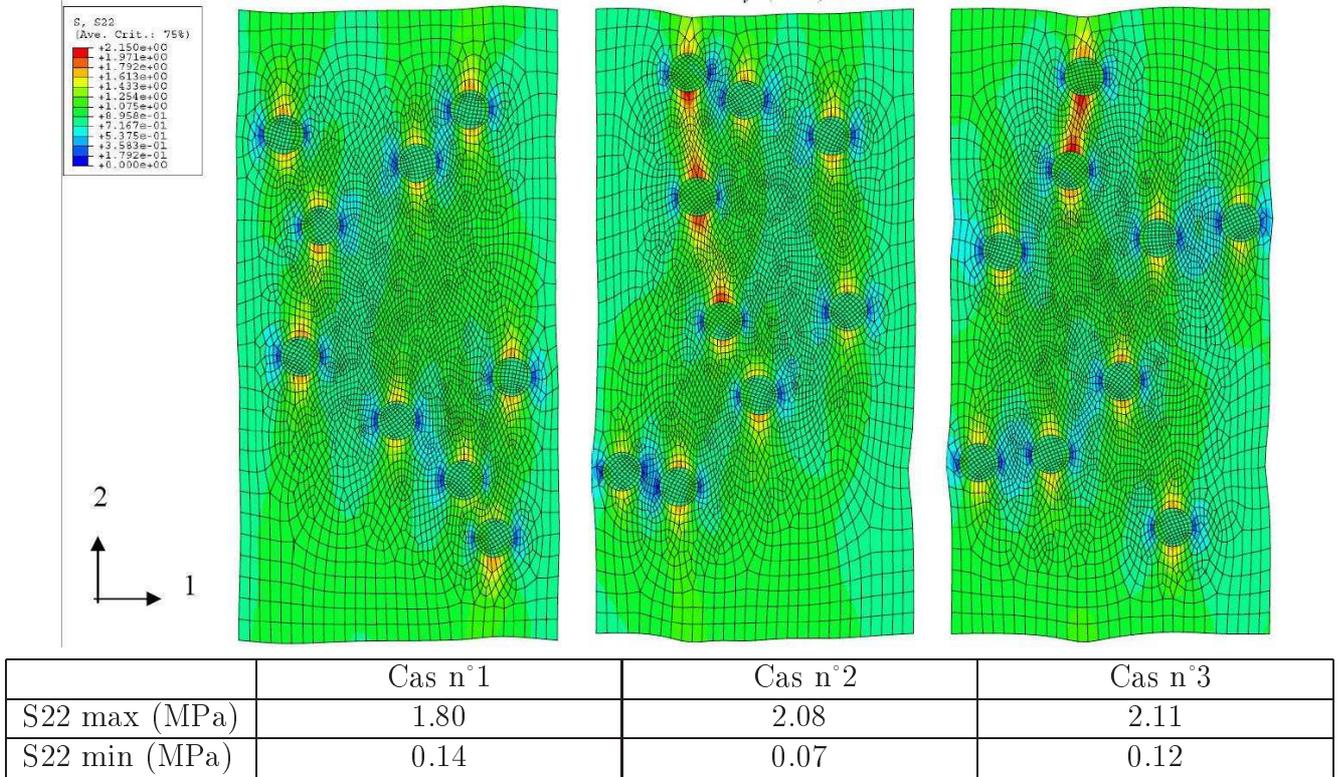


FIG. C.2 – Contrainte vs déformation globales sur un matériau chargé à 7 %v pour trois distributions.

