

---

# Généralités sur les élastomères

Il n'y a sans doute aucune autre substance inerte qui attise autant l'esprit.

---

Charles Goodyear (1800-1860)

*Dans ce chapitre, nous présentons quelques généralités nécessaires pour la compréhension des chapitres suivants. Nous rappelons dans un premier temps les problématiques industrielles visées que nous illustrons par trois exemples d'applications développées par les partenaires du projet FEMEM et nous énonçons succinctement les enjeux scientifiques associés à ces problématiques. Ces enjeux font apparaître la nécessité de mettre en place une approche multi-échelle pour aborder le problème du vieillissement et de la fatigue. Nous détaillons par la suite les différents constituants intervenant dans la composition chimique d'un élastomère, puis la microstructure de ces matériaux dont la compréhension est vitale pour l'étude des mécanismes de dégradation et d'endommagement par fatigue. Nous rappelons ensuite les caractéristiques mécaniques mésoscopiques majeures ainsi que les approches de modélisation rencontrées dans la littérature et montrons que ces propriétés sont reliées à la microstructure des matériaux. Ces différentes généralités sur les élastomères servent finalement à introduire la démarche générale adoptée dans cette étude et présentée dans la conclusion de ce chapitre.*

## 1.1 Enjeux industriels et contexte scientifique

Dans cette section, nous présentons tout d'abord quelques exemples des problématiques industrielles actuelles représentatives des applications développées par les partenaires industriels du projet FEMEM ainsi que le contexte scientifique dans lequel elles s'inscrivent.

### 1.1.1 Problématiques industrielles

#### 1.1.1.1 Joint d'étanchéité des bassins de radoub

Dans le secteur portuaire, les élastomères sont utilisés, par exemple, pour assurer l'étanchéité des portes de bassin de radoub (figure 1.1). Un radoub est un bassin permettant l'accueil et la mise au sec de navires (ou de sous-marins) pour leur construction, leur entretien, leur carénage, voire leur démantèlement. Le radoub est constitué du radier, des bajoyers et d'un bateau-porte. Le radier, *i.e.* le fond du bassin, est le plus souvent plan et permet le positionnement des tins supportant le navire à accueillir ainsi que la circulation du personnel et des engins. Les bajoyers constituent les murs du bassin. Enfin, la porte, ou bateau-porte, ferme le bassin. Elle s'appuie sur des parois verticales à l'extrémité des bajoyers et du radier constituant les buscs d'appui de la porte. Lorsque l'on souhaite mettre un bateau en cale sèche, on vient positionner le bateau-porte en face des buscs, on le coule grâce à un système de ballastage puis on vide le bassin. La différence de pression entre le bassin et la mer est suffisante pour plaquer la porte contre les buscs. L'étanchéité du bassin est assurée par des joints en élastomère positionnés sur le pourtour du bateau-porte (figure 1.1-b). Ce sont précisément ces pièces en élastomères qui nous intéressent ici. Les figures 1.1-c et 1.1-e montrent l'état de ces joints au moment de leur mise en

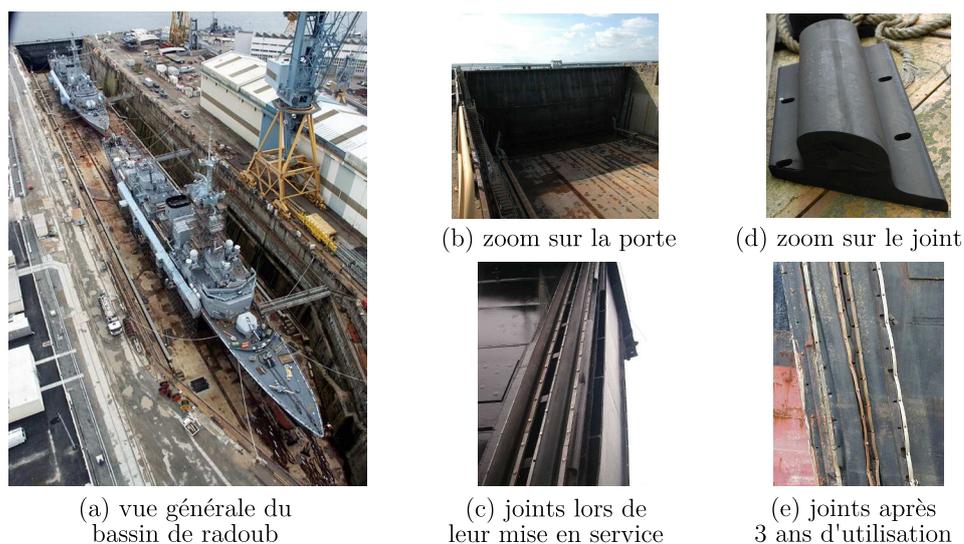


Figure 1.1 – Bassin de radoub n°8 de l'arsenal de Brest (source : DCNS).

service et 3 ans plus tard. On constate une dégradation avancée après seulement 3 ans d'utilisation alors que la durée de vie estimée devait être de 20 ans. Cette dégradation est liée à un effet conjoint d'une mauvaise conception du système de fixation et d'une mauvaise prise en compte des effets de l'environnement marin sur l'évolution des propriétés mécaniques. Cette dégradation précoce peut bien évidemment avoir des conséquences sur la sécurité des personnels et des engins d'intervention en cas de défaillance, mais peut également avoir un impact financier non négligeable pour la société d'exploitation (ici DCNS) puisque le prix de ce type de structure avoisine les 1000 €/m. Pour l'exemple proposé sur la figure 1.1, la taille du joint utilisé est de 100 m. Par conséquent, le prix du système d'étanchéité, constitué de deux joints (figures 1.1c et 1.1e), est de l'ordre de 200 k€.

### 1.1.1.2 Pipelines offshore

Les élastomères sont très présents dans l'industrie offshore. Ils occupent bien évidemment une place de choix dans la conception même des plates-formes (amortisseurs limitant l'impact des mouvements et des chocs auxquels la structure est soumise en mer par exemple) et sont aussi utilisés dans la construction des pipelines servant au transport du pétrole depuis les puits de stockage jusqu'aux tankers. La figure 1.2 propose un exemple de terminal offshore présentant deux types de pipelines contenant des élastomères : les pipelines flottants reliant la bouée de localisation (bouée CALM : Catenary Anchor Leg Mooring) au tanker (figure 1.3) et les pipelines entièrement immergés reliant la bouée CALM au PLEM (Pipe Line End Manifold). Notons qu'il existe d'autres configurations, mais toutes font intervenir ces deux types de pipelines.

