

Etude bibliographique

Sommaire du chapitre 1

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 15 |
| 1. Généralités | 16 |
| 1.1. Historique | 16 |
| 1.2. Elastomères : définition | 16 |
| 2. Comportement mécanique | 20 |
| 2.1. Effet Mullins | 20 |
| 2.2. Effet Payne..... | 21 |
| 2.3. Impact de la température et de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique | 22 |
| 2.4. Grandes déformations et viscolélasticité | 23 |
| 2.5. Comportement hystérique et auto-échauffement..... | 25 |
| 3. Cristallisation sous tension | 28 |
| 3.1. Présentation et rappel historique..... | 28 |
| 3.2. Etude de la cristallisation sous tension par la technique WAXS..... | 29 |
| 3.3. Cas du Polychloroprène | 30 |
| 4. Comportement en fatigue des élastomères | 30 |
| 4.1. Deux approches distinctes | 30 |
| 4.2. Nucléation et propagation de fissure | 35 |
| 4.3. Impact de la cristallisation sous tension | 37 |

Introduction

Ce chapitre a pour objectif la présentation de généralités sur les caoutchoucs nécessaires afin d'aborder dans de bonnes conditions les chapitres suivants, à savoir l'étude du comportement en fatigue du polychloroprène.

Nous définissons dans un premier temps ce qu'est un élastomère. Nous présentons également les constituants utilisés dans la formulation d'un caoutchouc nécessaire pour obtenir les caractéristiques recherchées.

Nous présentons par la suite le comportement mécanique des élastomères à travers plusieurs phénomènes propres à ces matériaux : présentation des effets Mullins et Payne, observation de l'impact de la température et de la vitesse de sollicitation, la viscoélasticité ou encore le comportement hystérétique.

Le paragraphe suivant est consacré à la cristallisation sous tension. Les résultats obtenus avec la technique de diffraction par rayon X aux petits angles (WAXS) seront plus particulièrement présentés.

Enfin, le comportement en fatigue des élastomères sera abordé à travers trois sous parties : la présentation des deux approches classiques de ce problème, la description des mécanismes de nucléation et de propagation d'une fissure et enfin de l'impact de la cristallisation sous tension.

1. Généralités

1.1. Historique

Le caoutchouc provient du latex issu de différentes plantes dont l'hévéa que l'on trouve initialement en Amérique du Sud.

L'apparition de ce matériau dans la vie courante des Amérindiens est datée du VI^{ème} siècle après JC puisqu'ils s'en sont servi pour faire des bouteilles, des torches, des vêtements ou encore des balles.

Au milieu du XVIII^{ème} siècle, Charles-Marie de La Condamine, à qui on doit la francisation de « cao tchu » ou l'arbre qui pleure, et François Fresneau redécouvrent le caoutchouc naturel en Amérique du Sud.

La première application industrielle apparaît en 1791 avec le dépôt d'un brevet par Samuel Peal visant à l'imperméabilisation de tissus.

En 1823, le savant écossais Macintosh découvre que la benzine (mélange d'hydrocarbures de type benzène, toluène et xylène) permet de rendre le caoutchouc naturel à nouveau malléable.

En 1839, Charles Goodyear fait la découverte de la vulcanisation, étape fondamentale pour l'utilisation des caoutchoucs dans l'industrie. Ce procédé permettant de donner à ce matériau une élasticité est ensuite breveté par Thomas Hancock.

En 1876, afin de briser le monopole brésilien, Henry Wickham rapporte d'Amérique du Sud 70000 graines d'hévéa qui seront replantés par la suite dans toutes les colonies britanniques en Asie.

Les années 1930 voient la commercialisation des premiers caoutchoucs synthétiques, issues de l'industrie pétrolière.

Depuis lors, les caoutchoucs naturels (environ 40% de la production mondiale de caoutchoucs) ou synthétiques occupent une place prépondérante dans l'industrie de par leurs capacités à se déformer et à amortir.

1.2. Elastomères : définition

1.2.1. Un polymère particulier

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules de même nature chimique. Une macromolécule, ou chaîne, est la mise bout à bout de la même répétition d'un groupement de molécules appelé monomère liées entre elles par des liaisons covalentes Figure 1. 1.

Trois types de polymères existent : les polymères naturels, les polymères semi synthétiques (réalisés à partir de polymères naturels) et les polymères synthétiques fabriqués par réaction de polymérisation.

Les polymères sont de plus répartis en trois groupes basés sur le degré de cristallisation, le taux de réticulation ou encore la température de transition vitreuse : les thermodurcissables, les thermoplastiques et les élastomères.

Le Tableau 1. 1 rappelle les élastomères couramment utilisées ainsi que leurs caractéristiques.

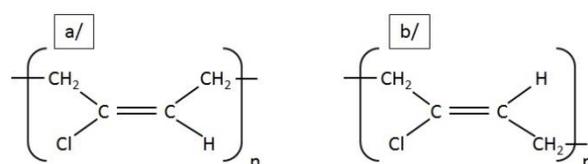


Figure 1. 1 – Monomère du polychloroprène en configuration a/ CIS – 1,4 et b/ Trans – 1,4

| Elastomère | Caoutchouc Naturel (NR) | Polyisoprène (IR) | Polybutadiène (BR) | Styrène butadiène (SBR) | Polychloroprène (CR) | Nitrile (NBR) | Nitrile Hydrogéné (HNBR) | Polyuréthanes (PUR) | Butyl (IIR) | EPDM | Silicones (MVQ) | |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|---------------|--------------------------|---|-------------|-------------|-----------------|--------------|
| Densité | 0,93 | 0,91 | 0,94 | 0,94 | 1,23 | 1 | 1 | 1,05 | 0,92 | 0,86 | 0,98 | |
| Propriétés mécaniques statiques | Traction rupture (MPa) | E <25 | TB 21 | AB 18 | TB <20 | TB <20 | TB <20 | B 20 | E <30 | B 15 | B 20 | M 20 |
| | Déchirement | TB | B | AB | B | TB | B | TB | E | B | AB | F |
| | Abrasion | TB | TB | E | TB | B | TB | TB | E | AB | AB | F |
| | DRC 100°C | F | F | M | M | M | AB | AB | F | B | B | E |
| Propriétés Dynamiques | Résilience | TB | TB | E | B | TB | B | B | E | F | B | B |
| | Flexion | TB | TB | TB | B | TB | B | B | M | TB | TB | B |
| Tenue au vieillissement | Air | M | M | B | AB | TB | AB | AB | E | TB | E | E |
| | Lumière | M | M | AB | AB | TB | AB | B | E | TB | E | E |
| | Ozone | N | N | N | N | B | N | AB | TB | TB | E | E |
| | Chaleur | F 90°C | F 90°C | M 95°C | AB 105°C | AB 115°C | B 125°C | B 150°C | F 85°C | B 150°C | TB 160°C | E > 250°C |
| Tenue à : | Flamme | N | N | N | N | TB | M | M | M | N | N | N |
| | Tg (°C) (DSC) | -72 | -72 | -112 | -50 | -45 | -20 à 45 | -50 | -55 | -65 | -55 | -120 |
| | Tenue au froid | B -45°C | B -45°C | E -70°C | AB -30°C | M -25°C | F -10 à 30°C | AB -40°C | AB -35°C | AB -40°C | AB -35°C | E -85°C |
| Isolation électrique | TB | TB | B | B | M | F | F | F | TB | E | E | |
| Note | E | TB | B | AB | M | F | N | DRC : | | | | |
| | Excellent | Très bien | Bien | Assez bien | Moyen | Faible | Nul | Déformation rémanante après compression | | | | |

Tableau 1. 1 - Différentes matrices élastomères utilisées et leurs caractéristiques [Martinon 2013]

1.2.2. Formulation

Pour obtenir des caractéristiques intéressantes, il faut rajouter des composants dans le caoutchouc qui avant cette étape est qualifié de cru. La mise au point de la composition finale du caoutchouc est appelée formulation et est une étape assez complexe. En effet, les différents types de composants vont avoir des effets sur le comportement du mélange. Il peut cependant arriver que ces composants aient des effets antagonistes. Dans ce cas, le formulateur cherche à atteindre un équilibre entre tous ces effets, en jouant sur la quantité des différents éléments ajoutés.

Nous allons donc maintenant présenter ces composants ainsi que leurs effets une fois ajoutés au mélange qui formera le caoutchouc.

1.2.2.1. Les charges

Les charges sont une première famille de composants. Elle se divise en trois grandes catégories :

- 1- Les charges renforçantes : le noir de carbone et la silice. L'ajout de ces charges va améliorer les propriétés mécaniques du mélange (augmentation de la viscosité, de la dureté, du module et de la densité tout en diminuant la déformation maximale globale).

Dans ce cas, plusieurs paramètres en plus de la nature interviennent dans l'impact de l'ajout de la charge au mélange.

- a- Diamètre moyen : Le diamètre des particules de charge varie avec le mode de fabrication. Il en résulte que le pouvoir renforçant d'une charge augmente lorsque le diamètre moyen des particules diminue (Figure 1. 2.a/). Cependant, les noirs de carbone à fines particules sont plus difficiles à incorporer, ce qui limite ce pouvoir renforçant.
- b- Surface spécifique : La surface d'une particule présente un grand nombre de cavités. Cela a pour conséquence que plus la surface spécifique associée est importante, meilleures

seront les caractéristiques mécaniques (Figure 1. 2.b/). Il faut noter également que l'échauffement interne sera alors plus élevé.

- c- Structure : Celle-ci est définie par la manière dont les particules élémentaires s'associent entre elles. Une charge à haute structure (ie formée par un grand nombre de particules élémentaires) se disperse facilement, le module et la dureté en seront plus élevés mais la charge sera moins renforçante (Figure 1. 2.c/).

Dans les faits, les particules de silice et de noir de carbone possèdent des particules de diamètre comparable mais la nature minérale des premières induit une compatibilité réduite avec les élastomères ce qui ne permet pas de tirer parti de leur bonne surface spécifique et d'obtenir des caractéristiques aussi élevées. L'ajout de silane permet néanmoins de corriger ce problème. Il est à noter que cela dépend également fortement de la matrice élastomère choisie, puisque par exemple pour le polychloroprene la présence d'atomes de chlore résout ce problème de compatibilité (Sae-Oui et al. 2007).

- 2- Les charges non renforçantes : le carbonate de calcium, le talc, etc... Elles ont ici un rôle de diluant. Leur utilisation a pour conséquence la diminution du prix du mélange sans trop affecter les caractéristiques de ce dernier.
- 3- Les charges semi renforçantes : le kaolin, le noir de carbone sous forme d'agrégats de grande taille, etc... Ces produits permettent également une diminution des coûts mais augmentent aussi dans une certaine limite les caractéristiques du mélange.