Du point de vue macroscopique, l'effet de renfort en fonction de la fraction volumique est observé également, comme le montre la figure C.3. Toutefois, lorsque ces résultats numériques sont

TAB. C.2 – Déformation logarithmique (LE22)

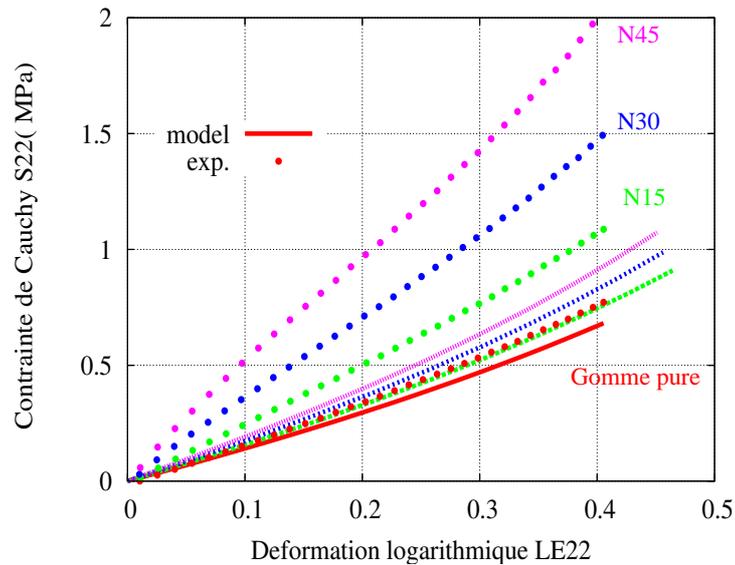
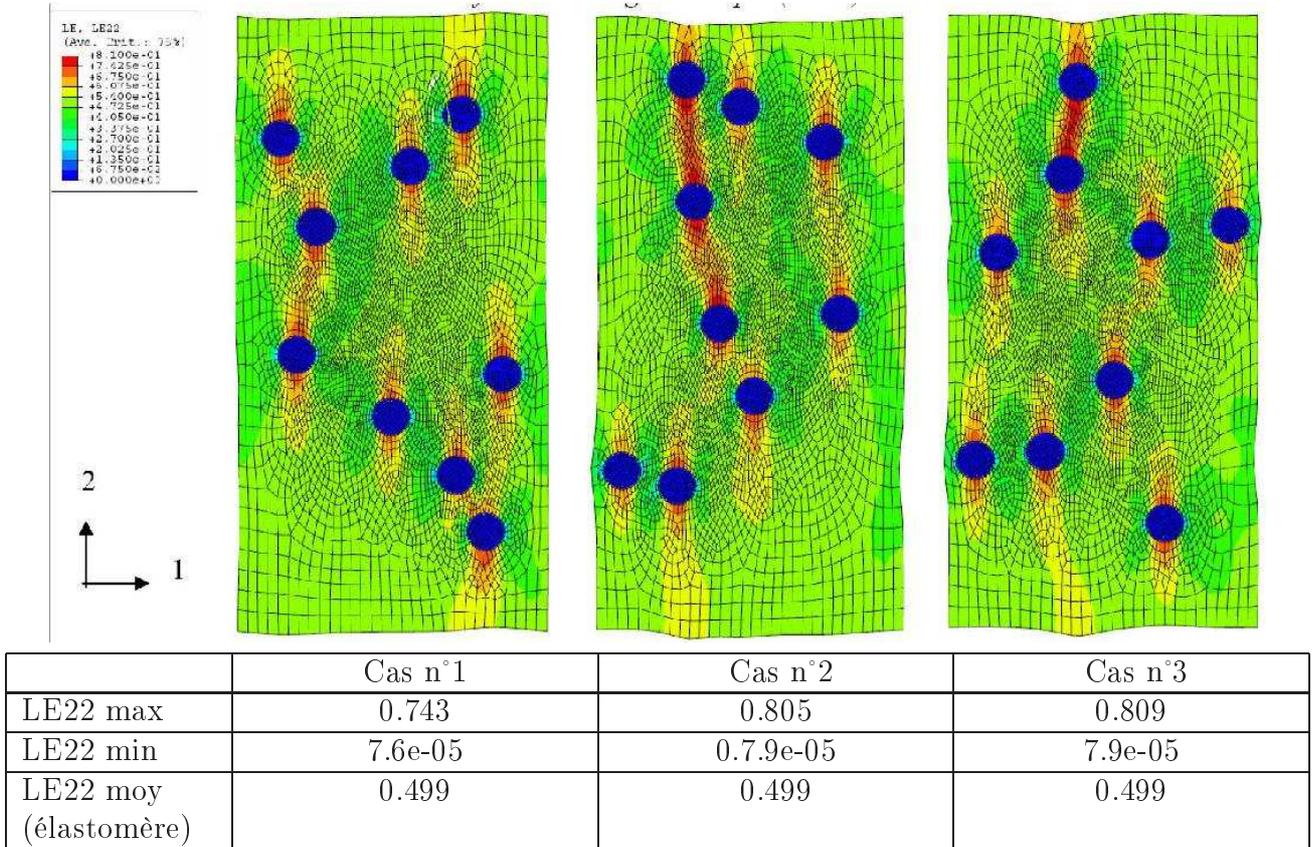
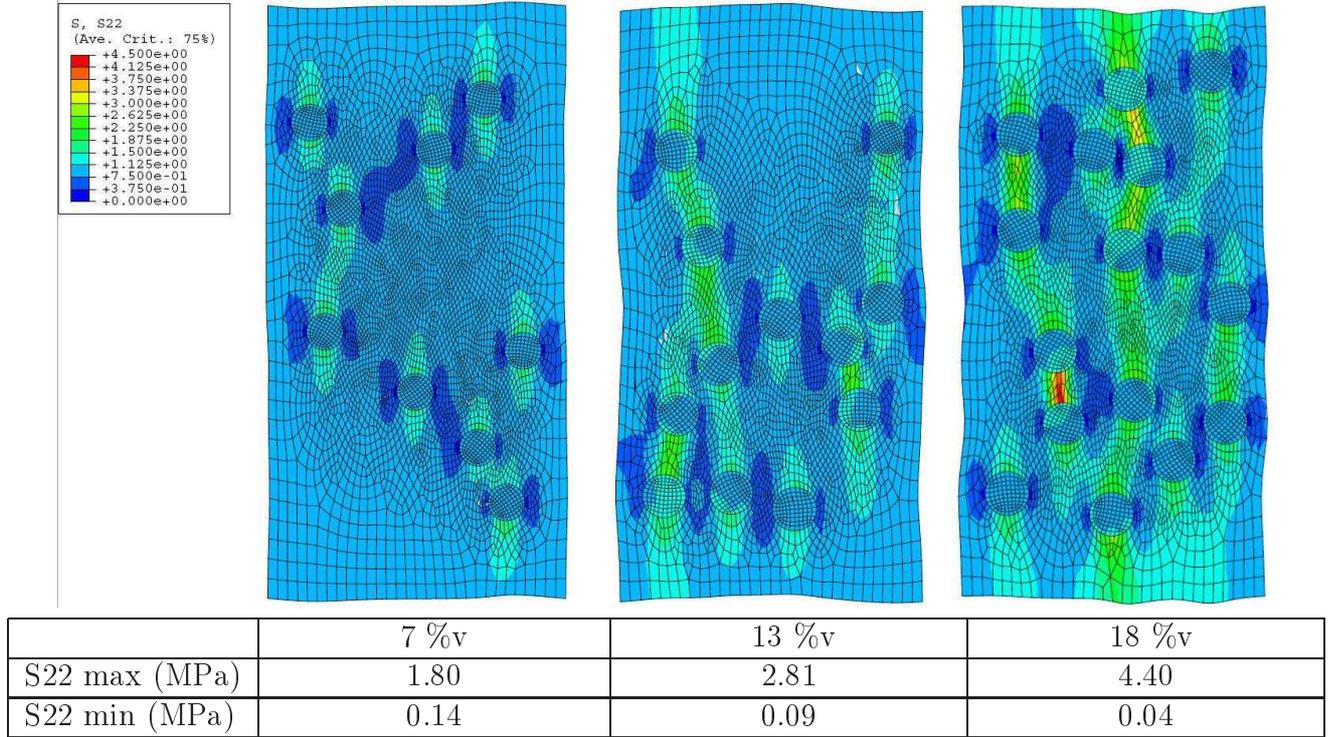