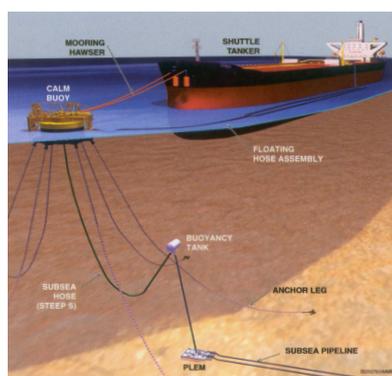


Figure 1.2 – Exemple de terminal offshore présentant une configuration CALM (source : SBM Offshore).



Figure 1.3 – Exemple de ligne flottante (source : TRELLEBORG Engineered Systems).

Avant de pouvoir mettre leur produit en service, les industriels de ce secteur doivent les certifier auprès d'organismes spécialisés. Afin de limiter au maximum le risque d'une pollution par les hydrocarbures, ces organismes ne se basent plus

uniquement sur la validation par l'expérience. Ils imposent de prouver, par des calculs préliminaires, la fiabilité du produit sur toute sa durée de vie, soit 12 à 25 ans. Par ailleurs, un souhait des sociétés d'exploitation est de diviser par deux les fréquences de contrôle (de 30 à 60 mois) car les coûts d'intervention sont très lourds : entre 250 k€ et 500 k€ par intervention suivant la localisation et l'architecture du site d'extraction, et jusqu'à 10 M€/jour en cas d'interruption inopinée de production. Pour l'industriel, il s'agit donc de proposer une conception prenant en compte l'influence du milieu sur les propriétés mécaniques du matériau (et sur ses évolutions au cours du temps) et sur sa tenue en fatigue (induite par la houle). Il doit, par conséquent, disposer de modèles par éléments finis pertinents et de critères robustes intégrant ces effets.

### 1.1.1.3 Applications automobiles

Dans le secteur automobile, de nouveaux enjeux sont apparus il y a quelques années liés à :

- l'augmentation de la température de fonctionnement du moteur<sup>1</sup> et par conséquent l'augmentation de la température sous capot ;
- la réduction des délais de conception : le temps de mise sur le marché d'un nouveau véhicule est passé de 5 ans il y a quelques années à 2 ans actuellement ;
- la restriction, voire l'interdiction, de l'utilisation de certains composants chimiques intervenants dans les formulations utilisées (norme REACH<sup>2</sup> du 1<sup>er</sup> juin 2007).

L'enjeu est donc de proposer de nouveaux matériaux respectant les nouvelles contraintes environnementales et offrant une meilleure résistance au vieillissement thermique, tout en proposant des délais de conception plus courts. Toutes les pièces automobiles en élastomère sont concernées (articulation de train, suspente d'échappement, biellette de reprise de couple, etc.) et la figure 1.4 est un exemple des structures visées.

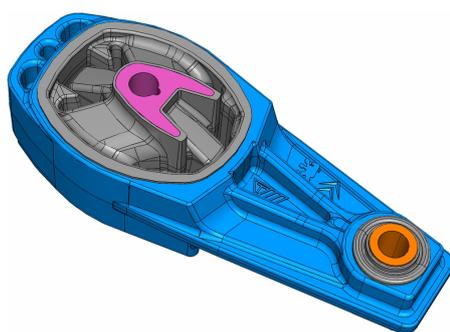


Figure 1.4 – Biellette de reprise de couple des Peugeot 207 et Citroën C3 (source : TRELLEBORG Automotive AVS Europe). Les parties en élastomères sont grisées.

---

<sup>1</sup>dans l'optique de réduire la consommation et donc les émissions de gaz à effet de serre.

<sup>2</sup>Registration, Evaluation, Authorization of CHemicals.

## 1.1.2 Contexte scientifique

Les problématiques industrielles évoquées dans le paragraphe précédent sont étroitement reliées à des enjeux scientifiques majeurs que l'on peut classer en deux catégories distinctes.

### 1.1.2.1 Réduction des durées de caractérisation

Les exemples précédents mettent en avant la nécessité de dimensionner les structures à la fatigue et au vieillissement. Ces deux phénomènes sont qualifiés de lents : les durées typiques de service sont de l'ordre de la décennie. Durant la phase de conception, les échelles de temps de caractérisation sont bien évidemment réduites. Pour la fatigue, on utilise des bancs d'essais qui permettent de caractériser le matériau à l'échelle du mois. Pour le vieillissement, les industriels ont toujours recours aux essais de vieillissement accéléré qui permettent d'atteindre, en seulement quelques mois, des degrés de dégradation « équivalents » à un état obtenu après plusieurs années dans des conditions réelles d'utilisation. Notre premier objectif sera de proposer des outils de caractérisation rapide pour la fatigue et le vieillissement.

### 1.1.2.2 Approche multi-échelle

Dans l'optique de la mise en œuvre industrielle des outils développés, la logique voudrait que l'échelle de caractérisation la plus basse soit l'échelle mésoscopique, *i.e.* l'échelle des essais de caractérisation standard. Or les phénomènes justifiant les évolutions du comportement s'opèrent à une échelle bien inférieure. Il s'agit donc d'instaurer un dialogue entre des outils officiant à des échelles différentes et d'effectuer ensuite une transition d'échelle. Nous allons ainsi devoir travailler à quatre échelles différentes dans cette étude (figure 1.5) :

1. l'échelle *macromoléculaire* qui est l'échelle associée aux plus petites entités qui constituent le matériau (dimension caractéristique : nm). C'est l'échelle des mécanismes de dégradation associés au vieillissement ;
2. l'échelle *microscopique* associée à la microstructure du matériau dans laquelle on dissocie les charges (représentées par les ronds noirs sur la figure 1.5) de la matrice environnante (dimension caractéristique :  $\mu\text{m}$ ). C'est l'échelle des mécanismes d'endommagement en fatigue et de la micro-dureté ;
3. l'échelle *mésoscopique* caractérisée par une répartition charges/matrice homogène permettant de supposer un comportement homogène équivalent (dimension caractéristique : mm). C'est l'échelle des essais de caractérisation standards ;
4. l'échelle *macroscopique* : c'est l'échelle de la structure et du calcul par éléments finis (dimension caractéristique : cm et plus).