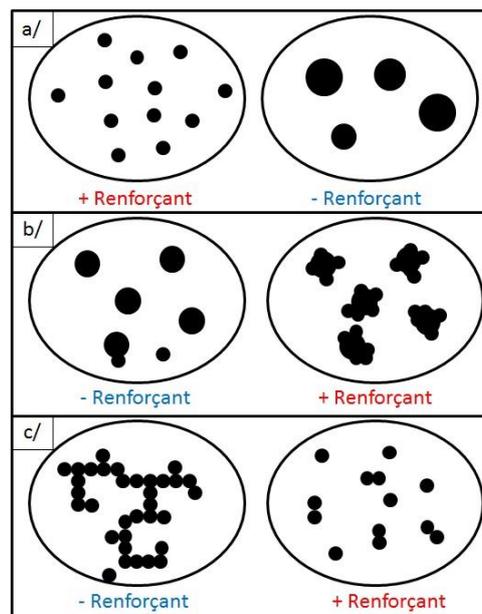


Figure 1. 2 – Critères permettant de juger des caractéristiques d'une charge renforçante : a/ le diamètre moyen, b/ la surface spécifique et c/ la structure

1.2.2.2. Les plastifiants

L'ajout de charges dans le mélange cru augmente progressivement sa viscosité et sa raideur. L'emploi de plastifiants permet d'inverser cette tendance en améliorant la dispersion des charges. La diminution de la viscosité du mélange implique également une plus grande facilité de mise en œuvre du produit (meilleur injectabilité ou démoulage). Selon les molécules les constituants, leur compatibilité avec le caoutchouc peut varier.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.2.2.3. Les composants protecteurs

Tout au long de son cycle de vie, le caoutchouc est sujet à des dégradations liées à l'environnement tel que la lumière, la chaleur ou encore des attaques chimiques de l'oxygène ou de l'azote et a besoin d'en être protégé afin que la pièce puisse remplir sa fonction ou simplement être stockée. Pour cela, des composants protecteurs sont incorporés au mélange. Leur but est de contrer les attaques physiques ou chimiques.

1.2.2.4. Les composants nécessaires à l'étape de vulcanisation

La vulcanisation est une étape fondamentale de la conception de pièces en caoutchouc qui permet de le réticuler, c'est-à-dire de créer un réseau tridimensionnel de liaisons chimiques (appelées ponts) entre les chaînes que nous décrivons dans le paragraphe suivant. Elle nécessite la présence d'agents vulcanisants qui peuvent être du soufre (historiquement), du peroxyde ou de l'oxyde de zinc. Des accélérateurs et activateurs sont également utilisés afin de piloter la vitesse de la réaction.

1.2.3. Réticulation

La réticulation consiste à créer des ponts entre les chaînes et ainsi de donner son caractère élastique au caoutchouc tout en réduisant sa capacité à se déformer. Elle est obtenue à travers une étape de vulcanisation lors de la fabrication du mélange qui consiste en l'ajout d'agents de vulcanisation, d'accélérateurs et d'activateurs au matériau cru puis faire chauffer le tout dans un four pendant un temps donné.

Cette dernière étape est fondamentale puisque plus le passage au four sera long et/ou plus la température sera élevée, plus le taux de réticulation (ie la fréquence des ponts) sera important. Or, l'évolution des caractéristiques mécaniques en fonction du taux de réticulation n'est pas linéaire et varie même beaucoup selon les propriétés investiguées (Figure 1. 3). C'est lors de cette étape qu'un réseau de ponts est créé (Figure 1. 4).

Si le taux de réticulation est trop faible, les chaînes ne seront pas assez liées les unes aux autres et le caoutchouc va garder un comportement proche de celui d'un fluide très visqueux. Dans le cas opposé, si le taux de réticulation est trop élevé, la mobilité des chaînes sera grandement diminuée et le caoutchouc aura alors un comportement élastique fragile, rompant pour de faibles niveaux de déformation. Le taux de réticulation optimal dépend donc du caoutchouc mais aussi de l'application visée.

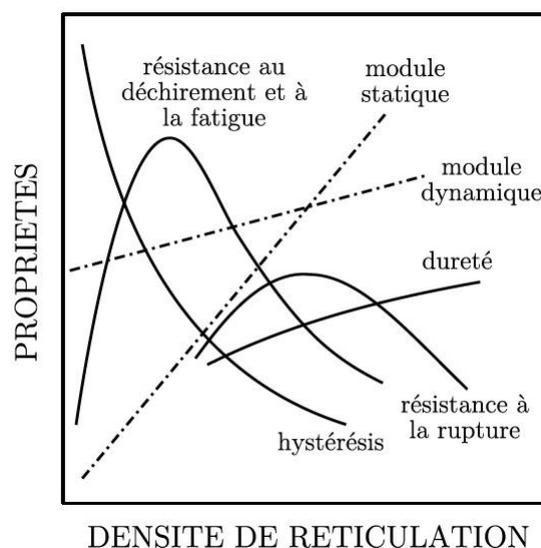


Figure 1. 3 – Evolution des propriétés physiques et mécaniques en fonction de la densité de réticulation

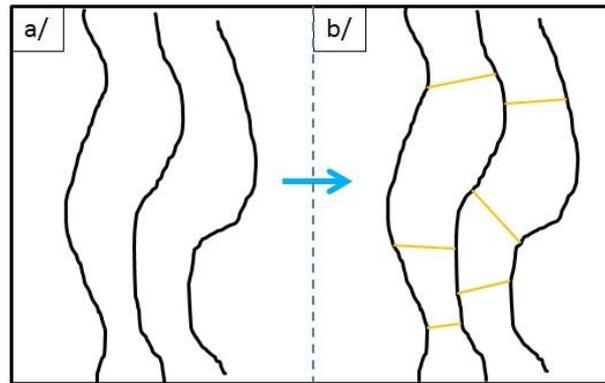


Figure 1. 4 – Opération de vulcanisation. La figure a/ montre les chaînes dans le caoutchouc cru. La figure b/ montre les chaînes dans le caoutchouc après l'étape de vulcanisation lors de laquelle apparaissent les ponts de réticulation

2. Comportement mécanique

Les élastomères, du fait des interactions des chaînes entre elles ou avec les composants ajoutés lors de la formulation, ont des caractéristiques mécaniques remarquables. Ces dernières vont donc être abordées successivement dans cette partie.

2.1.Effet Mullins

Lorsqu'un élastomère est sollicité cycliquement, un adoucissement est observé dans les tous premiers cycles. Cela a été mis en évidence par Mullins en 1948 [Mullins 1948, Mullins 1969] pour des caoutchoucs naturels chargés au noir de carbone. Ce résultat est également observé pour des caoutchoucs non chargés [Harwood et al. 1965], ainsi que d'autres élastomères (SBR [Harwood 1967], NBR [Kakavas 1996], EPDM [Flamm et al. 2008] ou encore le CR [Poisson 2012] Figure 1. 5).

Pour une déformation imposée, la contrainte maximale atteinte lors d'un cycle diminue pour se stabiliser après quelques cycles où le caoutchouc montre un comportement accommodé. Il a été noté de plus que le comportement aux grandes déformations ne dépend pas de l'historique vu par le matériau pour des déformations plus faible.

L'interprétation physique de ce phénomène est encore aujourd'hui très discutée et plusieurs interprétations sont proposées: la rupture des liaisons entre charges et chaînes, le glissement des chaînes le long des charges dans la direction de la sollicitation, la rupture des charges ou encore le désenchevêtrement des chaînes [Diani et al. 2009] .

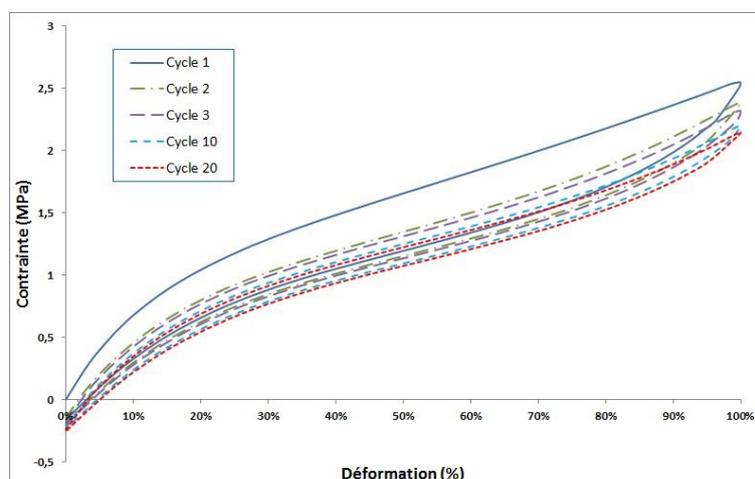


Figure 1. 5 – Observation de l'effet Mullins sur du CR lors des 20 premiers cycles d'un essai de traction sur une éprouvette en polychloroprène à 300 mm/min

2.2.Effet Payne

L'effet Payne a été mis en évidence par [Payne 1962] et apparait lors du chargement cyclique d'un élastomère chargé.

Avons de parler du phénomène, nous devons définir les modules de stockage et de perte dans le cas d'essais cycliques sur un matériau élastomère.

Si on suppose la sollicitation et la réponse comme étant sinusoïdales de la forme suivante :

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \varepsilon_0 \sin \omega t \\ \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)\end{aligned}$$

Où ε_0 la déformation moyenne, ω la fréquence de l'essai, σ_0 la contrainte moyenne et δ le déphasage.

En notation complexe, ces notations deviennent :

$$\begin{aligned}\varepsilon^*(t) &= \varepsilon_0 e^{i\omega t} \\ \sigma^*(t) &= \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}\end{aligned}$$

On définit alors le module complexe dynamique complexe E^* par :

$$E^* = \frac{\sigma^*(t)}{\varepsilon^*(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = E' + iE''$$

Avec :

- E' : module de stockage représentant l'énergie stockée et restituée pendant un cycle.
- E'' : module de perte représentant l'énergie perdue pendant un cycle
- $\tan \delta$: facteur de perte défini par la relation :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Le module de stockage évolue avec la déformation en passant d'une évolution constante à une diminution non linéaire. Ce changement de comportement correspond à la fin du domaine linéaire du matériau. Ce phénomène est directement causé par la présence des charges puisqu'il est d'autant plus marqué que le matériau est chargé (Figure 1. 6).

L'effet Payne est communément attribué aux interactions charges-charges (Figure 1. 7) et a été très étudié dans la littérature : [Payne 1965, Kraus et al. 1966, Lion et kardelky 2004, Ramier et al. 2007, Fritzche et Klüppel 2011, Méo 2000, Martinez 2005].

