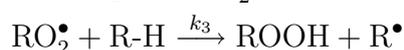
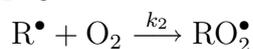


avec $[O_2]$ la concentration en oxygène dans l'éprouvette à la profondeur x . Cette concentration varie entre la valeur à l'équilibre¹ en surface $[O_2]_s$ et une valeur minimale au centre de l'échantillon. D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau qui obéit généralement à la loi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

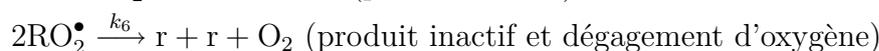
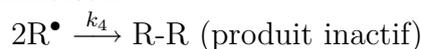
1. initiation



2. propagation



3. terminaison



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

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

2. $k_5^2 = 4k_4k_6$

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

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

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

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

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

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

²Déjà mentionnées dans le paragraphe 2.4.1 page 74.

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

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

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

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

avec :

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

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

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

$\beta = C_2 [O_2]_s$

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

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

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

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

4.1.2 Influence des paramètres

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

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

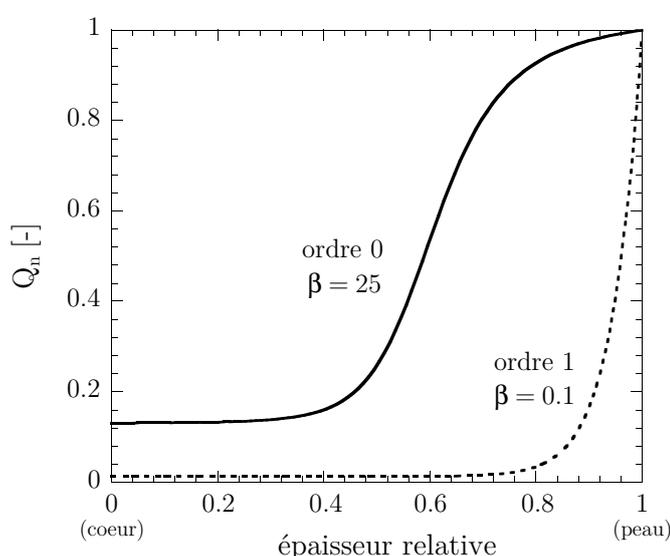


Figure 4.1 – Mise en évidence de deux régimes d'oxydation.

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

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

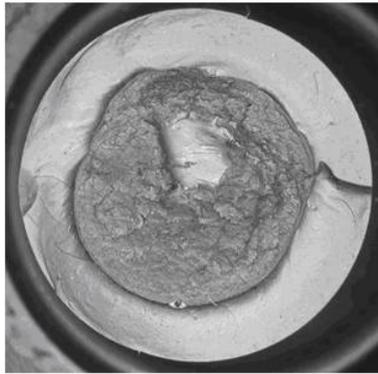


Figure 4.2 – Exemple de faciès de rupture associé à un régime d'ordre 0 obtenu sur une éprouvette AE2 vieillie thermiquement (conditions de vieillissement : 7 jours à 100°C).

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

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

4.1.3 Identification du modèle

4.1.3.1 Modélisation du problème

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

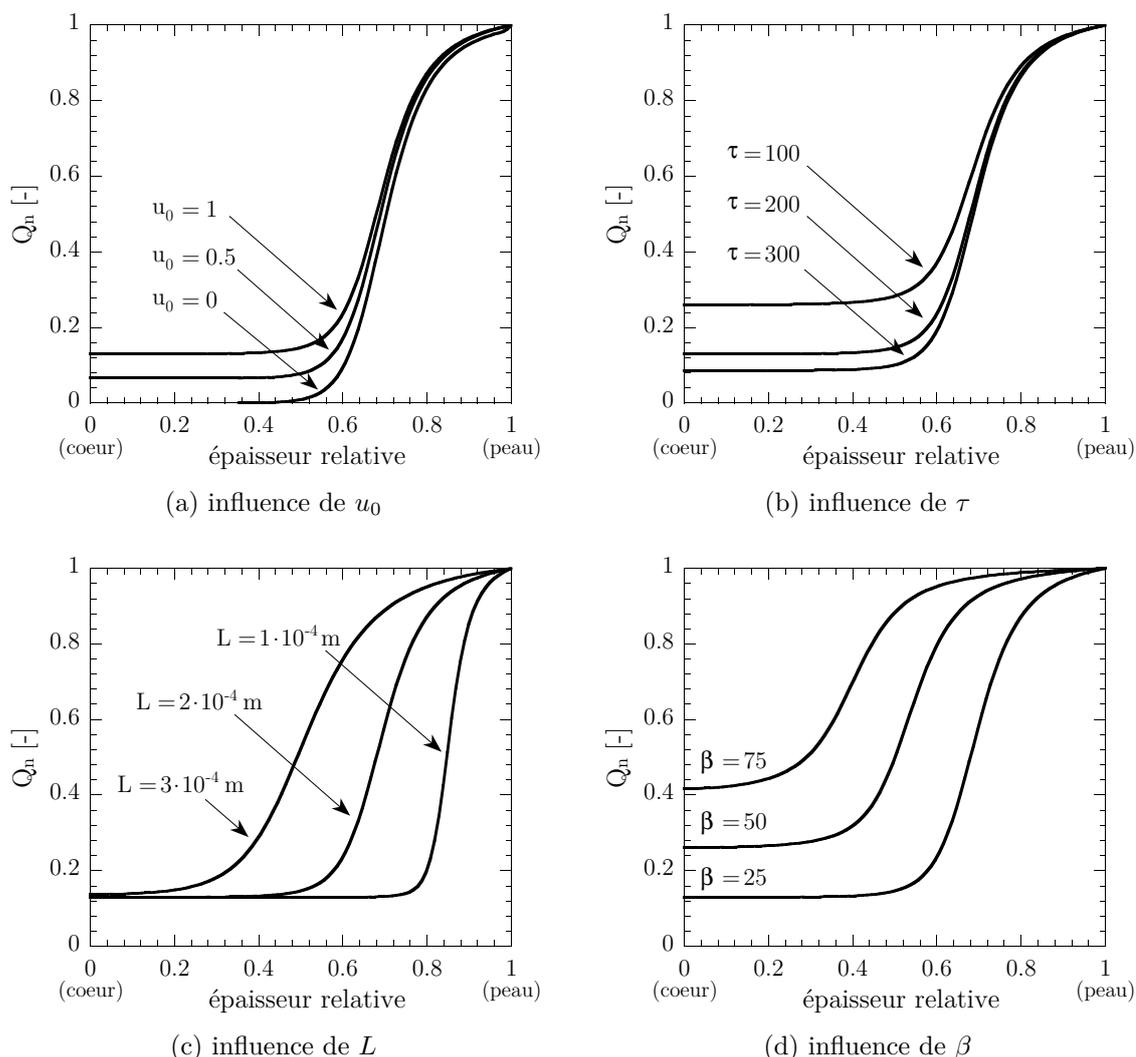


Figure 4.3 – Influence des différents paramètres sur le profil de produit d’oxydation des éprouvettes AE2. Les paramètres de base sont les suivants : $u_0 = 1$, $\tau = 200$, $L = 2 \cdot 10^{-4} m$, $\beta = 25$.

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

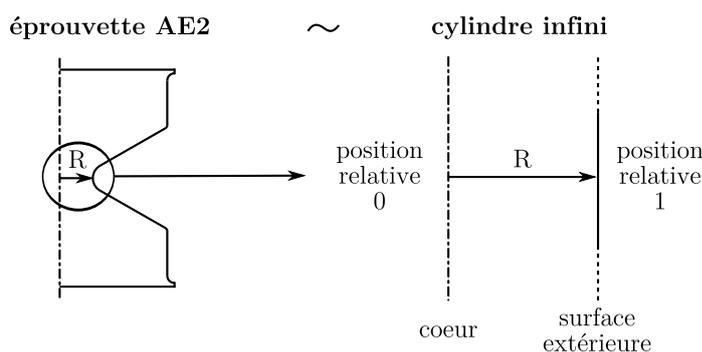


Figure 4.4 – Simplification de la géométrie des éprouvettes AE2 pour la résolution du problème de diffusion/consommation d’oxygène.