L'intérêt de travailler à ces différentes échelles est que l'on pourra valider les essais de vieillissement accéléré par une description fine des mécanismes de dégradation, analyser les mécanismes d'endommagement par fatigue, développer des outils de

caractérisation opérant aux échelles classiques de caractérisation (traction et auto-échauffement) et exploiter la micro-dureté comme passerelle entre les échelles microscopique et macroscopique afin de pouvoir à terme réaliser un calcul de structures sur des pièces industrielles à gradients de propriétés.

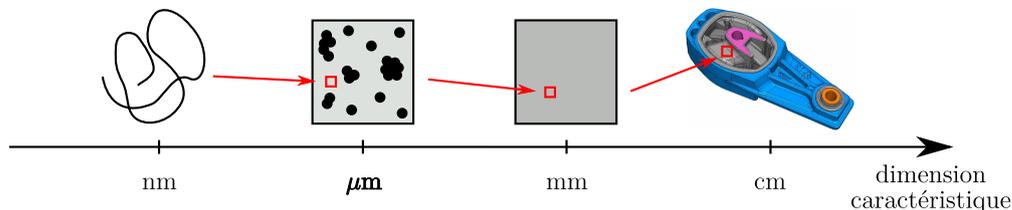


Figure 1.5 – Echelles et dimensions caractéristiques d'un élastomère.

Nous proposons dans la suite de ce chapitre de détailler les échelles macromoléculaire et microscopique dans la partie 1.2 et de détailler, dans la partie 1.3, l'échelle mésoscopique en illustrant les principaux phénomènes observés à ce niveau de caractérisation. L'objectif est ici de donner les éléments de base nécessaires pour les chapitres suivants.

## 1.2 Microstructure des matériaux élastomères

Un élastomère est un matériau hétérogène dans lequel cohabitent deux grandes familles de constituants (figure 1.6) : la matrice élastomère et les inclusions (charges, etc.). Le comportement mécanique macroscopique résulte ainsi des caractéristiques intrinsèques de chaque constituant ainsi que des interactions entre ceux-ci. Pour comprendre ce comportement, il faut donc connaître la microstructure de ces constituants.

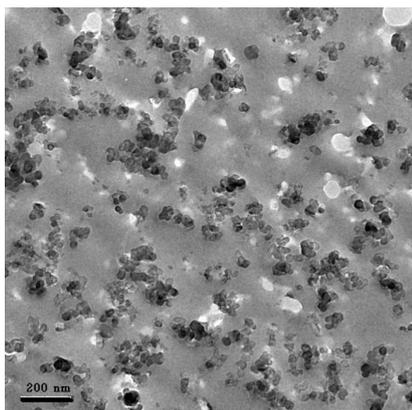


Figure 1.6 – Exemple de microstructure d'un matériau élastomère observée par microscope électronique à transmission. La matrice est en gris et les charges sont en noir. D'après Jean (2009).

### 1.2.1 Description physique des matrices élastomères crues

Une matrice élastomère crue est constituée d'un assemblage de longues chaînes macromoléculaires formées par l'union de motifs élémentaires appelés monomères. Ces macromolécules sont généralement obtenues par polyaddition ou polycondensation. Chaque macromolécule comprend en moyenne entre 10 000 et 50 000 monomères (Gent, 1992). Lorsque les monomères sont les mêmes au sein de la macromolécule, on parle d'homopolymère, sinon de copolymères, voire de terpolymères. La cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons covalentes (énergie de liaison :  $E_{cov} \approx 350 \text{ kJ/mole}$ ) formant le squelette des macromolécules et par des liaisons secondaires entre les chaînes (énergie de liaison :  $E \approx E_{cov}/10$ ). Ces chaînes sont, au repos, enchevêtrées les unes avec les autres et forment une « pelote statistique ». La figure 1.7 propose une représentation schématique de ces enchevêtrements. Leur fréquence est en moyenne de 1 pour 250 à 1 000 monomères.

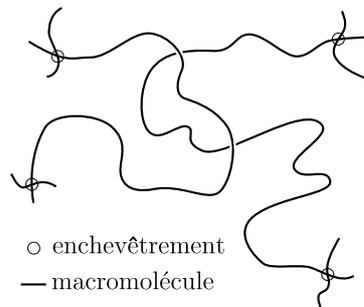


Figure 1.7 – Représentation schématique des enchevêtrements entre macromolécules. D'après Gent (1992).

Comme pour tous les matériaux polymères, le comportement des élastomères dépend fortement de la température. La figure 1.8 illustre cette dépendance dans le cas d'un des matériaux de l'étude (caoutchouc naturel). Ils peuvent se trouver dans deux états distincts séparés par une température caractéristique dite de transition vitreuse, souvent notée  $T_g$ . La  $T_g$  vaut ici  $-40^\circ\text{C}$  dans le cas des résultats présentés sur la figure 1.8. En dessous de la  $T_g$ , l'agitation thermique est trop faible pour surmonter les interactions entre les macromolécules (liaisons faibles). L'état est dit vitreux et se caractérise par un comportement élastique fragile. Au dessus de la  $T_g$ , l'agitation thermique est suffisante pour permettre aux chaînes de se mouvoir librement : l'état est caoutchoutique. La  $T_g$  des élastomères est généralement inférieure d'au moins  $50^\circ\text{C}$  à la température d'utilisation<sup>3</sup> et est comprise entre  $-100^\circ\text{C}$  et  $-5^\circ\text{C}$  suivant le matériau considéré. A température ambiante, l'élastomère se trouve donc dans un état caoutchoutique.

<sup>3</sup>Bien que cette différence de température puisse être de seulement  $10^\circ\text{C}$  suivant le matériau et l'application industrielle.

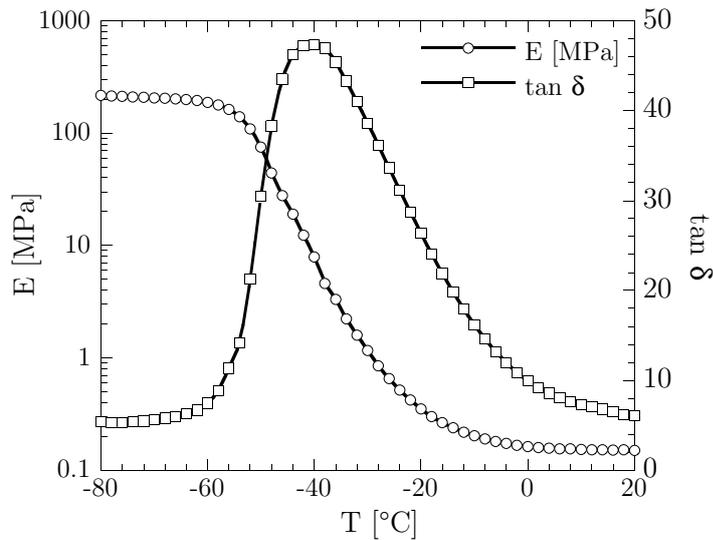


Figure 1.8 – Evolution du module d’Young  $E$  et de l’angle de perte  $\delta$  en fonction de la température.