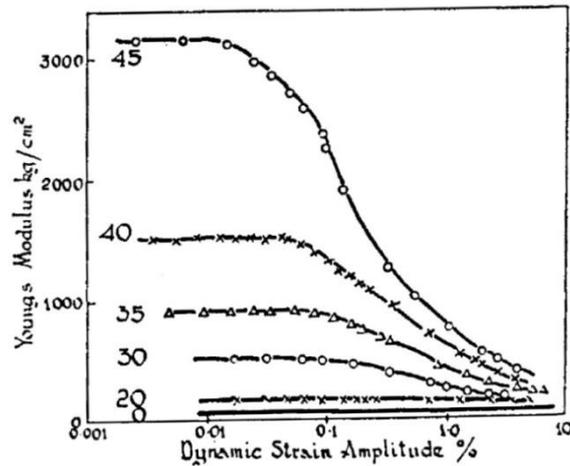


Figure 1. 6 – Influence du taux de charge sur l'effet Payne (d'après [Payne 63])

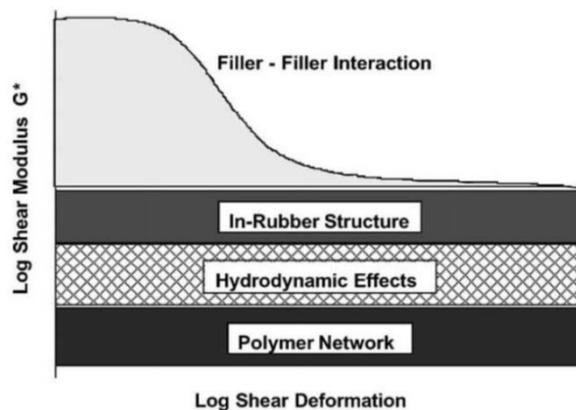


Figure 1. 7 – Représentation idéalisée du module élastique (d'après [Fröhlich et al. 2005])

2.3. Impact de la température et de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique

Les élastomères ont un comportement mécanique dépendant de la température comme le montre la Figure 1. 8 sur laquelle sont tracées les évolutions du module de stockage E' , du module de perte E'' et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température. Cet essai a été mené sur une machine DMA à une fréquence de 1Hz et 0,1% d'amplitude dynamique.

La dépendance à la température apparaît alors sous la forme d'une zone de transition entre les domaines vitreux et caoutchoutique. Le choix de la mesure de la température de transition vitreuse est controversé dans la littérature puisque certains utilisent les variations du module de stockage E' [Le Clerc 2006], celles du module de perte E'' [Rieger 2001, Ferrillo et Achorn 1996] ou encore le maximum de $\tan\delta$ [Peleg 1995, Rotter et Ishida 1992, Anseth et al. 1996]. Dans le cadre de ce manuscrit, nous nous contenterons de parler de zone de transition vitreuse comprise entre la température à laquelle E' commence à diminuer et celle où $\tan\delta$ est maximale.

En plus de dépendre de la température ambiante et de l'amplitude de la sollicitation, les caractéristiques dynamiques d'un élastomère varient avec la fréquence (Figure 1. 9).

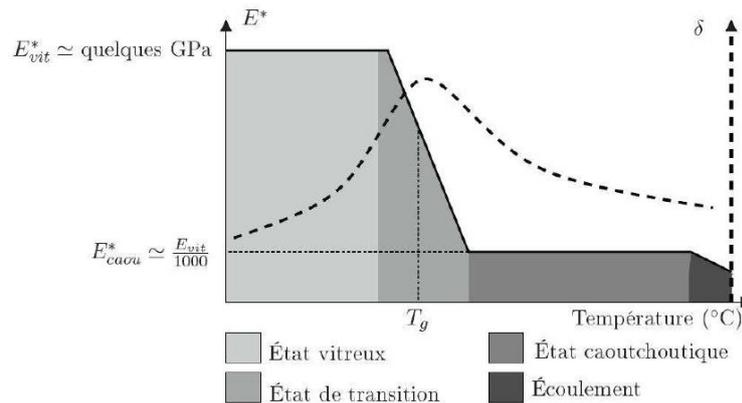


Figure 1. 8 – Evolution du comportement d’un élastomère en fonction de la température (d’après [Martinez 2005])

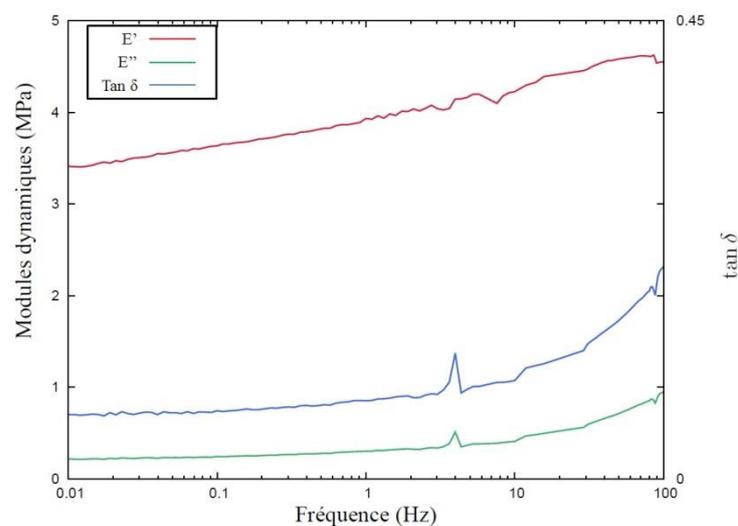


Figure 1. 9 – Evolution du comportement en fréquence d’un élastomère (d’après [Poisson 2012])

2.4. Grandes déformations et viscoélasticité

La capacité à subir de grandes déformations est une des principales caractéristiques des élastomères. Elle s’explique par la capacité qu’ont les chaînes qui le composent à s’allonger et à bouger les unes par rapport aux autres. Cela implique alors que le comportement mécanique est dépendant de la vitesse de sollicitation.

2.4.1. Grandes déformations

Lorsqu’un élastomère (chargé ou non) est soumis à un essai de traction, l’évolution de la contrainte en fonction de la déformation est telle que présentée Figure 1. 10. Elle peut alors se décomposer en trois parties.

La première partie correspond à une déformation inférieure à 10% et montre une évolution linéaire au cours de laquelle la loi de Hooke peut s’appliquer. Dans le cas du CR, le module associé est de l’ordre de 20MPa (Tableau 1. 1). La deuxième zone commence à partir du premier point d’inflexion (aux alentours de 10% de déformation) et peut être associée au désenchevêtrement des chaînes qui s’alignent selon la direction de traction. Enfin, la troisième zone démarre après le second point d’inflexion et montre un durcissement du matériau. L’extension limite des chaînes est alors atteinte et selon le type d’élastomère il est possible d’avoir une phase cristalline localisée.

Un grand nombre de travaux ont été menés pour reproduire ce comportement en traction : nous pouvons citer [Mooney 1940, Rivlin 1948, Ogden 1972, Gent 1996] pour les approches

phénoménologiques, ou [Treloar 1943, Treloar 1975, Arruda et Boyce 1993] pour les approches physiques.

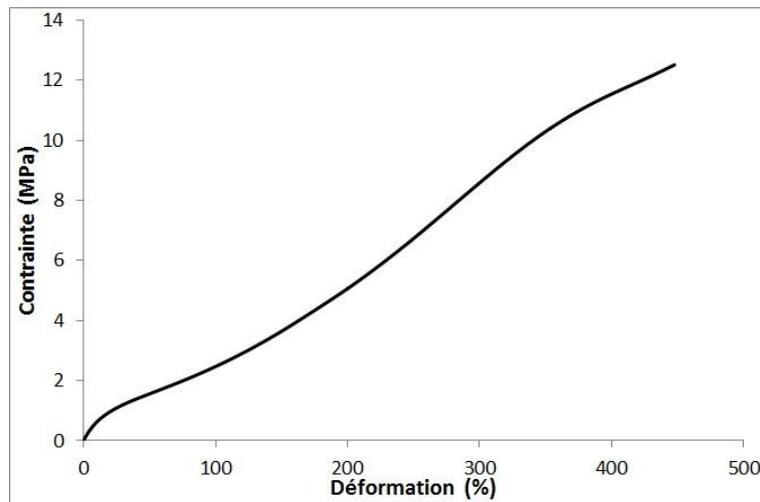


Figure 1. 10 – Courbe en traction rupture à 500 mm/min d'une éprouvette en polychloroprène

2.4.2. Dépendance au temps

Le comportement des élastomères n'est donc pas purement hyperélastique mais viscoélastique puisque l'on observe que la vitesse de sollicitation a une influence sur sa réponse mécanique. Il est possible de mettre en évidence ce phénomène par, entre autre, des essais de DMA ou pour des déformations plus importantes avec des essais de relaxation à déformation contrôlée ou de fluage à effort contrôlé Figure 1. 11.

Lors d'un essai de relaxation, alors que le déplacement est maintenu constant l'effort diminue à mesure que le réseau s'approche de l'équilibre. Symétriquement, lors d'un essai de fluage, l'effort est maintenu constant et le déplacement augmente avec le temps.

Lors d'essais en fatigue à déformation (respectivement contrainte) contrôlée, les contraintes (respectivement déformations) maximales et minimales lors d'un cycle suivent également une loi logarithmique en fonction du temps Figure 1. 12.

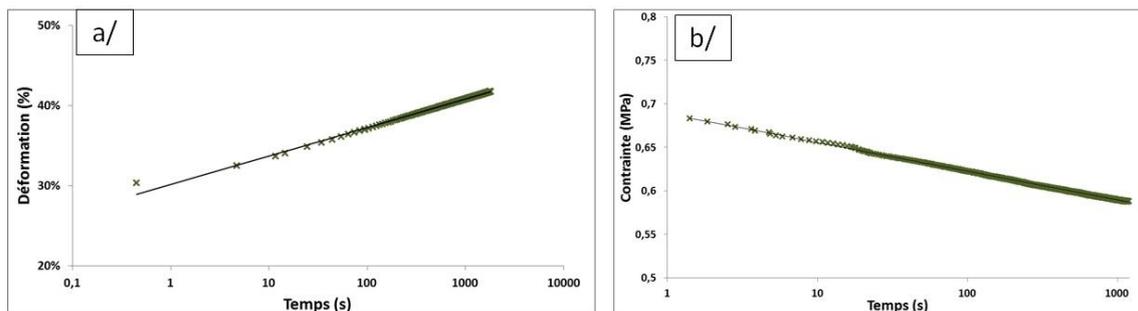


Figure 1. 11 – a/ Exemple de courbe de fluage b/ Exemple de courbe de relaxation

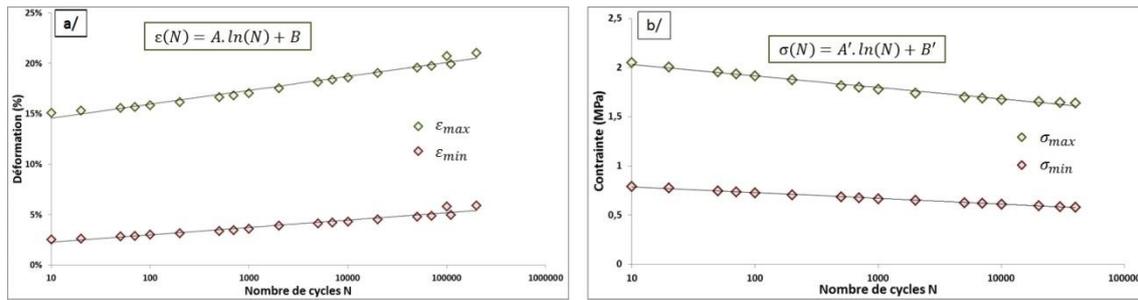


Figure 1. 12– a/ Exemple de courbe de fluage dynamique (évolution des contraintes maximale et minimale lors d’un cycle). b/ Exemple de courbe de relaxation dynamique (évolution des déformation maximale et minimale lors d’un cycle)

2.5.Comportement hystérétique et auto-échauffement

La viscosité a donc une forte influence sur le comportement mécanique des élastomères. Ceux-ci vont donc présenter lors d’un chargement cyclique une hystérésis dans le diagramme contrainte/déformation. C’est ce phénomène que nous allons aborder dans ce paragraphe.