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

4.1.3.2 Stratégie d’identification

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.3.3 Identification du modèle

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

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

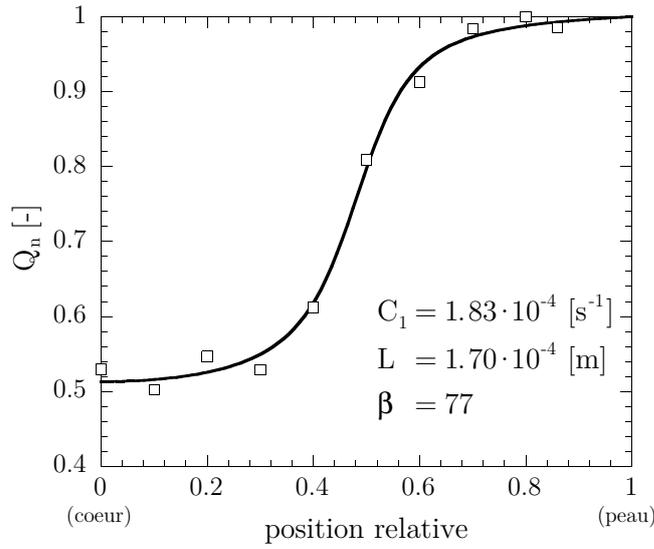


Figure 4.5 – Identification des paramètres du modèle cinétique à partir d'un profil de micro-dureté (condition de vieillissement : 10j à 90°C).

ou encore :

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

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

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

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

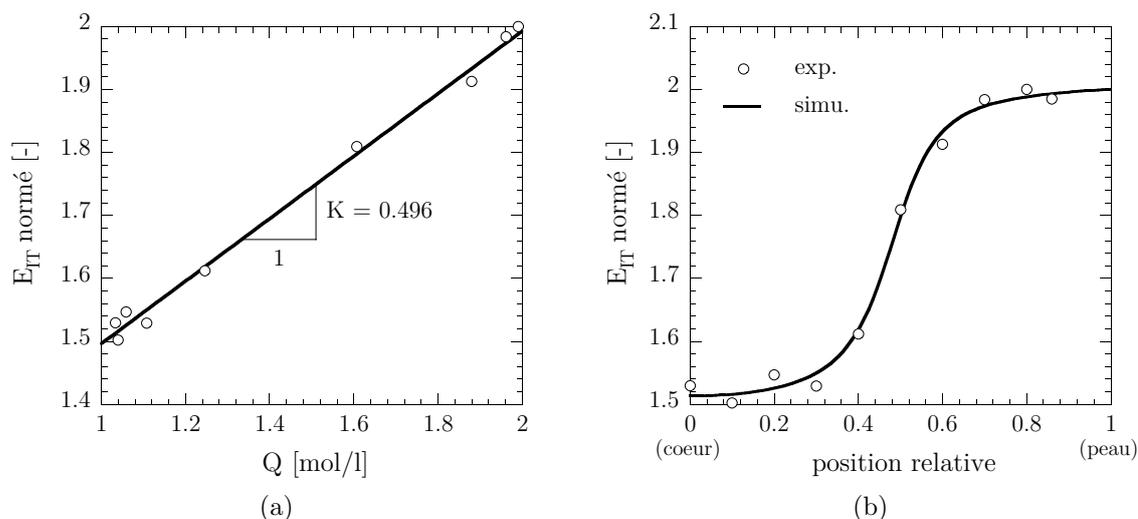


Figure 4.6 – Identification de la constante K reliant les produits d’oxydation à la dureté instrumentée normalisée (a) et simulation d’un profil de micro-dureté après un étuvage de 10 jours à 90°C .

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

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

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

4.1.3.4 Validation de l’identification

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

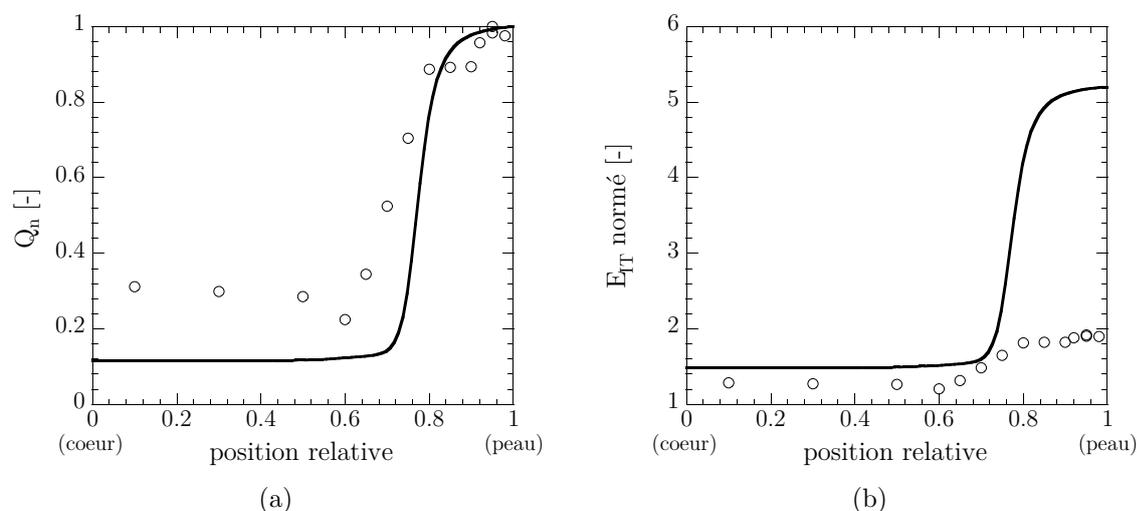


Figure 4.7 – Comparaison entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux obtenus après un vieillissement en température à l'air de 42 jours à 90°C.

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

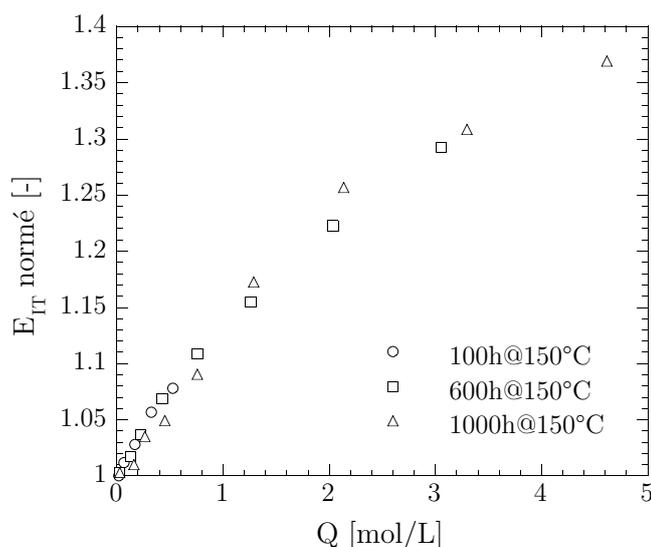


Figure 4.8 – Corrélation entre le produit d’oxydation et le module élastique instrumenté normalisé après un vieillissement thermique à 150°C d’une résine époxy. D’après Olivier *et al.* (2008).

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

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

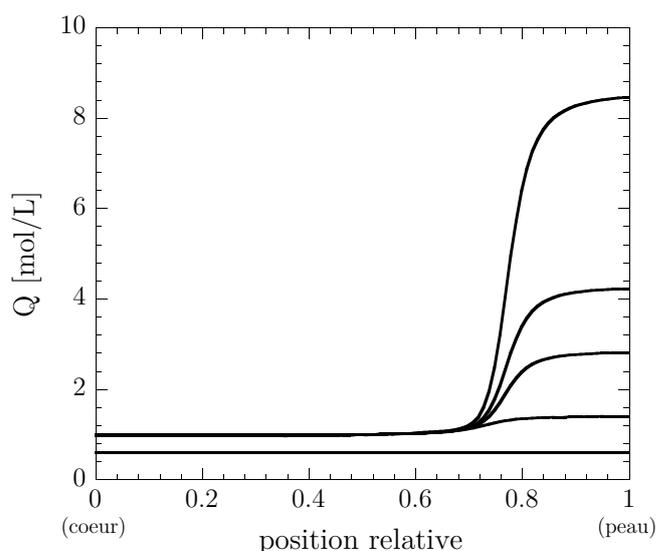


Figure 4.9 – Mise en évidence d’une dépendance linéaire du produit d’oxydation au temps par simulation des profils de produits d’oxydation après 3, 7, 14, 21 et 42 jours.

4.1.4 Conclusion

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

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

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

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

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

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

4.2.1 Difficultés

L'identification de lois de comportement à partir d'un essai de micro-dureté n'est pas un problème trivial. Sa compréhension nécessite une approche numérique et son exploitation pour l'identification de lois de comportement requiert une approche inverse. On définit un problème inverse comme étant un problème consistant à déterminer les causes en connaissant les effets. L'identification inverse consiste à trouver une valeur m inaccessible par l'expérience, à partir de la mesure d'une autre grandeur d directement accessible par l'expérience connaissant un modèle

mathématique du problème direct qui donne explicitement \mathbf{d} à partir de \mathbf{m} . Dans notre cas, la valeur \mathbf{m} représente le jeu de paramètres de la loi de comportement, la grandeur \mathbf{d} , le couple effort-déplacement de l'indenteur et le modèle mathématique, le modèle éléments finis utilisé. La principale difficulté des problèmes indirects est que les mêmes effets peuvent provenir de causes différentes. Il peut donc y avoir plusieurs solutions : il est nécessaire de disposer d'informations supplémentaires pour discriminer les solutions entre elles. Dans notre cas, la connaissance du comportement du matériau en traction uniaxiale nous donnera une indication sur la pertinence des paramètres identifiés.