Certains élastomères sont des polymères semi-cristallins dans lesquels peuvent cohabiter une phase amorphe et une phase cristalline. Pour ce type de polymère, la phase cristalline est toujours minoritaire et la température de fusion des cristallites est souvent proche de la température ambiante. Aussi, dans les conditions d’utilisation standard, les élastomères sont dans un état amorphe. L’action de la température et/ou de la déformation permet d’aboutir à la coexistence des deux phases. On parle de cristallisation thermique (à froid) lorsqu’il s’agit de l’action de la température et de cristallisation sous contrainte lorsque les cristaux apparaissent sous sollicitations mécaniques (figure 1.9). L’aptitude d’un élastomère à cristalliser sous contrainte dépend majoritairement de la stéréorégularité de ses chaînes et de la non-présence de groupements latéraux. Le caoutchouc naturel, constitué à 99% de cis-1,4 polyisoprène, présente par exemple une aptitude à cristalliser remarquable. En revanche, peu d’élastomères synthétiques cristallisent sous contrainte. A notre connaissance, seuls le polychloroprène, le polyisoprène de synthèse, le polybutadiène et le caoutchouc butyle cristallisent (Marchal, 2006). Ce phénomène est relié aux conditions de chargement mécanique et est la raison (entre autres) de la supériorité de la tenue en fatigue du caoutchouc naturel par rapport aux autres matériaux pour des chargements cycliques à rapport de charge positif. Il peut s’expliquer thermodynamiquement par la relation :

$$T_f = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (1.1)$$

qui montre que la température de fusion des cristallites  $T_f$  est directement reliée aux variations d’enthalpie  $\Delta H$  et d’entropie  $\Delta S$  du système thermodynamique. L’enthalpie est identique au repos et à l’état déformé tandis que l’entropie diminue

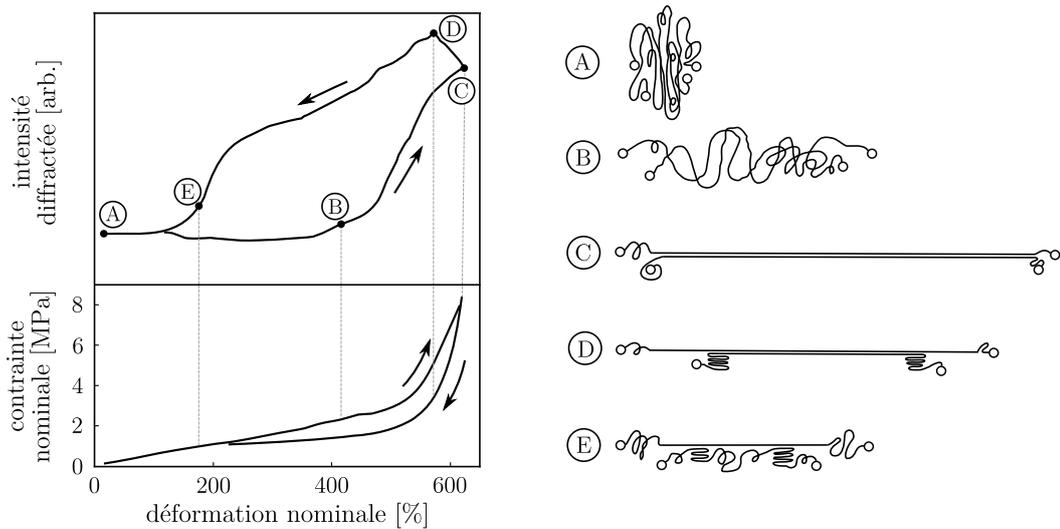


Figure 1.9 – Evolution du taux de cristallinité durant la sollicitation mécanique (a) et organisation macromoléculaire (b). D’après Toki *et al.* (2000).

avec la déformation, faisant augmenter la température de fusion. La cristallisation devient ainsi possible à la température d’utilisation. Cette relation permet également de montrer que les cristaux fondent après relâchement du chargement.

La matrice élastomère peut être de différents types. Le tableau 1.1 rappelle les grandes familles de polymères couramment utilisées. Pour chaque classe d’élastomères, il peut exister différentes nuances ou grades se distinguant par exemple par leur répartition moléculaire, leur longueur de chaîne ou le taux de chaque monomère (pour les copolymères et terpolymères). Une matrice peut être utilisée seule ou accompagnée d’une ou de plusieurs autres matrices, ceci afin de pallier une faiblesse

acronyme	description
NR	caoutchouc naturel / natural rubber
SBR	polybutadiène-styrène / styrene butadiene rubber
BR	polybutadiène / butadiene rubber
IR	polyisoprène de synthèse / isoprene rubber
NBR	butadiène acrylonitrile / nitrile butadiene rubber
CR	polychloroprène / chloroprene rubber
IIR	isobutylène isoprène / isobutylene isoprene rubber
EPM	éthylène propylène / ethylene propylene monomer
EPDM	éthylène propylène diène / ethylene propylene diene monomer
TPE	élastomères thermoplastiques / thermoplastic elastomers

Tableau 1.1 – Différentes matrices élastomères couramment utilisées.

qu'aurait le caoutchouc constitué d'une seule nature d'élastomère vis-à-vis de l'application recherchée.