FIG. C.3 – Contrainte vs déformation globales sur un matériau chargé à 7, 13 et 18 %v .

confrontés aux résultats expérimentaux, on peut voir que le modèle sous-estime le renforcement

TAB. C.3 – Contrainte de Cauchy (S22)

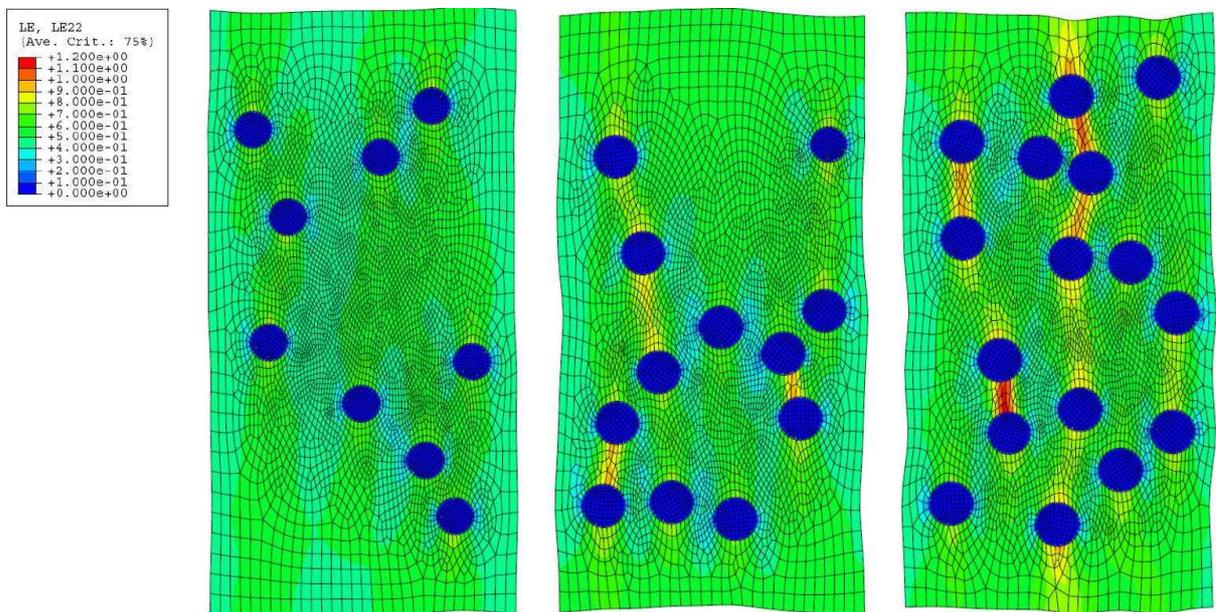


et que l'allure des courbes est différente. Cette différence de niveau de contrainte entre le modèle et l'expérience peut être induite par le calcul de la fraction volumique. En effet, dans cette étude, la valeur de la fraction volumique correspond à celle du noir de carbone uniquement. Cependant, aux travers de la littérature [Leblanc, 2000], on sait que le renfort est constitué de gomme occluse et liée. Par conséquent, il serait intéressant de recalculer les différentes fractions volumiques et de voir l'influence sur les résultats.