4.2.2 Démarche d'identification

L'identification inverse de lois de comportement à partir d'essais de micro-dureté nécessite la mise en place de deux outils principaux : un modèle éléments finis *adapté* et un outil d'identification inverse qui s'appuie sur les résultats du calcul par éléments finis. La figure 4.10 présente la démarche générale mise en place pour y parvenir. On retrouve bien entendu les deux blocs énoncés précédemment ainsi que des programmes d'interface écrits en Fortran 90 et en Python permettant d'instaurer un dialogue entre le code de calcul par éléments finis (Abaqus) et le programme dédié à l'optimisation (Boss Quattro). Le choix de ces deux programmes commerciaux résulte de l'opportunité d'en disposer au laboratoire et nous ne discuterons pas des avantages ou limites de ces derniers par rapport à d'autres programmes.

4.2.3 Développement des outils

4.2.3.1 Modèle éléments finis

La qualité des résultats repose, entre autre, sur la pertinence du modèle éléments finis utilisé. Il doit par conséquent être représentatif des essais. Cependant, le temps de calcul est également un facteur d'ordre un dans le choix de cette modélisation puisque plusieurs calculs par éléments finis seront nécessaires pour obtenir le jeu de paramètres optimal (au sens de l'algorithme et de la fonction coût utilisés). Il s'agit donc de proposer un modèle éléments finis minimisant le temps de calcul sans détériorer de manière significative la réponse.

La première approche consiste à modéliser le problème en 3D puisque l'indenteur utilisé est de type Vickers. Pour des raisons de symétrie de l'indenteur, le temps de calcul peut être réduit significativement en ne modélisant qu' $1/8^e$ de la structure (Larsson et Giannakopoulos, 1998). Il est possible de réduire davantage ce temps de calcul en simplifiant la géométrie de l'indenteur : l'indenteur Vickers est approximé par un cône équivalent (Bucaille, 2001). Cette notion d'équivalence s'appuie sur l'égalité des aires projetées de contact, A_p , entre l'indenteur conique et le Vickers :

$$A_p(\text{Vickers}) = A_p(\text{cône}) \iff 24.5 \cdot h^2 = \pi \cdot h^2 \cdot \tan^2 \alpha_{eq} \quad (4.11)$$

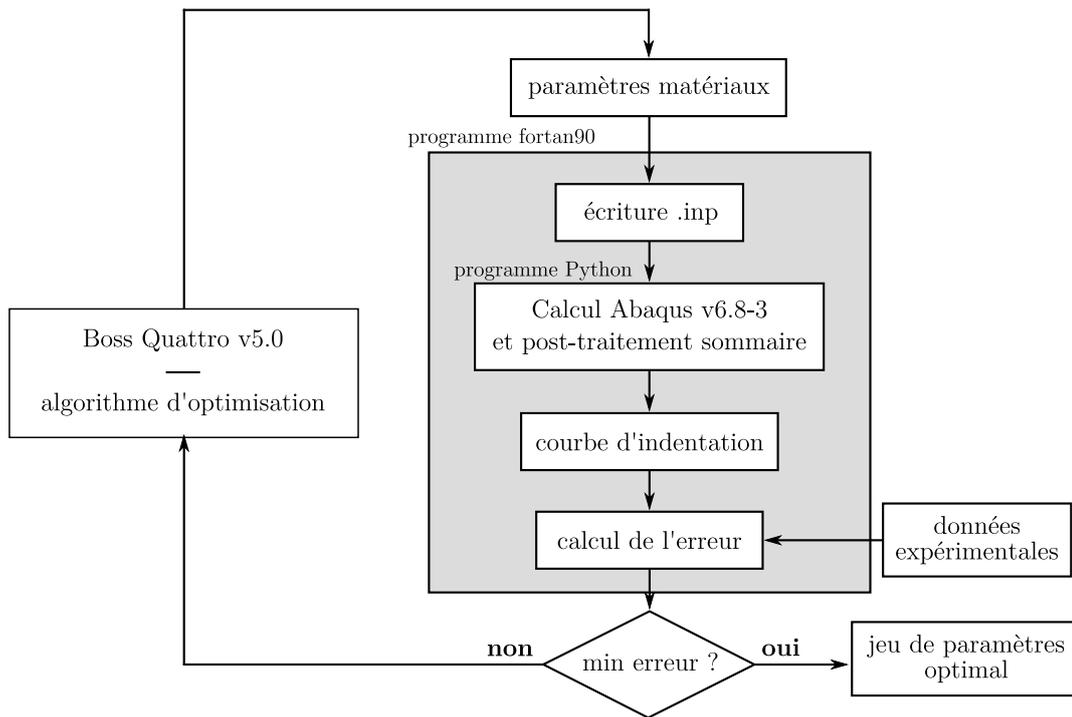


Figure 4.10 – Stratégie d’identification inverse des paramètres.

qui permet ainsi de définir l’angle équivalent α_{eq} :

$$\alpha_{eq} = 70.3^\circ \quad (4.12)$$

Il paraît évident que les champs mécaniques locaux seront affectés par ce changement de géométrie. Aussi, on est en droit de se poser des questions quant à la pertinence de cette approche. La figure 4.11 propose une comparaison des courbes d’indentation pour trois lois de comportement hyperélastique différentes obtenues avec un calcul en 3D basé sur l’indenteur Vickers, et un calcul axisymétrique basé sur le cône équivalent. Comme nous pouvons le constater, les résultats issus des calculs 3D et axisymétriques sont très proches, ce qui permet de valider la simplification géométrique. Dans la suite de ce chapitre, tous les calculs proposés seront réalisés avec un cône équivalent au Vickers. Il est important de souligner que le calcul du cône équivalent est effectué en supposant un indenteur Vickers *parfait*. En réalité, l’indenteur Vickers présentent des « défauts » géométriques sur sa pointe qui peuvent venir affecter les résultats de manière significative (Antunes *et al.*, 2007b). Dans ces conditions, la relation 4.11 n’est plus valable. Toutefois, ne disposant d’aucunes mesures fiables (AFM par exemple) permettant d’évaluer ces imperfections, nous avons fait le choix de considérer l’indenteur parfait.

La modélisation mise en place est représentée sur la figure 4.12. La hauteur et l’épaisseur de l’élastomère sont de 2 mm et la résine dans laquelle est moulée le

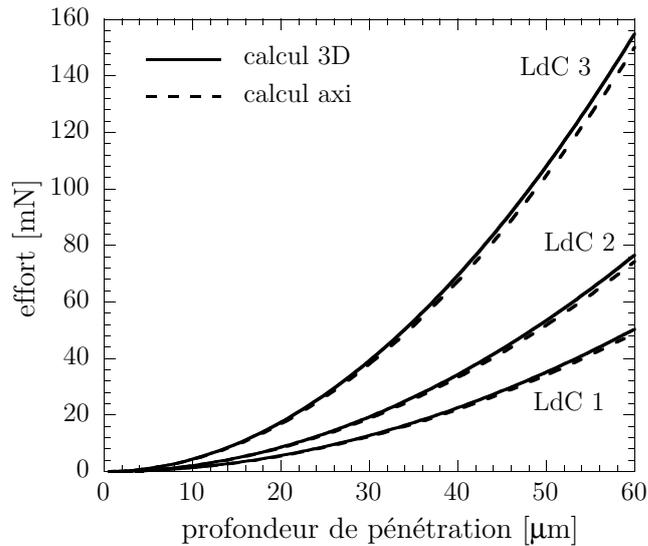


Figure 4.11 – Comparaison des courbes effort-déplacement obtenues à partir d'un calcul 3D et axisymétrique pour 3 potentiels hyperélastiques différents.

caoutchouc est modélisée pour des questions de rigidité. Le comportement de la résine est élastique linéaire ($E = 5 \text{ GPa}$ et $\nu = 0.25$). La valeur de ces coefficients matériaux n'a pas réellement d'importance, c'est plutôt la différence de raideur entre la résine et le matériau indenté qui est importante. A l'interface entre l'élastomère et la résine, des conditions de type *tie* sont imposées : la cinématique des noeuds associés au matériau à caractériser est la même que celle des noeuds de la résine. Le contact entre l'indenteur et le matériau est un contact avec frottement. Celui-ci est caractérisé par une loi de Coulomb et le coefficient de frottement est fixé à 0.1. Une étude préliminaire sur l'influence du frottement a en effet montré que le coefficient de frottement n'affectait pas la réponse globale, *i.e.* la courbe effort-déplacement, et que seul le temps de calcul se trouvait modifié (plus le frottement est important, plus le temps de calcul est conséquent), confirmant ainsi les travaux de Giannakopoulos et Panagiotopoulos (2009). Enfin, soulignons que l'effet d'épaisseur a été étudié et les résultats obtenus ont montré que la réponse ne dépendait pas de l'épaisseur du matériau indenté (pour des épaisseurs comprises entre 1 et 2 mm, soit les épaisseurs rencontrées durant les essais). Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte les variations d'épaisseur qui surviennent durant les mesures de micro-dureté⁴ : le même modèle peut être exploité pour analyser la totalité du profil. Enfin, mentionnons que les premières simulations numériques ont montré qu'il n'était pas nécessaire de mettre en place une procédure de remaillage automatique durant le calcul, ce qui permet de gagner un temps de calcul significatif.