2.5.1. Hystérésis et dissipation

Le comportement hystérétique observé lors d’un essai de cyclage en traction est très dépendant de la façon dont est sollicitée l’éprouvette. Si la vitesse de sollicitation est prise suffisamment faible (voire quasi statique) il est alors possible d’approximer que l’hystérésis n’est causée que par la cristallisation sous tension [Marchal 2006]. Il faut alors noter qu’elle n’apparaît que pour de grandes déformations : pour le NR et à 25°C, la cristallisation sous tension ne se manifeste qu’à partir d’une élongation de 4 (ou 300% de déformation). Nous reviendrons sur ce phénomène dans le paragraphe 3 de ce chapitre.

Si la vitesse de sollicitation est prise plus importante, le comportement hystérétique apparaît pour une déformation beaucoup plus faible et est alors le témoin du comportement viscoélastique du matériau.

Il apparaît également que l’endommagement subi par l’éprouvette contribue à augmenter cette hystérésis.

2.5.2. Couplage thermomécanique

Les caoutchoucs ont généralement une très mauvaise capacité à diffuser la chaleur et le couplage thermomécanique a été mis en évidence par [Gough 1805] il y a plus de deux cents ans. Il en résulte que lors d’essais statiques ou dynamiques ces derniers sont soumis au phénomène d’auto échauffement. Ce ne sont pas les seuls matériaux à pouvoir exhiber une variation de température en réponse à une sollicitation (métaux [Chrysocoos 1998], polymère [Watrissse 2002]) mais c’est un des rares cas où l’auto échauffement intervient alors même qu’aucun phénomène irréversible n’est à l’œuvre. Cela est évidemment dû au comportement viscoélastique provoqué par la possibilité que les chaînes ont de bouger les unes par rapport aux autres et donc d’induire du frottement [Medalia 1991, Meinecke 1991].

Lors d’un cycle, la température n’évolue pas exactement comme la sollicitation puisque la température minimale n’est pas mesurée lors du retour à la sollicitation minimale (Figure 1. 13) ce qui a été observé pour la première fois par Joule [Joule 1857]. [Meyer et al. 1932, Anthony et al. 1942] ont mis en évidence la dépendance de ce comportement avec la déformation : plus la déformation maximale augmente, moins l’inversion thermoélastique est importante. Ce résultat va dans le sens du couplage thermoélastique tel qu’il est classiquement observé dans les métaux et dans d’autres polymères thermoplastiques [Moreau 2004] dont l’origine est liée à la thermodilatabilité des matériaux. [Honorat 2006, Caborgan 2011] ont montré que l’inversion

thermoélastique résultait de la compétition entre deux sources : celles de couplage caoutchoutique (évoluant de la même façon que la sollicitation) et de couplage thermoélastique (évoluant de manière inverse par rapport à la sollicitation).

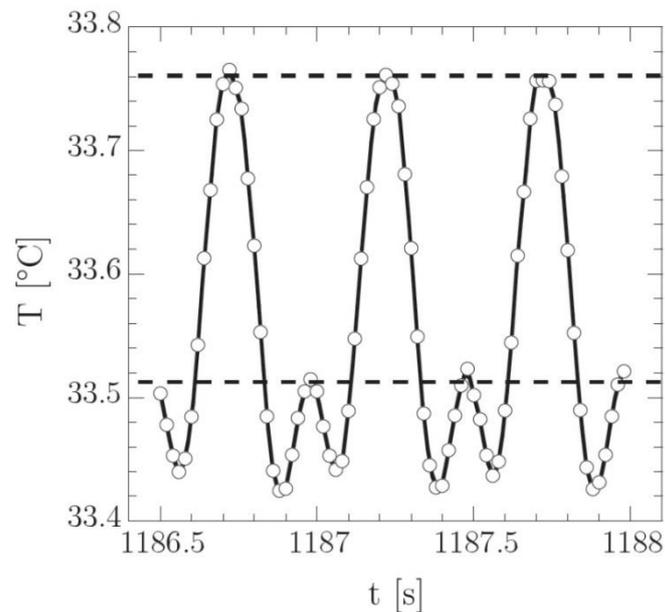


Figure 1.13 – Evolution de la température en fonction du temps lors d'un essai de fatigue ([Le Saux 2010])

2.5.3. Sources de chaleur

Lorsqu'un élastomère est soumis à une sollicitation mécanique, celui-ci s'échauffe. Il existe donc des sources de chaleur responsables de cette augmentation de température et il est possible de les identifier en retrouvant l'équation de diffusion de la chaleur.

Pour cela, nous nous plaçons dans le cadre thermodynamique classiquement utilisé pour la mise en place de ce genre d'équation. Nous suivons alors la méthode de l'état local postulant que l'état thermodynamique d'un milieu matériel en un point et à un instant donné est complètement défini par la connaissance des valeurs à cet instant d'un certain nombre de variables dites d'état. Celles-ci ne dépendent alors que du point considéré [Lemaître et Chaboche 2004]. Toute évolution est alors considérée comme une succession d'états d'équilibre. Il est possible de choisir comme variable d'état la température T ou la déformation de l'éprouvette. En plus de ces variables dites observables (car mesurables par observation directe), il existe des variables dites internes, que nous noterons V_k , qui viennent compléter la description du milieu. Le choix de la nature et du nombre de variables internes est liée à la nature du milieu étudié, des phénomènes à modéliser et de l'auteur.

En partant de ce cadre, la combinaison du premier principe de la thermodynamique (traduisant la conservation de l'énergie totale d'un système), du second principe de la thermodynamique (postulant que l'entropie massique est toujours supérieure ou égale au taux de chaleur divisé par la température) et à la loi de Fourier permet l'écriture de l'équation de la diffusion :

$$\rho C_{E,V_k} \dot{T} - \text{div}(K \text{grad} T) - r = s_h$$

Avec

$$s_h = d_1 + s_c$$

Où :

- s_h est la source de chaleur produite par la sollicitation mécanique

Chapitre 1 : Etude bibliographique

- r est la source de chaleur absorbée issue d'une source de chaleur externe
- d_1 est la dissipation mécanique (toujours positive). Elle est associée aux irréversibilités mécaniques (viscosité, plasticité, endommagement, etc...) et est homogène à une source de chaleur.
- s_c est la source de chaleur due aux couplages thermomécaniques. Ce terme contient en particulier le terme de couplage thermoélastique et ceux de couplages thermomécanique associés aux variables inters (couplage viscosité-température par exemple).
- ρ , K et $C_{E,Vk}$ sont la densité, le tenseur de conductivité thermique et la chaleur spécifique.

Il est alors possible de déterminer par des mesures thermiques la source de chaleur en prenant soin de vérifier quelques hypothèses préalablement :

1/ Hypothèse « 2D » : Il faut que l'éprouvette soit suffisamment fine pour que la température soit considérée homogène sur l'épaisseur.

2/ hypothèse « 0D » : Les champs de contraintes et de déformations sont homogène de façon à ce que le champ de source de chaleur soit également homogène.

Avec ces conditions, il est possible de reformuler l'équation de la chaleur de la façon suivante [Chrysochoos 1995] :

$$s = \frac{s_h}{\rho C_{E,Vk}} = \dot{\theta} + \frac{\theta}{\tau}$$

Où θ est la variation de la température avec la température initiale (à l'état non sollicité en début d'essai). τ est un temps caractéristique qui rend compte de l'échange de chaleur avec l'environnement. En pratique, il est calculé par identification lors du retour à la température ambiante de l'éprouvette. La quantité s s'exprime alors en °C/s et est appelé par la suite terme source pour simplifier, même si en réalité ce n'est vrai qu'au terme $1/\rho C_{E,Vk}$ près.

L'avantage de raisonner avec la source de chaleur par rapport à la température de l'éprouvette est que le champ de température est influencé par la conduction thermique ainsi que par les échanges thermiques avec l'air et les mors de la machine d'essai.

L'observation de l'évolution de ce terme source lors d'un cycle de charge-décharge sur un NR à une vitesse de chargement très lente (ie entre $0,5s^{-1}$ et $0,13s^{-1}$) montre que dans ce cas c'est la phénomène de cristallisation sous tension et plus particulièrement la différence de cinétique entre la création des cristallites lors du chargement et leur fusion lors du déchargement qui est à l'origine de l'hystérésis Figure 1. 14 [Samaca-Martinez et al. Ch2]. Cette observation confirme qu'un élastomère peut exhiber une hystérésis sans dissipation mécanique.

Cette dernière remarque nous a poussé pour la suite du manuscrit à systématiquement nommer « aire de l'hystérésis » le calcul de l'aire de cette hystérésis, et non dissipation.

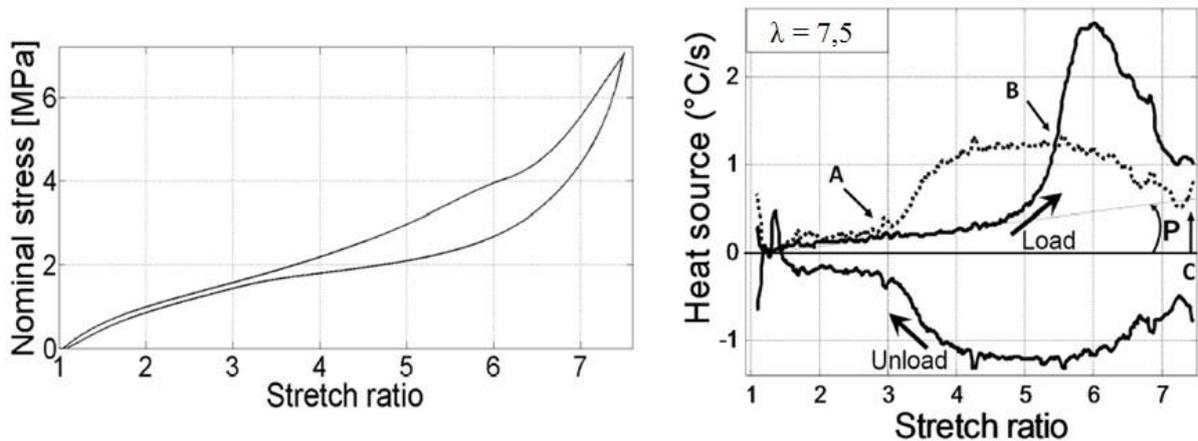


Figure 1. 14 – Test cyclique jusqu’à $\lambda=7,5$. Graphe de gauche : évolution de la contrainte en fonction de la déformation. Graphe de droite : évolution de la source de chaleur en fonction de la déformation. La courbe en pointillé correspond à la valeur absolue de la source de chaleur lors de la décharge.