L'enchevêtrement de macromolécules évoqué précédemment contribue en partie à la cohésion de l'ensemble mais n'est pas suffisant pour donner de bonnes propriétés mécaniques au matériau. En effet, une sollicitation mécanique sur un élastomère cru induit un glissement réversible des chaînes macromoléculaires qui s'orientent suivant la direction de sollicitation, mais aussi et surtout un glissement irréversible de ces mêmes chaînes. Il en résulte des propriétés mécaniques faibles, instables dans le temps, et surtout insuffisantes pour que la pièce réalisée conserve sa forme initiale (puisque le matériau sera utilisé à une température largement supérieure à sa température de transition vitreuse). La figure 1.10 montre par exemple le résultat d'un essai de traction uniaxiale cyclique réalisé à l'ambiante sur une matrice polychloroprène seule, *i.e.* non réticulée et ne contenant aucun additif (donc constituée uniquement de macromolécules enchevêtrées). Nous constatons un comportement mécanique

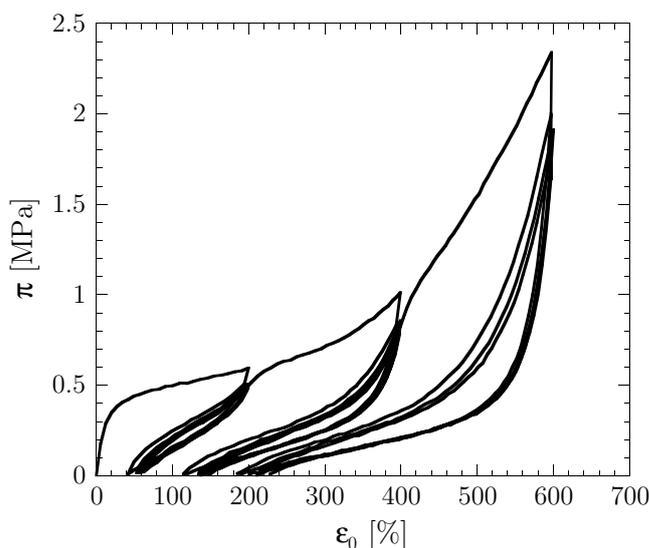


Figure 1.10 – Essai de traction uniaxiale cyclique réalisé sur une matrice polychloroprène crue non formulée ( $\varepsilon_0$  : déformation nominale et  $\pi$  : contrainte nominale ou contrainte de Boussinesq).

médiocre, avec notamment une raideur très faible et des déformations « permanentes » très importantes. Les élastomères crus, qu'ils soient naturels ou synthétiques, ne sont donc pas des matériaux directement « prêts à l'emploi ». Pour en faire un matériau exploitable à l'échelle industrielle, les matrices élastomères doivent subir deux opérations. La première, découverte de manière fortuite par Charles Goodyear en 1839, consiste à relier chimiquement les macromolécules entre elles par des liaisons covalentes afin de donner au matériau une élasticité durable : c'est la réticulation. La seconde consiste à ajouter des ingrédients à la matrice réticulée afin de donner

au matériau les propriétés recherchées : c'est la formulation<sup>4</sup>. Nous proposons de détailler dans la suite de cette partie ces deux opérations pour plusieurs raisons :

- la réticulation est l'élément clé quant à l'élasticité du matériau. Or, comme nous le verrons par la suite dans le chapitre 2, les différentes liaisons pontales créées sont susceptibles de se modifier au cours du vieillissement et donc d'affecter le comportement mécanique ;
- les mécanismes de dégradation observés en vieillissement sont étroitement reliés à la composition du matériau et aux interactions entre les différents ingrédients ;
- les additifs intervenants dans la formulation sont le plus souvent des composants à faible masse moléculaire qui sont susceptibles d'être extraits lors du vieillissement, entraînant avec eux la perte de leur effet sur le comportement du matériau ;
- les additifs, en particulier les charges, constituent des sites d'amorçage préférentiels pour la fatigue et jouent par conséquent un rôle important sur la tenue en service des produits développés.

### 1.2.2 Réticulation

La réticulation est la « pierre angulaire » de la mise en œuvre et de l'utilisation des élastomères (Cheymol *et al.*, 2006). Elle s'accompagne d'une modification très nette des propriétés mécaniques. Cette opération consiste à créer des liaisons chimiques entre les macromolécules que l'on appelle « pontage » permettant de former un réseau tridimensionnel suffisant pour limiter le glissement relatif irréversible des chaînes macromoléculaires lors de la déformation évoqué dans le paragraphe précédent (figure 1.11). Il existe de nombreux systèmes de réticulation, mais la vulcanisation au soufre

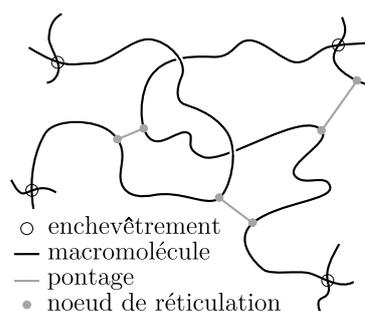


Figure 1.11 – Représentation schématique des pontages entre macromolécules formés à l'issue de la réticulation.

est la plus largement utilisée et la première à avoir été découverte. Cependant, la réticulation par le soufre seul ne permet pas de satisfaire aux exigences de productivité

<sup>4</sup>Dans la suite de ce document, la quantité de constituants intervenant dans la composition chimique du matériau sera donnée en phr, *i.e.* en pourcentage massique pour cent part de matrice élastomère.

industrielle. Ainsi, le soufre est le plus souvent utilisé en compagnie d'accélérateurs, tels que les dithiocarbamates, les thiurames, les thiazoles, les dérivés des amines ou les thiourées qui permettent de rendre le processus plus efficace (diminution du temps de vulcanisation et quantité de soufre à introduire plus limitée notamment). Les accélérateurs sont classiquement utilisés en combinaison avec des activateurs, généralement des oxydes métalliques (en particulier les oxydes de zinc), associés à des acides gras (acide stéarique, laurique ou palmidique) afin de faciliter leur solubilisation avec l'élastomère. La combinaison d'un activateur, d'un accélérateur et d'un acide gras conduit finalement à un complexe réagissant avec le soufre et initiant le process de vulcanisation.