⁴On rappelle que les mesures dans l'épaisseur sont obtenus par polissage. Ainsi, pour les mesures en peau, on trouve 2 mm de matériau sous le point indenté. En revanche, pour les mesures à cœur, soit 1 mm de profondeur, on trouve seulement 1 mm de matériau sous le point indenté.

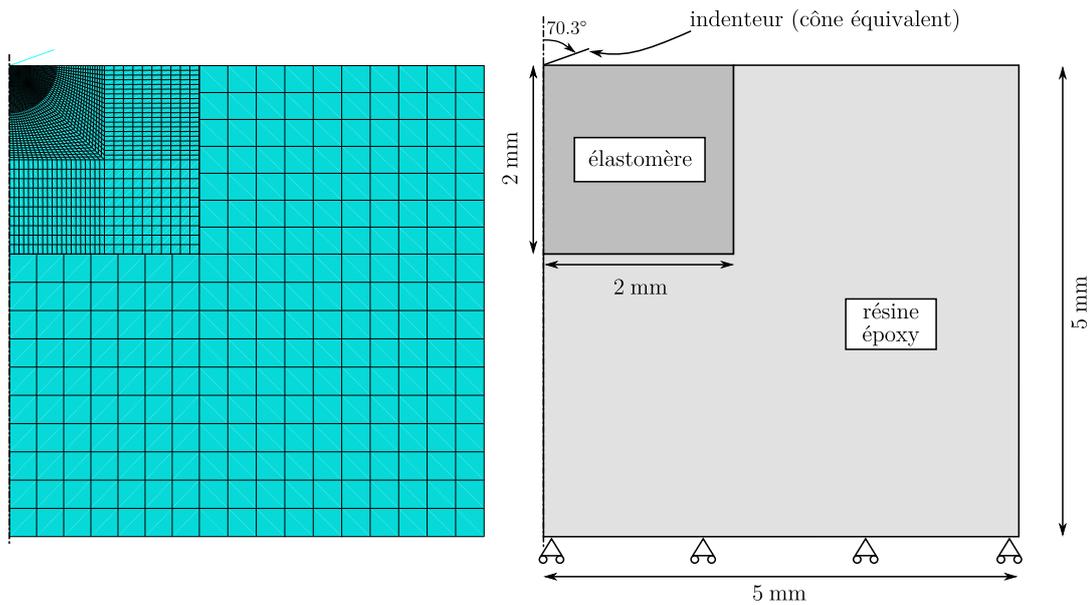


Figure 4.12 – Géométrie modélisée pour les calculs par éléments finis d'indentation.

4.2.3.2 Loi de comportement

A cette modélisation par éléments finis doit être associée une loi de comportement. Dans un premier temps, nous nous limitons à un potentiel hyperélastique. La conséquence directe de ce choix de modélisation est que l'on ne cherchera pas à modéliser la totalité de l'essai d'indentation : on se limitera à la charge (figure 2.10 page 46). Parmi la multitude de potentiels hyperélastiques proposée dans la littérature et évoquée brièvement dans le chapitre 1, notre choix s'est porté sur le potentiel d'Edwards-Vilgis (Edwards et Vilgis, 1986). Ce choix est motivé par l'incapacité des modèles classiques⁵ à reproduire fidèlement le comportement du polychloroprène tout en étant « stable⁶ ». De plus, Sweeney (1999) montre que ce modèle est celui qui permet le plus de souplesse d'identification et le plus à même de représenter une large gamme de comportement tout en ne disposant que de 4 paramètres. Ce modèle n'étant pas proposé par défaut dans le code de calcul Abaqus, il s'agit dans un premier temps de l'implanter numériquement. L'implantation numérique de lois de comportement est un problème technique que nous n'aborderons pas dans le corps du texte. En revanche, le lecteur pourra trouver en annexe D les points clés de cette implantation.

Le potentiel hyperélastique d'Edwards Vilgis fait partie des modèles dits « physiques ». Son établissement s'appuie sur des considérations microscopiques (statistique

⁵Au sens implanté en standard dans Abaqus.

⁶Par instabilité, nous entendons une oscillation de la réponse du modèle lorsque l'on simule le comportement pour les essais de caractérisation qui ne sont pas issus de la base de données exploitée pour l'identification.

des chaînes, modèle de reptation). Il contient 4 paramètres, N_c^* , N_s^* , η et α :

$$W = \frac{N_c^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)I_1}{1 - \alpha^2 I_1} + \ln \left(1 - \alpha^2 I_1 \right) \right] + \frac{N_s^*}{2} \left[\frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{1 - \alpha^2 I_1} \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i^2}{1 + \eta \lambda_i^2} + \ln \left(1 - \alpha^2 I_1 \right) + \sum_{i=1}^3 \ln \left(1 + \eta \lambda_i^2 \right) \right] \quad (4.13)$$

N_c^* est relié à la densité de noeuds de réticulation (noeuds chimiques), N_s^* est relié à la densité de noeuds d'enchevêtrements (noeuds physiques), η représente la résistance au glissement des enchevêtrements, α est relié à l'extensibilité finie des chaînes, I_1 est le premier invariant du tenseur de Cauchy Green gauche \mathbf{B} et λ_i^2 , $i = [1, 2, 3]$, sont les valeurs propres de \mathbf{B} . Ce modèle permet donc de faire la distinction entre des réseaux purement réticulés ($\eta = 0$ ou $N_s^* = 0$), purement enchevêtrés ($N_c^* = 0$ et $\eta \neq 0$) ou partiellement réticulés ($\eta \neq 0$, $N_c^* \neq 0$ et $N_s^* \neq 0$). La figure 4.13 montre l'influence des différents paramètres sur la réponse en traction uniaxiale du modèle. Le paramètre N_c^* permet ainsi de gérer le durcissement observé aux grandes déformations, N_s^* l'augmentation de raideur pour de faibles niveaux de déformation, η retarde le durcissement et α gère l'extensibilité limite des chaînes ($\alpha = 0$ correspond au cas du réseau gaussien). Soulignons que les paramètres N_c^* et α ont la même influence sur l'allure générale de la courbe de traction.

4.2.3.3 Optimisation

L'optimisation est réalisée grâce à Boss Quattro, logiciel développé par la société Samtech. La particularité des algorithmes utilisés réside dans leur rapidité de convergence. Le programme est en effet conçu pour être couplé à un code de calcul par éléments finis (pour réaliser de l'optimisation géométrique par exemple). Les principaux algorithmes implantés sont optimisés afin de donner un résultat fiable en seulement 10 itérations. Une comparaison entre un couplage Abaqus/Boss Quattro et Abaqus/Matlab a permis de montrer, sur un cas test, que 8 itérations étaient nécessaires à Boss pour converger vers la solution, tandis qu'il fallait 500 itérations à Matlab pour converger vers la même solution, illustrant de ce fait la puissance des algorithmes.

Parmi la multitude d'algorithmes implantés, nous avons utilisé l'algorithme GCMMA⁷ proposé par Svanberg (1995). Notre attention s'est portée sur cet algorithme non pas pour ses qualités spécifiques, mais simplement parce qu'il s'agit de l'algorithme proposé par défaut et que nous n'avons rencontré aucun problème particulier lors de son utilisation. Pour plus d'informations sur cet algorithme, le lecteur est invité à lire la documentation de Remouchamps et Radovic (2003).