3. Cristallisation sous tension

3.1. Présentation et rappel historique

Un certain nombre de caoutchoucs sont sujets au phénomène de cristallisation sous tension : lorsqu’un de ces caoutchoucs est soumis à une grande déformation, la phase amorphe devient localement cristalline, le rigidifiant de fait (Figure 1. 15). La cristallisation sous tension est liée à la stéréorégularité des chaînes (portant sur la façon dont les monomères se suivent sur une chaîne). Parmi les caoutchoucs sensibles à ce phénomène, nous pouvons noter le caoutchouc naturel NR (sur lequel porte une très large majorité des études publiées sur le sujet) ou encore le polychloroprène CR. La formulation du caoutchouc rentre également en compte dans l’intensité du phénomène [Gent 1954, Tanaka 2001a].

La présence de cristallites modifie considérablement les propriétés mécaniques du caoutchouc et c’est pourquoi ce phénomène a été très étudié depuis sa mise en évidence [Katz 1925]. Un certain nombre de techniques expérimentales ont été développées dans ce but : l’observation de la variation de volume [Bekkedahl et Wood 1941, Gent 1955, Chenal 2007, Le Cam 2008], la relaxation de contrainte [Gent 1954], la microscopie par transmission [Andrews 1972, Luch et Yeh 1972], spectroscopie Raman [Healey et al. 1996] par analyse calorimétrique différentielle [Goritz et Grassler 1987, Boochathum et Chienawin 2001], par biréfringence [Treloar 1941, Tosaka et al. 2010], par résonance magnétique nucléaire [Tanaka 2001b, Rault et al. 2006], par mesure de l’auto échauffement (Dart et al. 1942, Le Saux 2010) ou encore la diffraction par rayon X aux grands angles WAXD.

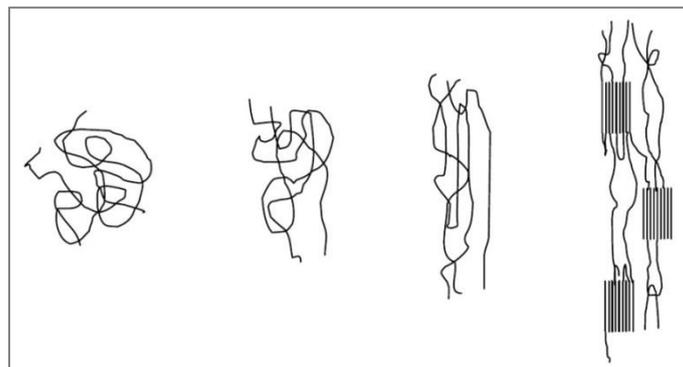


Figure 1. 15 – Schéma de la formation des cristallites au cours d’un essai de traction ([Brice 2010])

3.2. Etude de la cristallisation sous tension par la technique WAXD

La diffraction par rayons X aux grands angles est une technique qui est largement utilisée depuis que Katz l'a utilisé pour mettre en évidence le phénomène, et ce d'autant plus depuis le début des années 2000 et la mise à disposition de sources synchrotrons permettant de faire des essais en temps réel.

Le principe d'un essai de diffraction par rayons X aux grands angles est le suivant [Gabrielle 2010] : un rayon, dont la longueur d'onde est comprise entre 0,1 et 2,5 Å, est envoyé sur une éprouvette en faisant varier l'angle d'incidence entre chaque cliché. Selon la structure du matériau, une partie du rayon incident peut alors être diffractée et c'est ce rayonnement qui est alors mesuré. La Figure 1. 16 montre deux clichés de diffraction d'un caoutchouc naturel au repos et cristallisé sous tension. Un halo est observable sur les deux clichés et est typique de la phase amorphe. En revanche, les points plus foncés sur la Figure 1. 16.b/ sont caractéristiques de phases cristallines. Il est alors possible, à partir de ces clichés, de mesurer le taux de cristallinité, leur orientation et leur taille (ie les paramètres de maille).

Ces paramètres de maille des cristallites dans le caoutchouc naturel ont été mesurés par [Bunn 1942] et [Clark et al. 1937] ont observé que ceux-ci ne variaient pas avec la géométrie des cristallites, ce qui est assez remarquable.

Lors d'un essai de WAXD in situ (ie soumis à un rayonnement synchrotron), une éprouvette mince en caoutchouc naturel est sollicitée en traction sur un cycle de charge et de décharge. La Figure 1. 17 montre l'évolution de la contrainte et du taux de cristallinité de l'éprouvette en fonction de l'allongement. A partir de la mesure simultanée des deux paramètres, il a été possible de comprendre le comportement du caoutchouc naturel en traction [Lee et Donovan 1987, Toki et al. 2000, Toki et al. 2002, Toki et Hsiao 2003, Trabelsi et al. 2003, Toki et al. 2004, Chenal et al. 2007 macromol].

La courbe de chargement peut se découper en 6 segments (on rappelle qu'il s'agit d'un caoutchouc naturel pour une très faible vitesse de déformation):

- Le segment [OA] montre une augmentation de la contrainte en fonction de l'allongement pour $1 < \lambda < 4$, la mesure du taux de cristallinité restant nulle.
- Le segment [AB] montre alors une stabilisation de la contrainte et un début de croissance de la cristallinité pour un allongement $4 < \lambda < 5$. La littérature précise que dans ce cas la cristallisation sous tension a deux effets antagonistes qui s'équilibrent : chaque cristallite joue le rôle d'un nœud de réticulation et [Flory 1947] a montré qu'il y a en même temps relaxation des chaînes amorphes [Albouy 2012].
- Le segment [BC] où la contrainte et le taux de cristallinité se mettent à fortement croître pour un allongement $5 < \lambda < 6$. A ce moment, le mécanisme de réticulation prend le pas sur la relaxation des chaînes. Or, des essais en température ayant montré que le durcissement disparaissait, il n'est pas possible de dire que celui-ci est dû à la simple extension limite des chaînes [Marchal 2006].
- La phase de décharge commence alors et débute par le segment [CD] où la contrainte et le taux de cristallinité diminuent pour l'allongement pris $6 > \lambda > 4,5$. Les cristallites fondent et les chaînes redeviennent amorphes. L'hystérésis observée dans le cas de l'évolution du taux de cristallinité est mise sur le compte d'une cinétique de fusion plus faible que celle de cristallisation.
- Pour un allongement $4,5 > \lambda > 2,5$ délimitant le segment [DE], la contrainte est constante et le taux de cristallinité continue à diminuer pour atteindre 0 en fin de segment. Comme

dans le segment [AB] un équilibre entre l'effet renforçant des cristallites et l'amortissement des chaînes est observé.

- Enfin, pour un allongement $\lambda < 2,5$ délimitant le segment [EO], la courbe de décharge se superpose à la courbe de charge jusqu'au retour à $\lambda=1$, signifiant que les cristallites ont tous fondu.

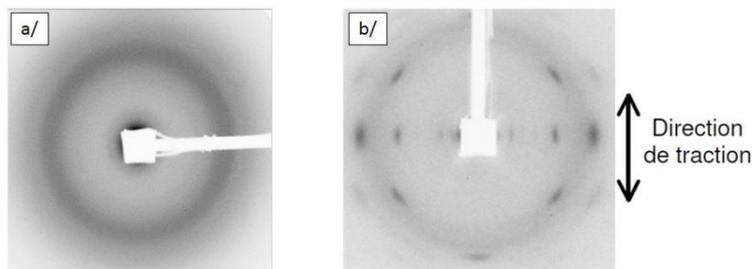


Figure 1. 16 – Clichés typique de diffraction d'un caoutchouc naturel au repos (a/) et cristallisé sous tension (b/) (tiré de [Gabrielle 2010])

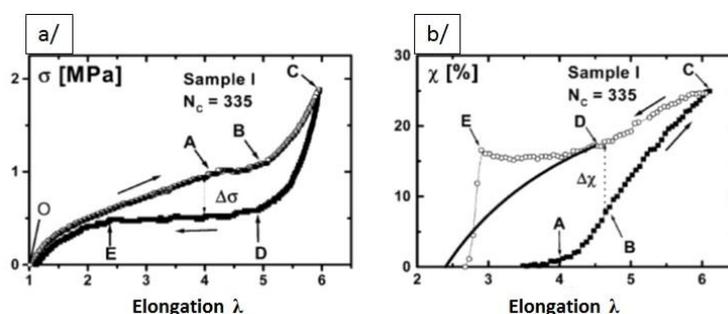


Figure 1. 17 – a/ Evolution de la contrainte en fonction de l'élongation. b/ Evolution du taux de cristallinité en fonction de l'élongation ([Trabelsi et al. 2003])

3.3.Cas du polychloroprène

A notre connaissance, peu d'études ont été menées sur l'observation de la cristallisation sous tension du CR. [Zhang et al. 2011] a montré que ce matériau était bien soumis à ce phénomène par des mesures de SXR (surface X-ray diffraction) et DSC. [Marchal 2006] confirme ces observations par WAXS.

4. Comportement en fatigue des élastomères

Ce paragraphe a pour but de présenter le comportement en fatigue des élastomères. Nous allons rappeler dans un premier temps les deux approches classiquement développée dans la littérature pour étudier ce phénomène. Dans un deuxième temps, nous présenterons plus en détail les mécanismes liés à l'amorçage et à la propagation d'une fissure dans ce type de matériau. Enfin, nous verrons ce que dit la littérature à propos de l'impact de la cristallisation sous tension sur le comportement en fatigue des élastomères.

4.1.Deux approches distinctes

Le comportement en fatigue des élastomères est investigué depuis les années 1940 [Cadwell et al. 1940, Fielding 1943]. Depuis, deux principales approches ont été développées pour obtenir la durée de vie en fonction de la sollicitation : l'approche par initiation de fissure et l'approche par amorçage de fissure. Celles-ci se basent sur le fait que les ruptures en fatigue sont liées à la présence et la propagation de fissure dans la pièce étudiée.

4.1.1. Approche en initiation de fissure

L'approche en initiation de fissure suppose une structure initiale sans fissure (au sens de la mécanique des milieux continus) et consiste à mesurer le nombre de cycles jusqu'à ce qu'un défaut ait un impact macroscopique. Il est alors possible de retirer pour chaque essai de fatigue un paramètre représentatif puis de tracer une courbe dite de Whöler représentant l'évolution de ce paramètre en fonction de la durée de vie en fatigue (nombre de cycles au bout duquel l'essai de fatigue au bout duquel le critère de fin de vie est validé).