C.4 Conclusion

L'approche par homogénéisation périodique montre des résultats intéressants aussi bien au niveau local que global. La répartition spatiale des particules de noir de carbone a une influence sur les contraintes et les déformations locales. Cependant, la réponse mécanique macroscopique est identique. D'autre part, il est possible de visualiser le renforcement macroscopique en fonction de la fraction volumique avec ce modèle. Toutefois, il semble que la fraction volumique utilisée est trop faible pour décrire le renforcement observé expérimentalement. Il est envisagé de recalculer les fractions volumiques des renforts en incluant la gomme occluse ainsi que la gomme piégée. Enfin, on peut remarquer que pour une déformation macroscopique modérée, certaines zones de la matrice ont des déformations plus importantes ce qui se traduit par de la cristallisation localement.

TAB. C.4 – Déformation logarithmique (LE22)



	Cas n°1	Cas n°2	Cas n°3
LE22 max	0.743	0.805	0.809
LE22 min	7.6e-05	0.7.9e-05	7.9e-05
LE22 moy (élastomère)	0.499	0.524	0.550

Modélisation micromécanique du comportement d'élastomères chargés

Benoît Omnès - LG2M Rue de Saint-Maudé, BP 92116, 56321 Lorient - Cedex

La motivation de cette étude est de développer un modèle de comportement micromécanique d'élastomères constitués d'une matrice de caoutchouc naturel chargée de noir de carbone, dans le domaine des déformations modérées. L'objectif est de pouvoir prendre en compte la fraction volumique et la surface spécifique du noir de carbone et d'intégrer la loi de comportement dans un code éléments finis industriel. Les élastomères chargés sont considérés dans cette étude comme des matériaux hétérogènes et une approche micromécanique est retenue. On se propose d'introduire les relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques des élastomères chargés au travers d'une étude bibliographique consacrée aux matériaux. La caractérisation des mélanges a montré que la présence du noir de carbone complexifie la microstructure. Une certaine quantité de gomme est occluse dans les agrégats de noir de carbone et une autre liée sur les charges renforçantes qui dépend de la surface spécifique du noir de carbone. De plus, un réseau percolant peut apparaître lorsque la distance entre les agrégats devient critique. La caractérisation mécanique montre que le noir de carbone modifie le comportement global du matériau. La raideur, l'hystérésis, la viscosité ainsi que la déformation rémanente augmentent en fonction de la fraction volumique et de la surface spécifique de la charge renforçante. On constate que l'effet Payne et la rigidification dynamique sont d'autant plus importants que la fraction volumique et que la surface spécifique du noir de carbone sont élevées. L'approche micromécanique est abordée au travers d'une seconde étude bibliographique. Les outils nécessaires pour modéliser le comportement des matériaux hétérogènes sont introduits dans le cadre de l'élasticité linéaire ainsi que quelques méthodes permettant l'extension en non linéaire. Un premier modèle autocohérent généralisé (ACG) à « 2+1-phases » est proposé pour modéliser les élastomères chargés. Il s'appuie sur une vision simplifiée de la microstructure supposée être constituée d'une phase de gomme libre plongée dans une phase renforçante. L'intérêt de cette loi de comportement simplifiée est d'avoir un nombre limité de paramètres tout en donnant des résultats intéressants permettant une utilisation industrielle. Un second modèle proposé, $(3\varphi)^2$, s'appuie sur une description fine de la microstructure en intégrant un nombre plus important de phases. La particularité de ce modèle est de traiter le problème à l'échelle de l'agrégat ($0.1 \mu\text{m}$) et à celle du réseau percolant ($100 \mu\text{m}$). Les premières simulations obtenues sur les essais quasi-statiques sont encourageantes car les faibles fractions volumiques sont bien décrites et un seul jeu de paramètres est utilisé pour décrire les deux types de noir de carbone. La validation industrielle sur une pièce complexe a permis de comparer les résultats numériques obtenus avec le modèle ACG à « 2+1-phases » à ceux obtenus avec une loi de Ogden et également aux résultats expérimentaux. Cette application industrielle a mis en évidence les avantages et les limites de cette loi de comportement.

Mots clés : caoutchouc naturel, noir de carbone, modélisation micromécanique, déformation modérée, simulation éléments finis.