⁷Globally Convergent Method for Moving Asymptotes

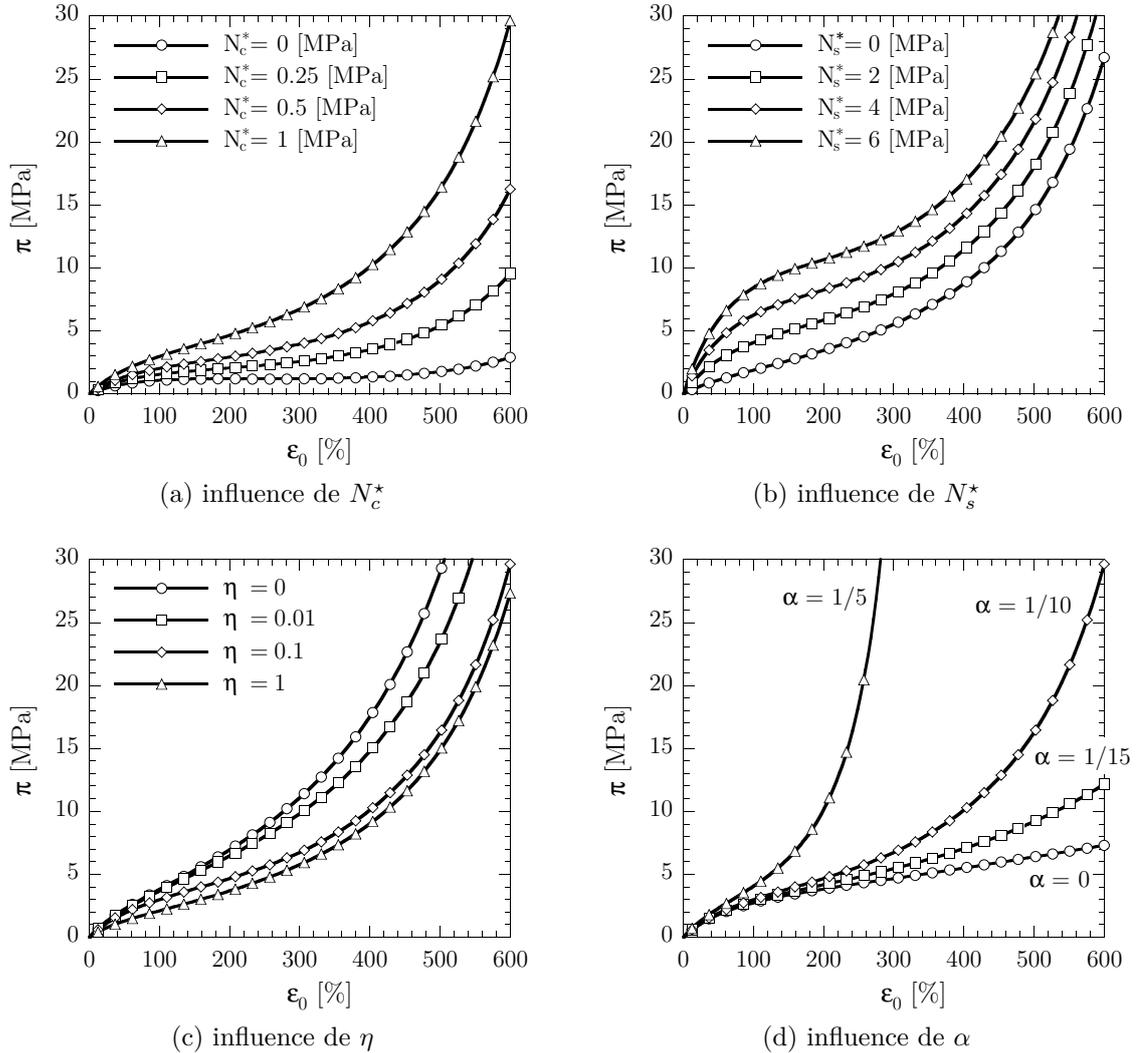


Figure 4.13 – Influence des paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis sur la réponse du modèle en traction uniaxiale.

4.2.4 Calcul des profils de micro-dureté

Nous proposons maintenant d'exploiter cet outil numérique pour identifier une loi de comportement en nous appuyant sur des matériaux vieillis en environnement marin. Nous étudierons plus spécifiquement deux conditions de vieillissement (172 jours à 20°C et 172 jours à 80°C) correspondant à des gradients de propriétés représentatifs de l'ensemble des profils mesurés durant la campagne de vieillissement. L'objectif est d'exploiter les courbes de charge, issues des campagnes d'essais qui nous ont permis d'évaluer les profils de micro-dureté évoqués dans le chapitre 2. Ceci nous permettra d'identifier les paramètres locaux et d'utiliser les essais de traction uniaxiale sur matériaux vieillis pour valider les identifications à partir de la simulation numérique

de cet essai de traction.

4.2.4.1 Construction de la base de données expérimentale

Avant même de pouvoir commencer l'identification à partir de la micro-dureté, la première étape consiste à générer une base de données expérimentale sur laquelle s'appuyer pour l'identification. Comme mentionné dans le chapitre 2, chaque mesure de micro-dureté correspond à une moyenne de 5 mesures. La figure 4.14 propose quelques exemples de courbes effort-déplacement obtenues pour une condition de vieillissement et une profondeur données (seule la charge est représentée). Comme nous pouvons le constater, il existe une dispersion relativement importante qui ne facilite pas le choix d'une courbe au détriment des autres. Pour l'identification, nous avons choisi de conserver les courbes moyennes de chaque condition. Une identification sur les courbes extrêmes du faisceau serait également intéressante et sera étudiée à moyen terme.

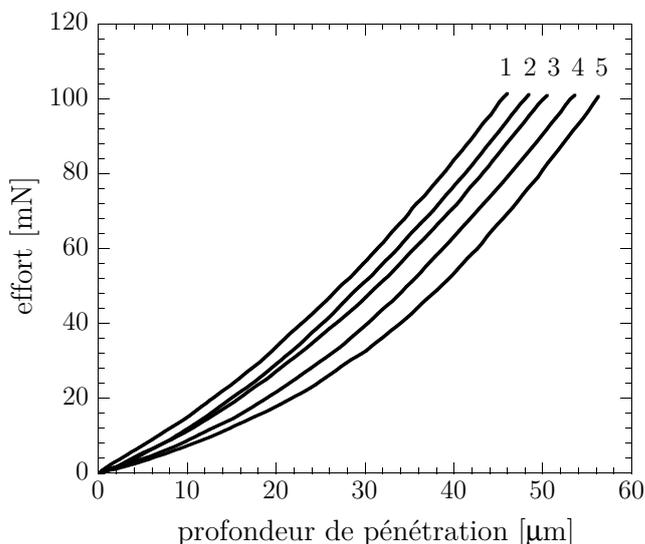


Figure 4.14 – Mise en évidence d'une dispersion expérimentale sur les courbes de micro-dureté.

4.2.4.2 Identification des lois de comportement

Avant d'identifier des lois de comportement locales sur les matériaux vieillis, la première étape consiste à identifier les paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis pour le matériau sain, *i.e.* non vieilli. La figure 4.15 présente les résultats obtenus après identification des paramètres. L'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux est satisfaisante, ce qui permet de vérifier que ce modèle hyperélastique est adapté pour ce matériau. Comme mentionné dans la partie 4.2.1, l'unicité de la solution n'étant pas garantie dans les problématiques d'identification inverse,

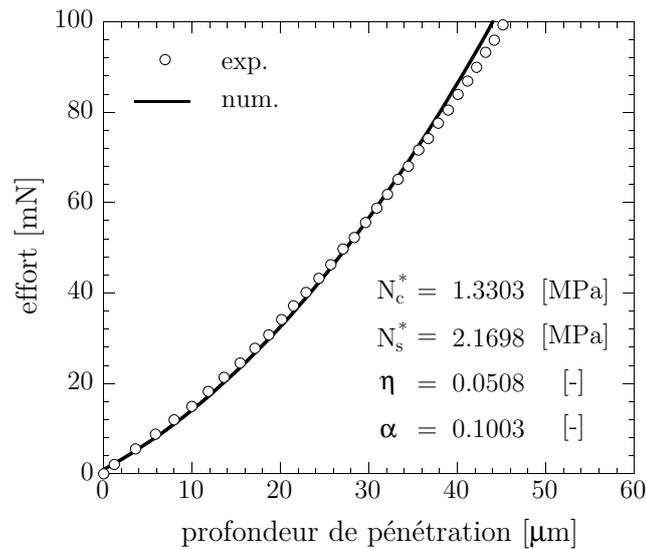


Figure 4.15 – Identification des paramètres de la loi de comportement pour le polychloroprène sain à partir d’un essai de micro-dureté.

nous avons réalisé d’autres identifications en partant de jeux de paramètres initiaux différents. Dans tous les cas, l’algorithme convergeait vers la solution proposée sur la figure 4.15, ce qui renforce notre confiance dans l’identification réalisée puisque le jeu de paramètres semble correspondre au minimum global du problème de minimisation.

Sur la base de cette identification, nous allons maintenant chercher à identifier les paramètres du potentiel d’Edwards-Vilgis pour le matériau vieilli. Compte tenu des observations effectuées dans le chapitre 2 sur le vieillissement marin du polychloroprène, nous choisissons dans un premier temps de ne faire varier que le paramètre N_s^* , *i.e.* la densité d’enchevêtrement. Ce choix est motivé par le fait que les effets du vieillissement marin se traduisent par une augmentation importante de la raideur initiale, correspondant précisément à la zone d’influence de ce paramètre (cf. figure 4.13b). Ce choix paraît cohérent par rapport aux explications microscopiques issues du chapitre 2, mais nous ne tirerons pas directement bénéfice du sens physique des paramètres. La figure 4.16 propose une comparaison entre les résultats expérimentaux et les réponses du modèle après identification des paramètres pour différentes positions dans l’épaisseur des plaques pour une condition de vieillissement donnée (172 jours à 80°C). L’accord entre les essais et les réponses du modèle est très bon, sauf pour de faibles niveaux d’effort où la raideur calculée surestime légèrement la raideur mesurée. Il est possible que cet écart ait pu être diminué en faisant varier les autres paramètres du modèle. Toutefois, la corrélation reste suffisamment bonne pour que l’approche à un paramètre paraisse pertinente. La même démarche est appliquée pour l’autre condition de vieillissement étudiée (172 jours à 20°C). Les profils de N_s^* obtenus sont présentés sur la figure 4.17. D’une manière générale, l’allure des profils obtenus ressemble beaucoup aux profils de micro-dureté présentés dans la chapitre 2.