4.1.1.1. Critères de fin de vie

Afin de mesurer la durée de vie en fatigue, il faut définir un critère de fin de vie de l'éprouvette indiquant clairement à quel nombre de cycles l'essai est fini. Il faut pour cela que ce critère soit indépendant de la géométrie et de la sollicitation tout en étant représentatif des mécanismes d'endommagement mis en jeu au cours d'un essai de fatigue. La littérature en fait ressortir trois principaux :

- Détection optique d'une fissure.

Cette approche est basée sur l'observation à la surface de l'éprouvette de l'évolution d'une fissure jusqu'à ce qu'elle atteigne une taille critique. Une fois cette taille atteinte, l'essai est fini. Plusieurs problèmes se posent dans ce cas : Il est difficile de fixer cette taille critique de manière objective. La Figure 1. 18 montre le cas de deux fissures débouchant à la surface de l'éprouvette et montrant une même longueur de fissure en surface ($L_a=L_b$). Or la Figure 1. 18.a/ montre que la fissure a amorcé à une profondeur h_a plus faible que celle de la fissure de la Figure 1. 18.b/ h_b . On est donc dans un cas où deux longueurs de fissure en surface sont identiques mais où les tailles réelles des fissures diffèrent. Elle reste néanmoins assez utilisée car elle permet de raccourcir considérablement les essais sans avoir besoin de suivre l'évolution d'un paramètre mécanique en temps réel. [Saintier 2001, Ostoja-Kuczynski 2005, Bennani 2006, Luo et al. 2009].

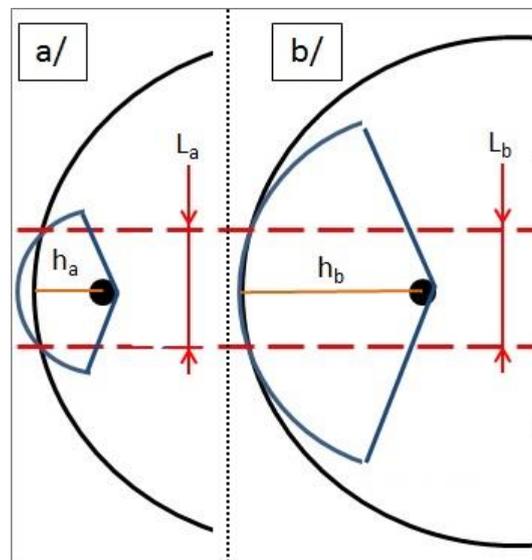


Figure 1. 18 – Deux fissures dont la longueur en surface est la même mais dont la profondeur diffère

- Evolution critique d'un paramètre

Ce critère se base sur le suivi d'un paramètre tel que l'effort (si piloté en déformation), la déformation (si piloté en effort) ou encore la raideur au cours de l'essai. Si celui-ci vient à subir une forte variation et dépasse un seuil fixé initialement, alors l'essai est considéré comme fini. Plusieurs critères ont été utilisés dans la littérature :

- [Lu 1991] Une forte décroissance de l'effort maximal qui ne soit pas dû à l'effet Mullins.

- [Mars 2001] Une diminution de l'effort maximal de 15% par rapport à la valeur au 128^{ème} cycle.
- [Ostoja-kuczynski et al. 2003] Variation de la raideur.
 - Rupture de la pièce

Ce critère est le premier à avoir été utilisé [Cadwell et al. 1940]. Il est le plus simple de mise en œuvre puisqu'il n'implique aucune considération subjective. Néanmoins, la durée des essais est nettement plus importante que dans le cas des autres critères de fin de vie et peut manquer de pertinence dans le cadre d'applications industrielles. [Kim et al. 2004] ou encore [Poisson et al. 2011] l'utilisent car, dans le cas de ce dernier auteur, le type d'éprouvette montre que les deux autres critères ne sont pas plus efficaces (nous reviendrons sur ce point au chapitre 2).

4.1.1.2. Critères de durée de vie en fatigue

L'approche en amorçage requiert la mesure d'un paramètre qui va être représentatif de la sollicitation qui va s'appliquer lors de l'essai sur l'éprouvette. Un tel paramètre sera alors appelé critère de durée de vie en fatigue et sera mesuré au cours de l'essai à un temps qui devra refléter un état de l'éprouvette équivalent pour toutes les sollicitations investiguées (par exemple, la mesure peut se faire au moment où le critère de fin de vie est atteint).

Suit une liste des critères de durée de vie en fatigue les plus couramment utilisés :

- Première déformation principale : [Cadwell 1940] montre ainsi que faire varier la déformation minimale en traction a un impact sur la durée de vie en fatigue d'un caoutchouc naturel.
- Première contrainte principale : [Saintier 2001] est parti de l'idée que c'était la première contrainte principale σ^P qui pilotait l'ouverture des fissures dans un caoutchouc naturel. [Bennani 2006] a lui travaillé avec la contrainte efficace définie de la manière suivante :

$$\sigma_{eff} = \sigma_{max}^P - Sup(0, \sigma_{min}^P)$$

- Densité de déformation (SED) : Dans un diagramme contrainte/déformation, la SED est définie comme étant l'aire sous la courbe de chargement. [Roberts et Benzies 1977] ont trouvé que ce critère était plus adapté que ceux basés sur la déformation principale. [Alshuth et Abraham 2002] ont montré que ce critère permet d'unifier le comportement en fatigue selon différents rapports de charge. Néanmoins, dans le cas de sollicitations multiaxiales, [Mars 2001] en se basant sur les travaux de [Roach 1982] a montré qu'il n'est pas satisfaisant, arguant que l'énergie de déformation n'est pas totalement utilisée dans l'ouverture de la fissure pour un tel chargement.
- Densité d'énergie de fissuration (CED) : Partant de sa constatation sur le SED, [Mars 2001] a décidé de définir le CED qui varie selon l'angle formé par la normale au plan de fissuration et l'axe de sollicitation de l'éprouvette. Il trouve qu'effectivement le CED donne des résultats plus précis que le SED. Un grand nombre de travaux ont depuis approfondi ces observations [Zine et al. 2011, Kim et al 2005, Harbour et al. 2007, Harbour et al. 2008]. Il a été constaté que le CED prédit que la zone critique dans laquelle les fissures ont le plus de chances d'apparaître est, pour une éprouvette AE2, la zone centrale et, pour un diabol, la fin du rayon de raccord ; ce qui se corrobore avec les observations faites dans la littérature [Saintier 2001, Lacroix 2004, Bennani 2006, Le Saux 2010, Poisson 2012]. Enfin, [Harbour et al. 2008] étendent les travaux de [Mars et Fatemi 2006] dans l'étude d'essai de cumul de dommage en fatigue multiaxiale en couplant une approche linéaire de type Miner avec le CED et concluent à une bonne corrélation.

- Tenseur d'Eshelby : En se basant sur la mécanique configurationnelle introduite par [Eshelby 1951], [Andriyana et Verron 2005, Verron et al. 2006, Verron et Andriyana 2008] ont proposé un autre critère de durée de vie en fatigue suivant l'idée que la microstructure d'un matériau semble avoir une influence dans le comportement mécanique, et en particulier en fatigue, des élastomères.
- La densité d'énergie dissipée (DED) : Initialement menée dans le cadre de l'étude de la fatigue des métaux (Ranganathan et al. 1987), l'aire de l'hystérésis est reprise par [Lu 1991, Lacroix 2004, Lacroix et al. 2005, Poisson et al. 2011, Poisson et al. 2010, Poisson 2012] pour l'étudier comme critère de durée de vie en fatigue. Il en ressort que d'après les auteurs, ce critère est meilleurs que ceux précédemment cités que ce soit pour une sollicitation uniaxiale ou multiaxiale. Il a néanmoins le défaut de ne pas donner la direction de fissuration, étant une grandeur scalaire.
- Couplage d'un paramètre énergétique et de mesures de tomographie par rayon X : [Le Saux et al. 2010, Le Saux 2010] en se basant sur la modélisation de la dissipation de [Le Chenadec 2008, Le Chenadec et al. 2007] a pu combiner ces calculs avec des mesures par tomographie par rayon X rendant compte très précisément de l'endommagement au temps t subie par l'éprouvette.

4.1.2. Approche en propagation de fissure

L'approche en propagation de fissure fait l'hypothèse de l'existence d'une fissure à l'état initial dans l'éprouvette. Elle consiste ensuite à étudier l'influence de celle-ci sur la durée de vie.

Le concept de base de cette approche est celui du taux de restitution d'énergie induit de l'éprouvette développé par [Griffith 1920], consistant en l'établissement d'un critère de propagation brutale de la fissure dans un solide élastique en faisant le bilan énergétique entre l'énergie élastique emmagasinée et l'énergie de surface liée à l'accroissement de la taille de la fissure. Plus tard, [Rivlin et Thomas 1953] ont étendu ces travaux aux matériaux élastomères en introduisant l'énergie de déchirement T_d défini par :

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

Où dU est l'énergie nécessaire pour agrandir la fissure et dA la nouvelle surface dans le matériau. La signification physique de ce critère reste la même que lors de son établissement par Griffith. Dans la même publication, [Rivlin et Thomas 1953] montrent qu'il existe une valeur critique de l'énergie de déchirement indépendante de la forme de l'éprouvette et du chargement mécanique T_c , soit une caractéristique intrinsèque du matériau.

Lorsqu'il s'est intéressé aux chargements cycliques, [Thomas 1958] a étendu ce concept d'énergie de déchirement en observant l'évolution de la vitesse de propagation de la fissure da/dN est contrôlée par le maximum d'énergie de chargement au cours d'un cycle. [Lake et Lindley 1965] ont alors repris et adaptés aux élastomères les travaux de [Paris et al. 1961]. En traction répétée, quatre zones de propagation ont été mises en évidence (Figure 1. 19).

- La première zone décrit un régime où la vitesse de propagation de la fissure en fonction de l'énergie de déchirement est constante. Nous sommes dans le cas d'une vitesse de croissance très faible dont l'origine se trouve être des attaques chimiques.

$$\frac{da}{dN} = C^{ste}$$

- La deuxième zone décrit un régime où la vitesse de propagation de la fissure augmente linéairement avec l'énergie de déchirement. On définit de plus la valeur limite entre la première et la deuxième zone T_d^0 :

$$\frac{da}{dN} = A(T_d - T_d^0) + C^{ste}$$

- Lors de la troisième zone, le régime qui est décrit montre une relation entre la vitesse de propagation de la fissure et l'énergie de déchirement selon une loi puissance :

$$\frac{dA}{dN} = BT_d^\beta$$

- Enfin, la quatrième zone décrit un régime de propagation de fissure critique:

$$\frac{da}{dN} = \infty$$

Les coefficients B et β du troisième régime de propagation ont été montrés comme constants par [Gent et al. 1964], pouvant alors être considérés comme des paramètres intrinsèques du matériau.