La fréquence des ponts, *i.e.* la densité de réticulation, conditionne le comportement mécanique du matériau. Si le taux de réticulation est trop faible, le matériau se comporte toujours comme un fluide très visqueux, et s'il est trop important, le mouvement des chaînes est limité. Le comportement macroscopique devient alors élastique fragile et la rupture survient pour de faibles niveaux de déformation (le cas extrême est l'ébonite). Il existe donc, pour un matériau donné et une application visée (car peu de propriétés sont optimales en même temps, cf figure 1.12), un taux de réticulation idéal offrant le meilleur compromis entre les différentes propriétés mécaniques recherchées. Le type de liaisons créées conditionne également fortement

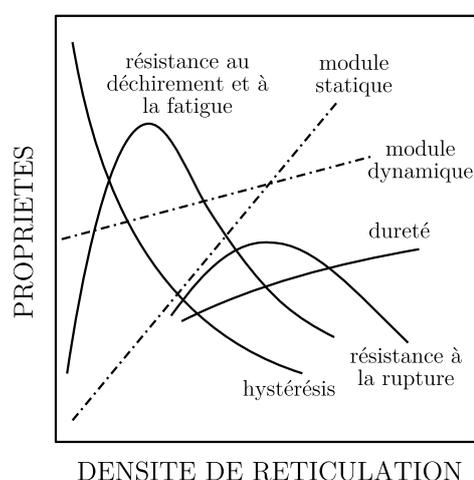


Figure 1.12 – Evolution des propriétés physiques et mécaniques en fonction de la densité de réticulation (Katzanevas, 1994).

le comportement du matériau. Dans le cas d'une réticulation au soufre, les ponts monosulphures (ponts courts) offrent par exemple une meilleure tenue au vieillissement thermique, des déformations permanentes plus faibles sous sollicitations cycliques et une meilleure stabilité à la réversion (dépolymérisation). Les ponts polysulphures (ponts longs) permettent une meilleure résistance au déchirement et diminuent l'amortissement dynamique (par rapport aux ponts courts).

## 1.2.3 Autres additifs

### 1.2.3.1 Les charges

Les charges jouent un rôle prépondérant pour l'utilisation des élastomères. Ce sont des particules capables de diminuer le coût du matériau, mais aussi et surtout d'améliorer ses performances (en terme de comportement mécanique – raideur statique et dynamique par exemple). Cette amélioration résulte des interactions entre les charges et la matrice, mais aussi des caractéristiques intrinsèques des charges (taille, morphologie, surface spécifique<sup>5</sup>, activité chimique de surface<sup>6</sup>). Il existe sur le marché plusieurs dizaines de familles de charges, subdivisées en un nombre important de variétés, d'origines, de compositions et de traitements différents (Cheymol *et al.*, 2006). On peut cependant classer ces charges en trois grandes catégories :

- les charges renforçantes : le noir de carbone et la silice (notées respectivement NdC et Si par la suite) ;
- les charges semi-renforçantes : le kaolin, le noir de carbone sous forme d'aggrégats de grande taille, etc ;
- les charges de dilution (ou charges inertes) : la craie, le talc, etc.

De ces trois grandes familles, les charges renforçantes sont les plus utilisées. Elles peuvent se trouver dans la matière sous différentes tailles caractéristiques (figure 1.13) qui n'ont pas le même rôle renforçant sur le comportement. Plus la particule est

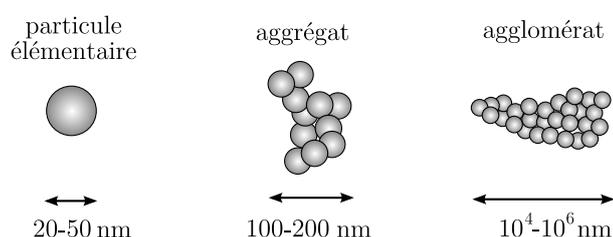


Figure 1.13 – Tailles caractéristiques des charges (Vilgis, 2005). La particule élémentaire est une entité physique qui n'existe pas dans la pratique : l'élément de base est l'agrégat.

de petite dimension, plus son caractère renforçant est marqué (la surface spécifique est inversement proportionnelle à la taille des particules). On cherche donc dans la pratique à homogénéiser au mieux les charges au sein de la matrice lors de l'opération de mélangeage de manière à éviter la formation d'agglomérats et surtout à détruire ceux existants qui pourraient nuire aux performances du mélange. Cela permet également de maximiser leur surface spécifique et d'homogénéiser la distance interparticulaire. Le renforcement observé est différent suivant la nature de la charge utilisée. La figure 1.14 montre par exemple l'effet du noir de carbone et de la silice

<sup>5</sup>La surface spécifique est la surface développée de la charge par unité de masse. Elle détermine l'aire de contact entre la charge et la matrice élastomère.

<sup>6</sup>L'activité chimique de surface contrôle la compatibilité entre la charge et la matrice élastomère.

sur le comportement en traction uniaxiale de différents matériaux.

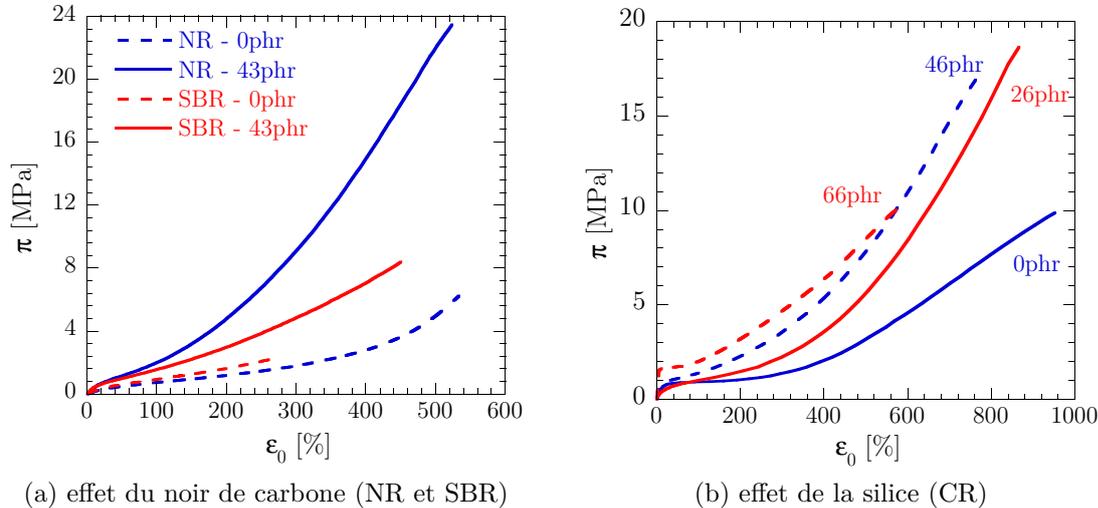


Figure 1.14 – Influence du taux de charges sur la réponse en traction uniaxiale de différents matériaux (phr : per hundred rubber).