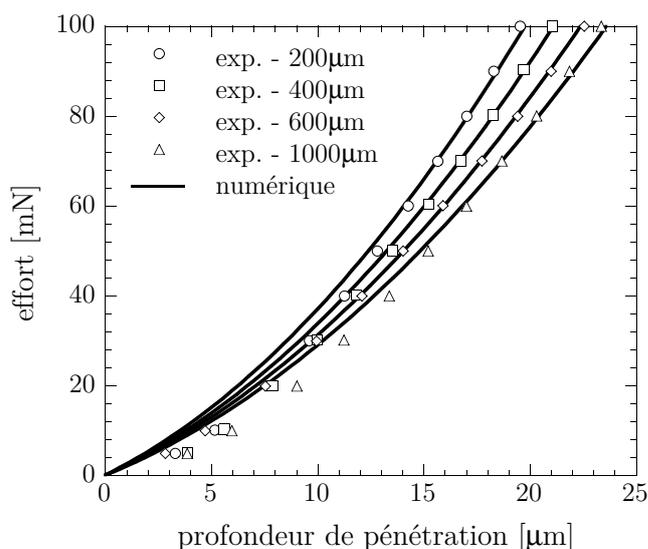


Figure 4.16 – Identification des lois de comportement pour une condition de vieillissement donnée (172 jours à 80°C).

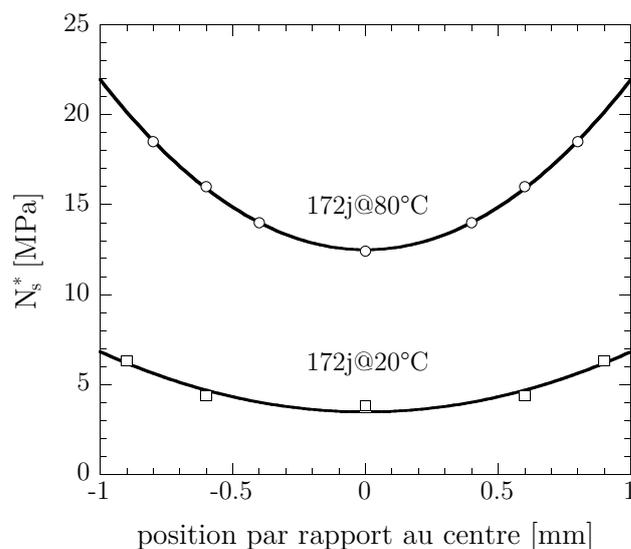


Figure 4.17 – Evolution du paramètre N_s^* identifié à partir des mesures de microdureté pour deux conditions de vieillissement (172 jours à 20°C et 80°C).

Remarque : les différents résultats présentés dans le chapitre 2 ont montré des profils symétriques. C'est pourquoi, les identifications sont réalisées sur les demi-profil qui sont symétrisés par la suite.

4.2.4.3 Validation de l'identification

Nous proposons maintenant de valider les identifications effectuées en simulant les essais de traction associés aux profils de micro-dureté identifiés et utilisés dans le chapitre 2. Contrairement à l'analyse effectuée dans le chapitre 2, les éprouvettes sont ici considérées comme hétérogènes. La confrontation essai/calcul se fera donc sur la réponse de la structure, *i.e.* la courbe effort-déplacement. Pour le calcul de l'effort, on intègre simplement la contrainte sur la section de l'éprouvette, ce qui revient, compte tenu des hypothèses effectuées, à intégrer le paramètre N_s^* suivant l'épaisseur de l'éprouvette. On utilise pour cela les fonctions présentées sur la figure 4.17 (lois du type $ax^2 + b$). La confrontation essai/calcul est présentée sur la figure 4.18 qui permet de constater que la réponse simulée est beaucoup trop raide. Plusieurs hypothèses

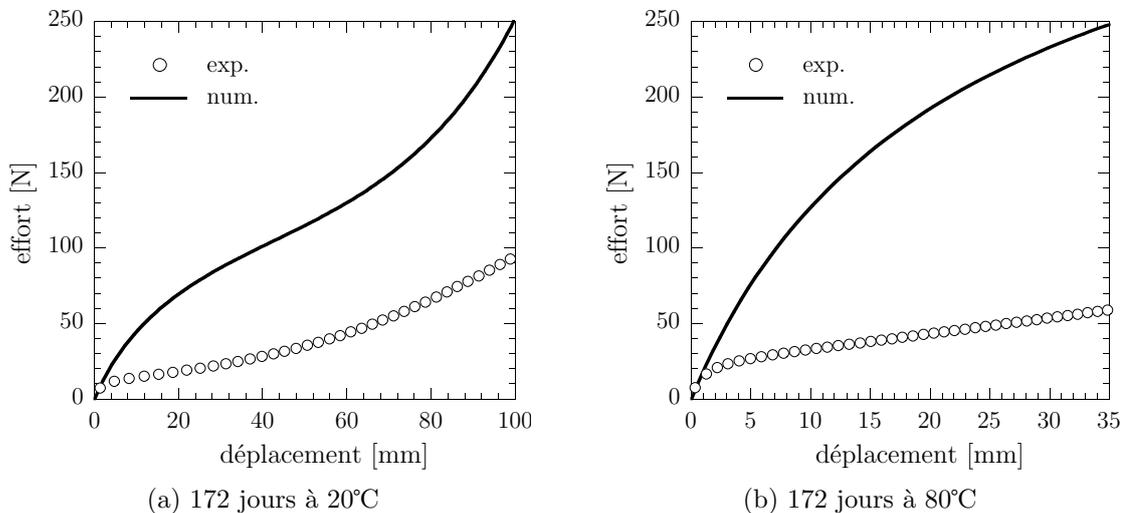


Figure 4.18 – Simulation d'un essai de traction sur des éprouvettes vieilles à gradients de propriétés et comparaison aux résultats expérimentaux.

peuvent être formulées pour tenter de justifier ces écarts :

1. Les modes de sollicitations rencontrés durant l'essai de micro-dureté (compression-cisaillement) sont sensiblement différents de la traction uniaxiale. Un moyen de vérifier la pertinence de cette hypothèse serait de faire la corrélation essais/calculs à partir d'essais de caractérisation induisant des modes de déformation similaires (compression uniaxiale et cisaillement pur) ;
2. la transition d'échelle de la micro-dureté vers l'échelle mésoscopique est délicate. La taille de l'indenteur étant du même ordre de grandeur que la taille caractéristique de la microstructure, le matériau indenté ne peut pas être vu comme homogène à cette échelle. Réaliser l'identification à partir des courbes extrêmes du faisceau paraît être une perspective intéressante ;
3. Les gammes de déformations ne sont pas les mêmes. Cette hypothèse est supportée par le fait que la raideur initiale est correctement prise en compte

pour les deux essais simulés, ce qui montre que le comportement aux petites déformations est bien reproduit.

Pour tenter d'apporter quelques éléments de réponse permettant de rejeter ou non ces différentes hypothèses, quelques études supplémentaires ont été réalisées.

4.2.4.4 Hypothèse n°1 : modes de sollicitation

La première explication qui pourrait justifier les écarts aussi importants entre les résultats expérimentaux et les prédictions numériques est liée aux modes de sollicitations très différents rencontrés durant l'essai d'indentation où la matière est sollicitée en compression/cisaillement et l'essai de traction. Pour apporter des éléments de réponse, nous avons appliqué une démarche inverse à celle présentée précédemment : le potentiel hyperélastique est identifié à partir d'essais classiques de caractérisation incluant les modes de déformations rencontrés durant l'indentation (traction uniaxiale, compression uniaxiale et cisaillement pur) et l'essai de micro-dureté est simulé à partir du jeu de paramètres identifié à partir des essais mésoscopique. Les modes de sollicitations rencontrés sous l'indenteur sont ainsi directement pris en compte lors de l'identification du potentiel. De manière à faciliter la mise en œuvre de cette démarche, elle est réalisée sur le matériau sain que l'on suppose homogène. La figure 4.19 montre les résultats de l'identification des paramètres et montre une fois de plus que ce potentiel est particulièrement adapté pour le polychloroprène. Afin d'être en accord avec l'essai d'indentation, les paramètres sont identifiés sur le comportement de *première charge*. Nous réalisons ensuite un calcul d'indentation en utilisant les