[Lindley 1973] a également investigué l'impact du rapport de charge sur la propagation de fissures (Figure 1. 20), et a pu observer une augmentation de l'énergie de déchirement nécessaire pour passer de la zone 1 à la zone 2 avec le rapport de charge.

La durée de vie N_f est alors calculée de la façon suivante :

$$N_f = \int_{a_0}^{a_f} \frac{dN}{da} da$$

Où a_0 (respectivement a_f) est la longueur de la fissure initiale (resp. finale). Il est néanmoins obligatoire, sauf rares cas, de recourir à un calcul numérique pour obtenir da/dN . De plus, il peut être complexe de définir ou mesurer la longueur de fissure initiale a_0 .

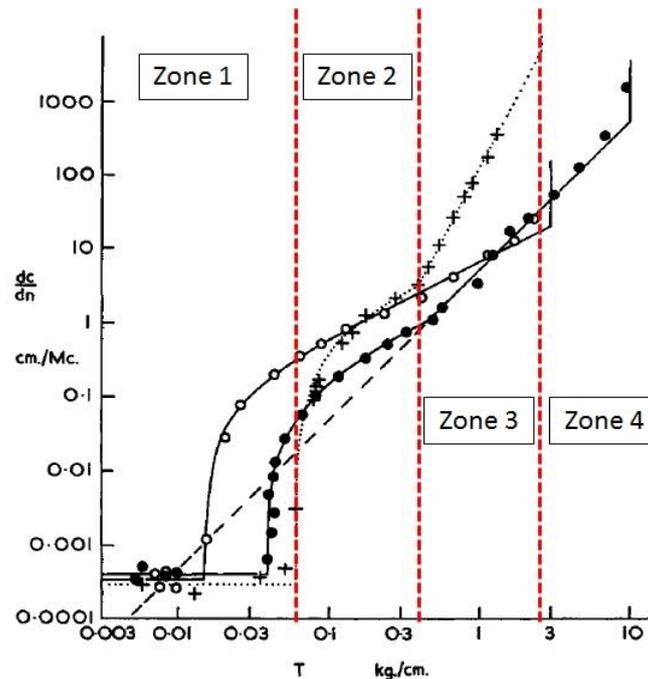


Figure 1. 19 – Vitesse de fissuration en fonction de l'énergie de déchirement pour deux NR vulcanisés différemment (○ et ●) et un SBR (+) (tirée de [Lake et Lindley 1965])

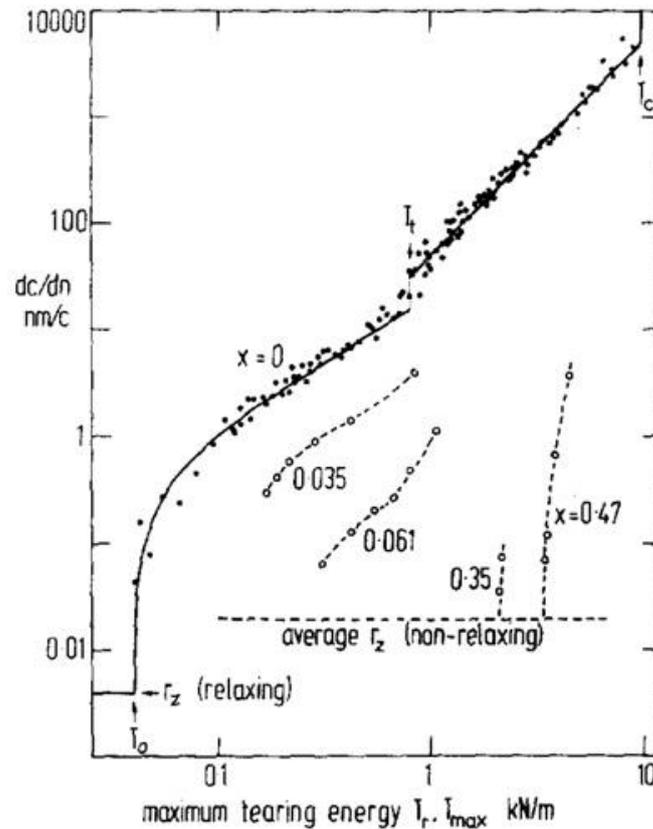


Figure 1. 20 – Influence du rapport de charge (noté x sur cette figure) sur les cinétiques de propagation d'un caoutchouc naturel non chargé [Lindley 1973]

4.2. Nucléation et propagation de fissure pendant un essai de fatigue

La tenue en fatigue d'un matériau est liée à la capacité de ce dernier à gérer la présence de fissures. Cette partie décrit les aspects liés à l'apparition de fissure et ceux liés à la propagation de ces fissures lors d'essais de fatigue.

4.2.1. Nucléation

Quel que soit l'élastomère, les fissures lors d'essais en fatigue vont s'amorcer aux lieux de concentration de contraintes où la déformation locale maximale atteinte au cours d'un cycle est bien plus importante que la déformation maximale globale. La littérature propose des tailles de défauts critiques au-delà de laquelle la fissure va apparaître allant de 10 μ m à 100 μ m [Gent et Pullford 1984, Choi et Roland 1996].

[Saintier 2001, Saintier et al. 2006] a fait une étude très complète de ce phénomène de nucléation. En effectuant un essai de fatigue sur une éprouvette plane il a pu au cours de cet essai faire des observations MEB et ainsi définir plusieurs types de nucléations, toutes liées à la présence de particules incluses dans la matrice amorphe. La Figure 1. 21 montre ces trois modes d'endommagement pour différentes elongations ($\lambda_1 = 1,2$; $\lambda_2 = 1,5$; $\lambda_3 = 1,7$; $\lambda_4 = 1,8$; $\lambda_5 = 2,2$) :

- Type I – la particule elle-même se rompt dès l'elongation λ_1 . La fissure se met à propager perpendiculairement à la direction de la sollicitation à partir de l'elongation λ_3 .
- Type II – la fissure apparaît dans la phase amorphe à l'un des pôles d'une particule à l'elongation λ_2 . Une seconde apparaît plus tard dans l'essai à l'autre pôle avant que la particule elle-même rompe, comme pour une nucléation de type I.

- Type III – une rapide décohésion se produit entre la matrice amorphe et la particule qui est localisée aux deux pôles (élongation λ_1). Dans ce cas, la particule ne rompt pas car elle est fortement relaxée.

Ces observations ont été confirmées par [Le Saux 2010, Le Saux et al. 2010] lorsque celui-ci a passé plusieurs éprouvette AE2 dans un micro tomographe à rayon X après leur avoir fait subir un essai de fatigue arrêté avant rupture de l'éprouvette. L'utilisation de cette technique a permis de confirmer les observations antérieures de [Le Cam 2005, Le Cam et al. 2004] quant à la présence de zones survulcanisée ayant donc un module plus élevé que la zone amorphe qui l'entoure et jouant alors le rôle d'une inclusion.

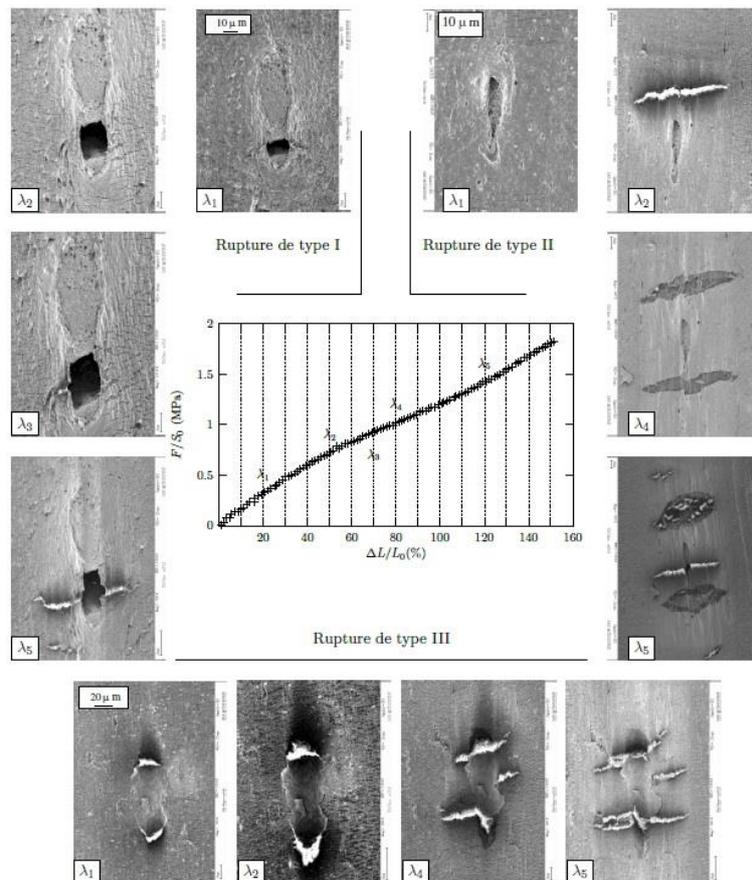


Figure 1. 21 – Modes de rupture observés en traction monotone par [Saintier 2001]

4.2.2. Propagation de fissures : phénomène de knotty-tearing

Après avoir vu la nucléation, intéressons-nous à la propagation d'une fissure dans un élastomère.

La plupart des auteurs expliquent la propagation de fissure en fatigue par la présence de cavités en aval du front de propagation Figure 1. 22 [Roland et Smith 1985, Le Cam 2005]. Lorsque la fissure progresse, la membrane séparant le fond de la fissure et la cavité se rompt, permettant à la fissure de grandir plus ou moins perpendiculairement à la direction principale de sollicitation.

Il a été observé dans le caoutchouc naturel un phénomène dit de *knotty-tearing* (Figure 1. 23) se décrivant par une évolution non pas uniforme de la propagation de la fissure mais plutôt par une succession de changement de direction autour d'une direction moyenne perpendiculaire à la sollicitation [Saintier 2001, Bennani 2006]. La cristallisation sous tension est généralement tenue pour responsable de ce phénomène qui est dépendant du rapport de charge. Néanmoins [Ostoja-Kunzcyński 2005] estime que le *knotty-tearing* est la conséquence de la présence de charge dans la

matrice et non un caractère cristallisable. Pour arriver à cette conclusion, elle définit le phénomène de renforcement comme l'observation pour un chargement cyclique donné d'une diminution de la vitesse de fissuration du matériau. Partant de là, elle en déduit que le renforcement en propagation est un phénomène qui ne nécessite pas la présence de cristallisation sous tension ou de charge [Lindley 73, Lindley 74, Bathias et al. 97, Mars et Fatemi 03]. [Roland et Sobieski 1989, Santangelo et Roland 2003] proposent un autre mécanisme, complémentaire de la cristallisation sous tension, permettant d'expliquer un possible renforcement : l'apparition d'un deuxième réseau de réticulation orienté avec la direction de la sollicitation.