L'utilisation de la silice comme charge renforçante peut poser des problèmes. En raison de la présence de nombreux groupements silanols  $\text{SiOH}$  à la surface des charges, les particules de silice ont tendance à se lier entre elles par l'intermédiaire de la liaison hydrogène et présentent peu d'affinités avec la matrice élastomère. Il en résulte une mauvaise dispersion des charges conduisant à la présence de gros agglomérats et à des difficultés de mise en œuvre. Pour pallier ces problèmes, on utilise des agents de couplage, tels que la silane  $\text{SiH}_4$ , qui jouent le rôle de ponts entre la silice et l'élastomère. Dans le cas du polychloroprène, le recours à ces agents de couplage n'est pas obligatoire en raison de la bonne affinité entre les groupements silanols et l'atome de chlore (Sae-oui *et al.*, 2007).

### 1.2.3.2 Les agents de protection

Les agents de protection ont pour but d'éviter toute dégradation prématurée de l'élastomère qui pourrait engendrer une modification des propriétés du matériau au cours de l'utilisation ou du stockage, ainsi qu'une modification de l'aspect du produit (apparition de craquelures, changement de teinte) comme illustré sur la figure 1.15. Ils peuvent être de nature chimique ou physique. Le rôle des agents chimiques est de réagir avec les produits dégradants (comme les amines aromatiques et dérivés phénoliques pour l' $\text{O}_2$  ou les paraphénylènes diamines pour l' $\text{O}_3$ ) ou d'interférer dans la réaction en chaîne qui conduirait à la dégradation du matériau (comme les dérivés aminés ou les phénols pour l' $\text{O}_2$ ). Celui des agents physiques est de migrer en surface du matériau afin d'agir en tant que barrière à l'attaque des produits dégradants

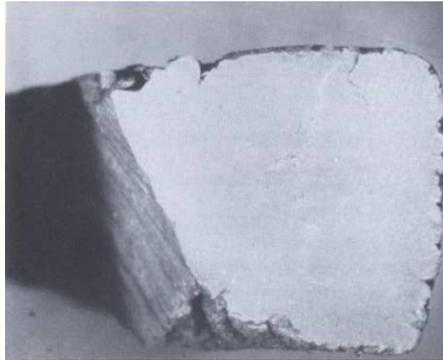


Figure 1.15 – Effet de l'action de l'oxygène et de l'ozone sur une structure en caoutchouc naturel après 93 ans d'exposition à l'air. Image tirée de Stevenson (1984).

(comme les cires pour l' $O_3$ ). L'action d'un agent peut être très spécifique vis-à-vis de la source de dégradation (oxygène, ozone, rayonnement UV, etc.), ce qui conduit généralement à utiliser plusieurs agents de protection.

### 1.2.3.3 Les plastifiants

Les plastifiants ont pour but d'améliorer l'opération de mélangeage des différents constituants du matériau et/ou de faciliter la mise en œuvre du produit en augmentant la mobilité des chaînes macromoléculaires, *i.e.* en diminuant la viscosité du mélange. Ils servent également à ajuster les propriétés du matériau puisque leur influence se fait sentir sur le comportement mécanique, en particulier sur la température de transition vitreuse et la raideur du matériau (elle diminue à mesure que l'on augmente la teneur en plastifiants). Ils peuvent en revanche dégrader la tenue au vieillissement du mélange. En fonction de leur compatibilité avec la matrice et de l'environnement dans lequel se trouve le matériau, les plastifiants peuvent exsuder du mélange et donner un aspect huileux à la surface de la pièce.

## 1.2.4 Procédés de mise en œuvre

Une fois que les différents constituants ont été définis selon un cahier des charges précis, il reste à mettre en forme le produit fini. Cette étape comprend trois opérations : le mélangeage, la mise en forme et la réticulation. L'étape de mélangeage consiste à disperser les différents éléments intervenant dans la composition du matériau afin d'obtenir le mélange le plus homogène possible. C'est une étape clé dans la mise en œuvre des matériaux et les propriétés mécaniques de la pièce finale dépendent fortement de la qualité du mélange obtenu<sup>7</sup>. Une fois que les différents constituants ont été répartis de manière la plus homogène possible, la pièce est ensuite mise en forme. Suivant sa géométrie, on peut utiliser différents procédés :

<sup>7</sup>Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect lorsque nous évoquerons l'endommagement en fatigue dans les chapitres suivants.

- *le moulage* (par compression, transfert ou injection) qui permet l’obtention de géométries complexes à partir d’une presse et d’un moule ;
- *l’extrusion* qui permet l’obtention d’un profilé à partir de l’écoulement forcé d’un mélange au travers d’une filière ;
- *le calandrage* qui permet l’obtention des feuilles par écrasement du mélange entre des cylindres. C’est un procédé analogue au laminage pour les matériaux métalliques.

Enfin, la pièce est réticulée. C’est la dernière étape du process de fabrication avant l’obtention de la pièce finale. Notons que dans le cas d’une mise en forme par moulage, la pièce est directement réticulée dans le moule situé entre les plateaux de la presse.

Il paraît clair que les propriétés mécaniques de la pièce finale dépendent à la fois de la composition du matériau et du procédé de mise en œuvre. *Dans la suite de cette étude, nous ne nous intéresserons pas à l’influence du procédé de mise en œuvre sur le comportement mécanique.* Ce choix est justifié par le fait que l’on s’intéresse à l’évolution du matériau au cours du temps, et non pas aux paramètres qui conditionnent son comportement initial.

### 1.2.5 Matériaux de l’étude

Nous nous intéressons dans cette étude à deux matériaux représentatifs des applications industrielles évoquées : un caoutchouc naturel et un polychloroprène. Le caoutchouc naturel est représentatif des matériaux utilisés dans l’antivibratoire automobile en raison de ses très bonnes propriétés en fatigue. Le polychloroprène, dont la formulation étudiée est utilisée dans l’industrie offshore pour le revêtement de protection des pipelines immergés, est représentatif des matériaux utilisés dans le domaine maritime et est choisi en raison de ses très bonnes capacités de résistance au vieillissement. Les principales propriétés mécaniques sont données dans le tableau 1.2 et quelques éléments des formulations des matériaux dans le tableau 1.3.

propriétés	NR	CR
densité	1.13	1.4
dureté (Shore A)	58	68
$\pi_{\text{rupt}}$ [MPa]	22.9	17.4
$\varepsilon_{\text{rupt}}$ [%]	635	670

Tableau 1.2 – Propriétés mécaniques des matériaux de l’étude.

constituants	NR (phr)	CR (phr)
élastomère	100	100
oxyde de zinc	9.85	6
plastifiant	3	< 10
charge (NdC/Si)	43/0	6/46
soufre	3	
acide stéarique	3	2
antioxydants	5	2
accélérateurs	4.3	1
magnésie	–	4

Tableau 1.3 – Composition chimique des matériaux de l'étude.