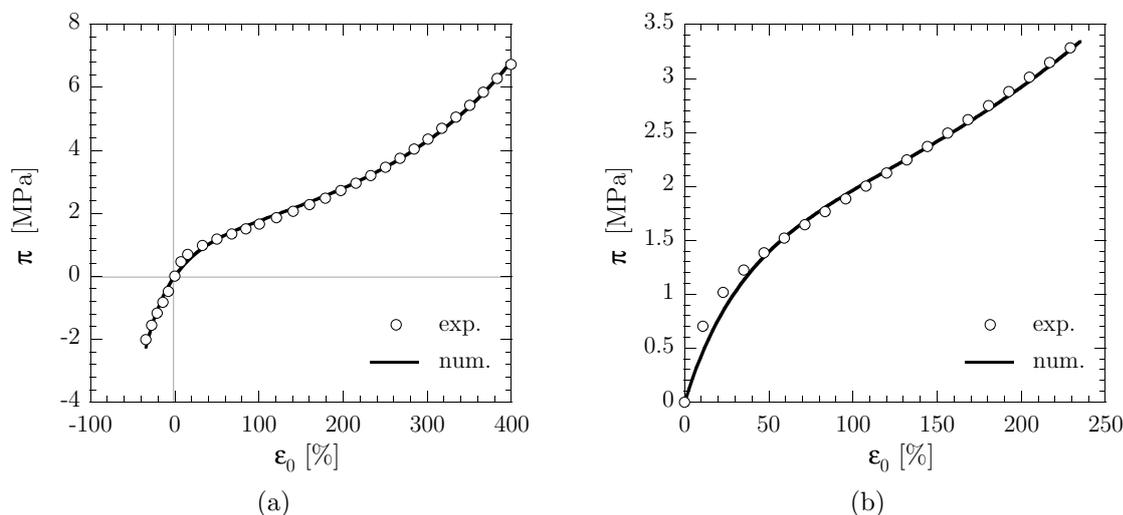


Figure 4.19 – Identification des paramètres du potentiel d'Edwards-Vilgis à partir d'essais de traction uniaxiale, compression uniaxiale (a) et cisaillement pur (b). Les paramètres identifiés sont : $N_c^* = 0.6632$ MPa, $N_s^* = 1.1732$ MPa, $\eta = 0.4571$, $\alpha = 0.1058$.

paramètres identifiés précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.20 qui montre que l'on sous-estime largement la réponse à l'indentation. Sur cette

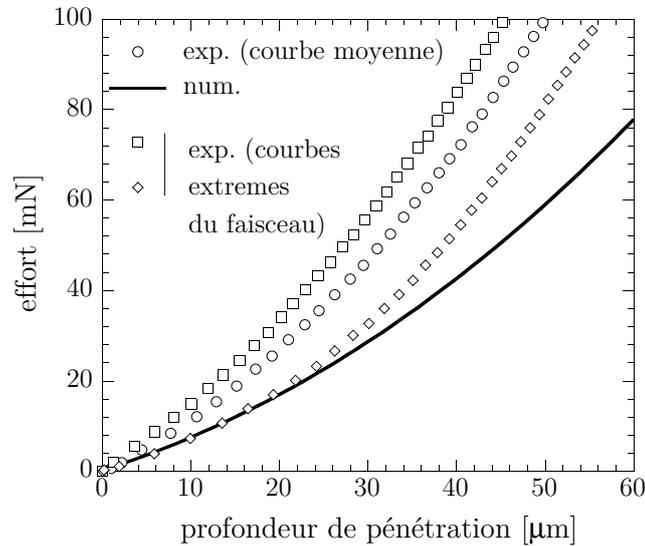


Figure 4.20 – Simulation d'un essai de micro-dureté avec le jeu de paramètres identifié sur la base d'essais de caractérisation standard (traction uniaxiale, compression uniaxiale et cisaillement pur) et comparaison aux résultats expérimentaux.

figure, nous avons également indiqué les deux courbes expérimentales qui constituent l'enveloppe du faisceau de courbes (dispersion). Il est intéressant de noter que si l'on considère la courbe la moins raide, les prédictions numériques coïncident avec les résultats expérimentaux, du moins pour de faibles profondeurs de pénétration (jusqu'à $25 \mu\text{m}$). L'hypothèse n°1 énoncée dans le paragraphe précédent peut donc être rejetée : les différences de modes de sollicitation ne sont pas responsables de l'échec constaté lors de la transition d'échelle de la micro-dureté vers l'échelle mésoscopique.

4.2.4.5 Hypothèse n°2 : dimension relative de l'indent par rapport à la microstructure

Nous cherchons maintenant à vérifier la pertinence de l'hypothèse n°2 : la taille de l'indenteur étant du même ordre de grandeur que celle de la microstructure, on ne peut pas considérer le matériau comme homogène à cette échelle. Pour cela, nous allons étudier d'autres matériaux dont la taille caractéristique de la microstructure est plus faible que celle du polychloroprène : un caoutchouc naturel non chargé et le caoutchouc naturel étudié dans le chapitre 2⁸. La figure 4.21a propose une

⁸L'analyse par micro-tomographie aux rayons X présentée dans le chapitre 3 a en effet montré que les inclusions (charges, etc.) étaient plus petites que celles observées sur le polychloroprène. On sollicite donc, *a priori*, un volume plus représentatif d'un comportement moyen homogène par micro-dureté.

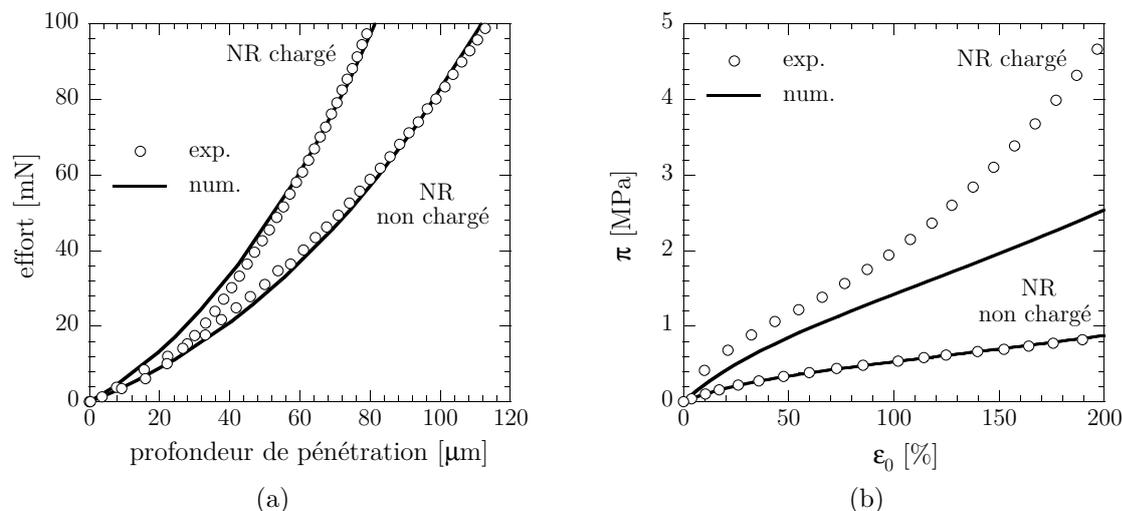


Figure 4.21 – Identification des paramètres du potentiel d’Edwards-Vilgis par micro-dureté dans le cas des caoutchoucs naturels chargé et non chargé (a) et simulation d’un essai de traction uniaxiale à partir du jeu de paramètre ainsi identifié (b).

comparaison des courbes expérimentales et numériques après identification des paramètres sur la réponse en indentation. L’accord entre les deux approches est bonne, bien que l’on eut probablement pu l’améliorer davantage en changeant de potentiel hyperélastique. Une fois les paramètres identifiés, il devient possible de simuler un essai de traction uniaxiale. La figure 4.21b propose une confrontation entre la prédiction numérique utilisant les jeux de paramètres identifiés de manière inverse par micro-dureté et les résultats expérimentaux. Pour le caoutchouc naturel chargé, le même problème que pour le polychloroprène est rencontré, *i.e.* la transition d’échelle est délicate et le jeu de paramètres identifié par micro-dureté n’est pas adapté pour simuler le comportement mésoscopique en traction uniaxiale. En revanche, pour le caoutchouc naturel non chargé, l’accord entre les résultats expérimentaux et la simulation est excellent. On peut donc en conclure que pour les matériaux chargés, la micro-dureté instrumentée semble être une mesure trop locale pour être exploitée pour l’identification de lois de comportement. Ce constat semble finalement cohérent avec la dispersion expérimentale observée. Plus le matériau est chargé, plus la dispersion est importante car la réponse dépend fortement du point impacté et de la microstructure présente dans son environnement proche (figure 4.22). Dans le cas des matériaux non chargés, la microstructure est plus homogène et la dispersion en micro-dureté devrait être quasi-inexistante, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux. Les résultats présentés sur la figure 4.21 pour le caoutchouc naturel non chargé montrent également que les paramètres identifiés en indentation permettent de simuler correctement le comportement en traction sur une large gamme de déformation, ce qui nous inciterait à rejeter l’hypothèse n°3. Différentes analyses complémentaires restent toutefois à mener afin de pouvoir être