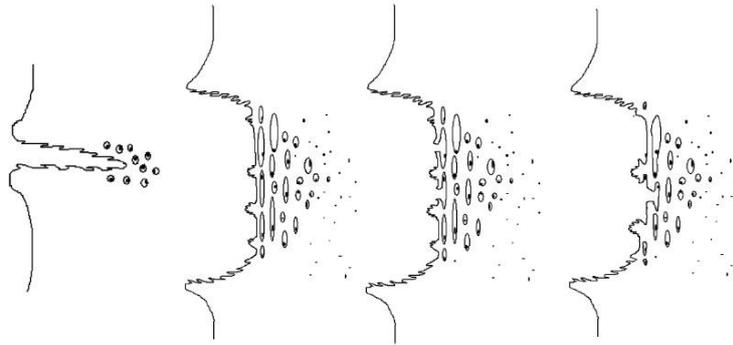


Figure 1. 22 – Mécanisme de croissance d'une fissure [Le Cam et al. 2004]

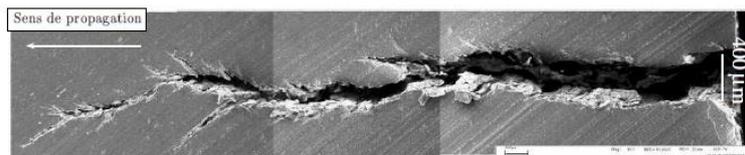


Figure 1. 23 – Observation en coupe d'une fissure pour un essai en fatigue à rapport de charge positif sur du NR [Saintier 2001]

4.3. Impact de la cristallisation sous tension

Le paragraphe précédent a montré que la propagation de fissure est dépendante de la sensibilité de l'élastomère à la cristallisation sous tension. Plusieurs auteurs ont ainsi mis en évidence l'impact de la cristallisation sous tension sur le comportement en fatigue de ces élastomères.

Nous allons dans ce paragraphe rapporter l'impact du rapport de charge sur le comportement en fatigue, puis aborder les études sur l'observation du fond d'une fissure lors d'un essai de fatigue.

4.3.1. Impact du rapport de charge

[Cadwell et al. 1940] est une première approche de l'observation de l'impact du rapport de charge. Il y retrouve dans un diagramme dit de Cadwell que la durée de vie en fatigue, lorsque la déformation minimale augmente, diminue dans un premier temps, puis augmente à partir d'un rapport de charge de 0 avant d'atteindre un maximum et diminuer de nouveau quel que soit l'amplitude de déformation investiguée Figure 1. 24.

[Lindley 1973] observe également sur des essais de propagation de fissure une influence du rapport de charge sur l'évolution de la vitesse de propagation de la fissure en fonction de l'énergie de déchirement. [Charrier et al. 2003] proposent de modifier la loi puissance du régime 3 reliant la vitesse de propagation et l'énergie de déchirement maximale (référence à la loi de la 3^e zone Figure 1. 19) en définissant dans un premier temps une énergie de déchirement effective qui va remplacer l'énergie de déchirement maximale ΔT_d par :

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

Et de modifier la loi de propagation du régime 3 de la façon suivante :

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

Avec la fonction f introduite pour un élastomère cristallisable pour prendre en compte le renforcement induit par la cristallisation sous tension pour des essais à rapport de charge positif et défini par :

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

Afin de mettre à jour l'impact de la cristallisation sous tension sur la durée de vie en fatigue, [André et al. 1998] a établi le premier diagramme de Haigh permettant d'observer l'évolution de la demi amplitude de chargement en fonction la moyenne de chargement et en faisant apparaître sur le point correspondant à l'essai la durée de vie associée (Figure 1. 25). Tracer ces iso durées de vie montre deux comportements très différents selon l'élastomère : pour un élastomère cristallisable sous tension, il existe un rapport de charge où les iso durées de vie augmentent (0 pour le caoutchouc naturel [André et al. 1998, Saintier 2001, Mars 2009] ou 0,2 pour le polychloroprene [Poisson et al. 2011]). L'explication apportée alors est qu'à partir d'un rapport de charge donné, il existe des zones dans l'éprouvette où la déformation locale ne repasse jamais sous une valeur minimale en dessous de laquelle les cristallites fondent [Beurrot et al. 2013]. Il y a alors accumulation d'un cycle à l'autre de cristallisation.

Dans le cas d'un caoutchouc qui ne cristallise pas (ou peu...) sous tension, on ne retrouve pas d'augmentation de durée de vie en fatigue pour les rapports de charge positifs [Mars 2009] même si [Abraham et al. 2005] observe le contraire lors d'essais sur le SBR.

Si ce dernier résultat semble remettre en question le lien entre augmentation de durée de vie en augmentant le rapport de charge et cristallisation sous tension, [Roland et Sobiesky 1989, Santangelo et Roland 1995] montre l'implication d'un autre phénomène, la création d'un deuxième réseau de réticulation orienté selon la sollicitation locale, qui pourrait expliquer le renforcement observé dans le cas du SBR tout en favorisant l'apparition de zones cristallisées [Santangelo et Roland 2003].

Enfin, [Brüning et al. 2012] ont pu suivre l'évolution de la cristallisation sous tension lors d'un essai de traction à l'aide d'un micro tomographe à rayon X avec un pas temporel de 5ms. Il en ressort que le taux de cristallinité varie en suivant une loi temporelle logarithmique. Cela signifie que plus la fréquence d'essai de fatigue est élevée, moins l'impact de la cristallisation sous tension se ressent à cause d'effets de cinétique, comme montré dans cet article, mais aussi de température [Marchal 2006].

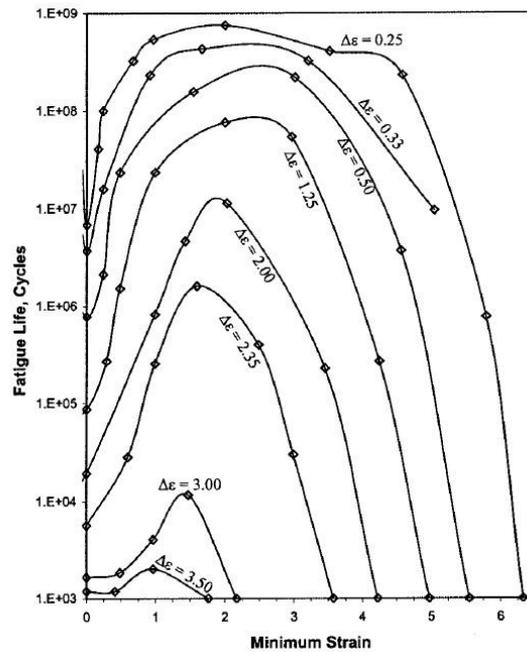


Figure 1. 24 – Effet de la déformation minimale sur la durée de vie en fatigue pour une amplitude de déformation donnée [Cadwell et al. 1942]

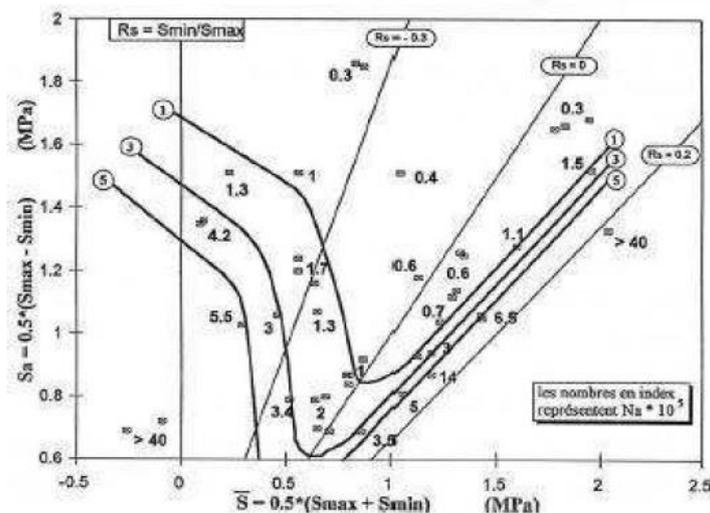


Figure 1. 25 – Diagramme de Haigh du NR tracé par [André et al. 1998]

4.3.2. Gradient de déformation en fond de fissure et zone cristallisée

Le diagramme de Haigh permet de constater l'impact global (ie à l'échelle de l'éprouvette) de la cristallisation sous tension lorsque le rapport de charge augmente. Or, pour que ce phénomène s'exprime, il faut que dans l'éprouvette il y ait des lieux où la déformation locale dépasse le seuil d'apparition des cristallites lors du cycle. Il se trouve qu'une fois qu'une fissure lorsqu'elle propage atteint et dépasse une taille de l'ordre des plus gros agrégats.

[Kerchmann et Shaw 2003] ont investigué la propagation d'une fissure dans un élastomère cristallisant sous tension (caoutchouc naturel) et un autre ne cristallisant pas sous tension (SBR) en regardant l'évolution d'une fissure avec une caméra infrarouge. Ils ont pu ainsi noter que pour les deux élastomères le fond de fissure avant que celle-ci ne propage est une zone de forte déformation en corrélant la mesure thermique avec le calcul du champ de déformation (Figure 1. 26).

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Les avancées technologiques de ces dernières années et en particulier la mise en service de synchrotron a permis de faire des mesure de diffraction par rayon X aux grands angles avec des temps de pose très limité. [Brüning et al. 2013, Rublon et al. 2014] ont alors pu observer et confirmer que le fond de fissure est une zone propice à l'apparition d'une zone cristallisée (Figure 1. 27).

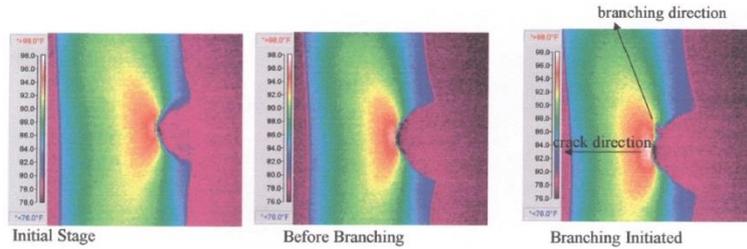


Figure 1. 26 – Mesure thermique sur une éprouvette plane entaillée lors d'un essai de fatigue sur un NR chargé [Kerchmann et Shaw 2003]

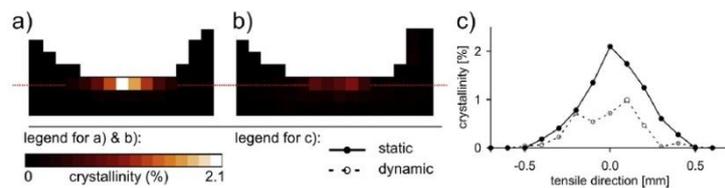


Figure 1. 27 – a/ Répartition de la cristallinité pour une déformation globale de 75% lors d'un essai statique. b/ Répartition de la cristallinité pour une déformation globale de 75% lors d'un essai dynamique. c/ Evolution du taux de cristallinité le long de la droite horizontale qui apparaît en pointillé rouge sur les figure a/ et b/