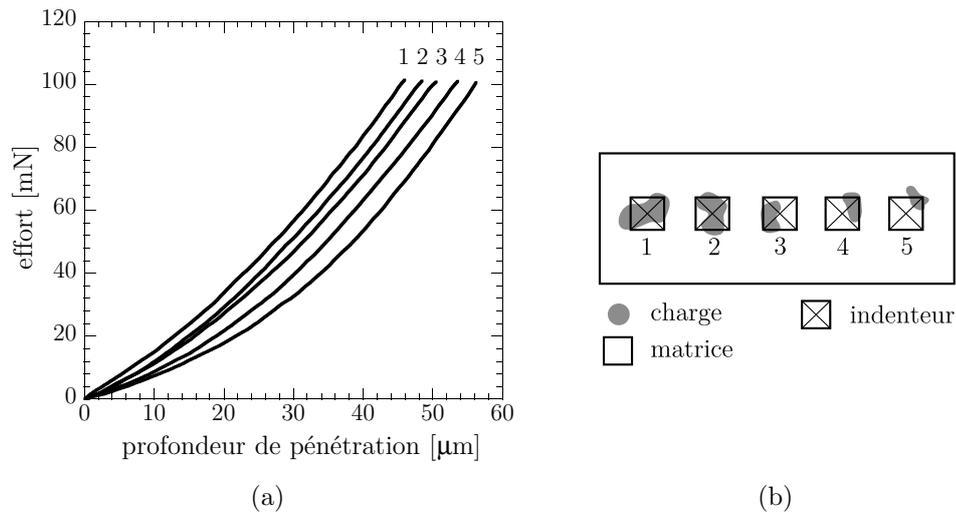


Figure 4.22 – Explication de la dispersion en micro-dureté à partir d’une description sommaire de la microstructure imaginée présente sous l’indenteur et dans son environnement proche.

affirmatif.

4.2.5 Bilan

Une méthodologie permettant l’identification de lois de comportement hyperélastique sur la base d’un essai de micro-dureté à été présentée. Cette méthodologie repose sur le couplage entre un code de calcul par éléments finis et un logiciel dédié à l’optimisation. Pour illustrer cette méthodologie, nous avons utilisé les outils mis en place pour identifier une loi de comportement locale en nous appuyant sur les matériaux vieillis en environnement marin présentés dans le chapitre 2. Les différents résultats ont montré la faisabilité de cette démarche dans des temps tout à fait acceptables mais ont également montré que cet essai était trop local pour les matériaux chargés dans le sens où la dimension caractéristique du volume affecté est du même ordre de grandeur que la microstructure. A cette échelle, le matériau ne peut pas être considéré comme homogène. Pour faciliter/améliorer la transition d’échelle de la micro-dureté vers l’échelle supérieure, *i.e.* l’échelle des essais mésoscopiques, nous pouvons envisager deux possibilités :

- utiliser une loi de comportement « micro-macro » prenant en compte les spécificités de la microstructure et applicable pour du calcul de structure à l’échelle mésoscopique et macroscopique ;
- changer la géométrie de l’indenteur (remplacer le Vickers par une bille par exemple) de manière à augmenter la surface de contact à effort identique, permettant dès lors une meilleure homogénéisation du comportement pour le volume affecté par l’indenteur.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les outils constituant les chaînons manquants nécessaires à la mise en place de la démarche présentée en fin de chapitre 1 et reposant majoritairement sur l'exploitation de la micro-dureté comme passerelle des mécanismes de dégradation vers les lois de comportement. L'objectif n'était pas de proposer des outils « clés en main », mais plutôt d'évaluer la faisabilité de ce type de démarche en nous appuyant sur des modèles de la littérature. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons exploité la micro-dureté comme outil servant à l'identification de modèles cinétiques. Les différents résultats présentés ont montré qu'elle permettait d'apporter des éléments précieux mais qu'elle ne permettait pas de s'affranchir d'une analyse physico-chimique fine. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons cherché à utiliser la micro-dureté pour identifier des lois de comportement par une analyse inverse reposant sur le couplage entre un code de calcul par éléments finis et un outil dédié à l'optimisation. Les différents résultats présentés sont encourageants et ont montré la faisabilité de cette démarche dans des temps tout à fait compatibles avec les exigences industrielles. Il ressort néanmoins qu'en raison de la nature hétérogène de nos matériaux, la transition d'échelle est délicate. Différentes pistes ont pu être proposées et n'ont pas été vérifiées faute de temps. Finalement, ces résultats sont riches et illustrent la nécessité de poursuivre les développements.



Conclusion et perspectives

Savez-vous ce qu'est la recherche ? On part sur une question et on trouve en cours de route des faits qui vous en posent une autre.

Philippe Meyer
Les Progrès du progrès

L'objectif de cette étude était d'améliorer les démarches industrielles existantes pour mieux maîtriser la durée de vie des pièces élastomères soumises à des environnements agressifs. Les fils conducteurs qui nous ont guidés dans cette étude sont :

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

Nous avons, dans un premier temps, lancé une vaste campagne de vieillissement pour deux matériaux différents, représentatifs des applications développées par les partenaires industriels du projet FEMEM, mais couvrant également une large gamme d'applications. Celle-ci repose sur la mise en place de protocoles de vieillissements accélérés spécifiques à chaque matériau, dont la pertinence vis à vis de structures vieillies en service a été montrée. Des caractérisations à toutes les échelles ont ensuite été menées. L'analyse physico-chimique, réalisée pour les deux matériaux, a ainsi révélé des mécanismes de dégradation d'une grande complexité, y compris pour le caoutchouc naturel vieilli en température à l'air, alors que ce type de vieillissement est bien détaillé dans la littérature et est supposé mieux connu. Cette difficulté d'interprétation et de compréhension est imputable à la formulation de nos matériaux. Nous avons toutefois pu définir des grandeurs physiques représentatives du

degré d'avancement des réactions de dégradation qui se sont révélées être très bien corrélées avec la micro-dureté, ce qui nous donne une grande confiance quant à la pertinence de cet outil mécanique comme passerelle entre la physico-chimie et la mécanique. Nous avons ensuite présenté une démarche d'analyse classique des essais de caractérisation standard permettant une extrapolation des résultats provenant du vieillissement accéléré aux conditions d'utilisation. Les résultats ont montré que l'approche arrhéniennienne fonctionnait pour le polychloroprène vieilli en environnement marin, mais uniquement lorsqu'elle était appliquée à une grandeur cinématique. Nous avons illustré ce résultat pour la déformation nominale à rupture. Concernant le caoutchouc naturel, les différents résultats ont mis en avant un comportement non-arrhéniennien quelque soit la grandeur suivie. Les trois régimes de vieillissement mis en avant ont pu être associés à un changement des mécanismes de dégradation. Enfin, la pertinence de la base de données générée a pu être validée grâce à la confrontation, pour les deux matériaux, avec des données issues de structures vieilles en service.

A ce stade de l'étude, nous disposons de nombreux résultats expérimentaux généralement jugés suffisants pour dimensionner les structures industrielles à la fatigue et au vieillissement. Toutefois, nous avons mis en avant les limites de cette approche :

- aux durées de vieillissement conséquentes s'ajoutent des temps de caractérisation des propriétés à la fatigue importants qui ne sont pas nécessairement compatibles avec les exigences de productivité industrielle ;
- la transposition des résultats issus de caractérisation standard sur éprouvettes vers les structures massives n'est pas possible ou réaliste en raison de la non prise en compte des gradients de propriétés induits par le vieillissement.

C'est pourquoi, nous avons développé des moyens expérimentaux et numériques permettant d'apporter des éléments de réponses à ces deux limitations. Ainsi, dans le chapitre 3, une méthode de détermination rapide des propriétés en fatigue reposant sur des mesures de température et de suivi des populations de défauts a été proposée. Bien que validée à l'heure actuelle pour des matériaux sans gradients de propriétés, cette méthode originale et prometteuse couplant deux moyens de mesures peu utilisés dans le monde des élastomères a permis une description fine de la signature thermique de nombreux phénomènes et un suivi de l'endommagement. Ce dernier point nous a par ailleurs permis d'investiguer les mécanismes d'initiation et de propagation de fissure.

Les éléments nécessaires à l'extension de cette méthode de caractérisation rapide aux matériaux vieillis, *i.e.* aux matériaux à gradients de propriétés, requièrent la définition d'une loi de comportement locale. Les résultats mis en avant dans le chapitre 4 ont présenté les premiers résultats d'une démarche numérique permettant l'estimation des gradients de propriétés à partir d'un modèle cinétique et repose sur l'utilisation de la micro-dureté comme passerelle pour permettre l'identification de lois de comportement à partir d'une analyse inverse de l'essai. Les modèles utilisés ont cependant permis de montrer que cette démarche est complexe à mettre en