## 1.3 Quelques aspects de leur comportement thermomécanique

Malgré la diversité des élastomères utilisés dans l'industrie et la multitude de formulations que l'on peut proposer, ces matériaux présentent des caractéristiques communes spécifiques. Nous présentons dans cette section les principales particularités thermomécaniques de ces matériaux en illustrant chaque phénomène par des résultats expérimentaux. Pour chaque phénomène, nous évoquerons également les différentes approches de modélisation rencontrées dans la littérature.

### 1.3.1 Elasticité non-linéaire

Les élastomères sont caractérisés par une aptitude à supporter de très grandes déformations de façon quasi-réversible. La figure 1.16 représente un exemple typique de courbe de traction uniaxiale à rupture. La courbe obtenue, fortement non-linéaire, peut être séparée en trois zones distinctes. La première zone correspond aux quelques premiers pourcents de la courbe ( $\varepsilon_0 < 10\%$ ) pour lesquels la contrainte est proportionnelle à la déformation. La loi de Hooke peut s'appliquer et le module d'Young associé est généralement compris entre 1 et 100 MPa. La seconde zone apparaît à partir du premier point d'inflexion. Elle peut être associée au désenchevêtrement des macromolécules qui se déplacent dans leur « volume de libre mouvement ». Ce volume correspond schématiquement au volume entourant les macromolécules dans lequel leur mouvement n'est pas arrêté par les macromolécules voisines. Dans la littérature, ce volume est généralement représenté sous la forme d'un tube (De Gennes, 1971; Edwards et Vilgis, 1986; Kaliske et Heinrich, 1999). Enfin, aux grandes déformations (supérieures à 300%), on constate un durcissement du matériau, relié à l'atteinte

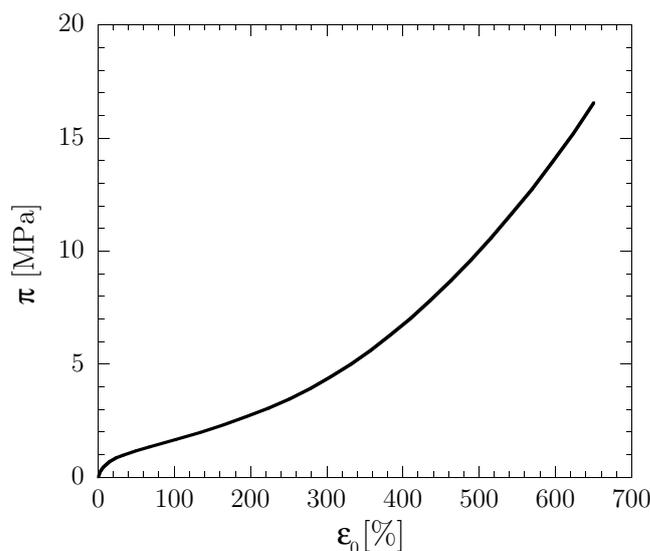


Figure 1.16 – Courbe typique de traction uniaxiale à rupture obtenue pour le CR de l'étude.

de l'extension limite des chaînes dans la direction de sollicitation, et qui peuvent éventuellement s'organiser en cristaux.

L'ensemble de la littérature utilise la théorie de l'hyperélasticité pour reproduire ce comportement. Celle-ci suppose l'existence d'un potentiel hyperélastique  $W$ , ou densité d'énergie de déformation, provenant d'une variation d'entropie du système et dont les contraintes dérivent. Ces modèles peuvent être classés dans deux catégories : les modèles phénoménologiques et les modèles physiques. L'approche phénoménologique cherche à reproduire les données expérimentales d'un point de vue purement mathématique. Elle consiste à considérer le matériau comme une « boîte noire » et à identifier la fonction  $W$  reproduisant le comportement macroscopique du matériau. Les potentiels de Mooney (1940), Mooney-Rivlin (Rivlin, 1948), Ogden (1972) et Gent (1996) sont les modèles phénoménologiques les plus utilisés. L'approche physique s'appuie sur la statistique des chaînes et cherche à caractériser le comportement macroscopique à partir du comportement d'une seule chaîne ou d'un réseau modèle (Treloar, 1943, 1975; Arruda et Boyce, 1993). On peut également affiner la représentation que l'on se fait du matériau avec une prise en compte des contraintes topologiques, *i.e.* des chaînes environnantes qui guident la macromolécule dans une direction préférentielle (Edwards et Vilgis, 1986; Kaliske et Heinrich, 1999; Drozdov, 2007). Pour une revue plus exhaustive des principaux modèles hyperélastiques, le lecteur est invité à se référer à la thèse de Marckmann (2004).

Le potentiel hyperélastique est identifié par une procédure d'optimisation visant à minimiser l'écart entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux. De manière à être le plus pertinent possible, les résultats expérimentaux doivent provenir

d'essais représentatifs des modes de sollicitations et des niveaux de déformations rencontrés dans les applications visées. Nous illustrerons davantage ces propos lors des simulations par éléments finis des essais de micro-dureté (chapitre 4). Le choix du modèle se fait finalement en prenant en compte différents critères (qualité du lissage des données expérimentales, nombre de paramètres, stabilité numérique du modèle, difficulté d'implantation numérique, etc.).

Dans la grande majorité des cas d'étude, une approche hyperélastique est suffisante pour modéliser le comportement du matériau. Nous verrons que dans cette étude, nous serons amenés à étoffer cette modélisation. Nous présentons dans la suite de cette section l'ensemble des phénomènes qui seront susceptibles de générer un écart par rapport à une approche purement hyperélastique.

### 1.3.2 Viscoélasticité

En réalité, le comportement des élastomères n'est pas purement élastique mais viscoélastique puisque sa réponse dépend également de la vitesse de sollicitation. Ce comportement visqueux peut être mis en évidence en petites déformations par des essais DMA (Dynamic Mechanical Analysis) ou en grandes déformations lors d'essais de relaxation (déformation imposée) ou de fluage (contrainte imposée). La figure 1.17 montre par exemple la réponse du polychloroprène étudié sous chargement de traction uniaxiale à faible vitesse de déformation interrompu par 3 phases de relaxation de 20 min chacune à 75, 150 et 225% de déformation nominale. On constate d'une part le caractère visqueux du matériau lors des phases de relaxation et, d'autre part, qu'une fois la relaxation passée, le matériau retrouve un niveau de contrainte

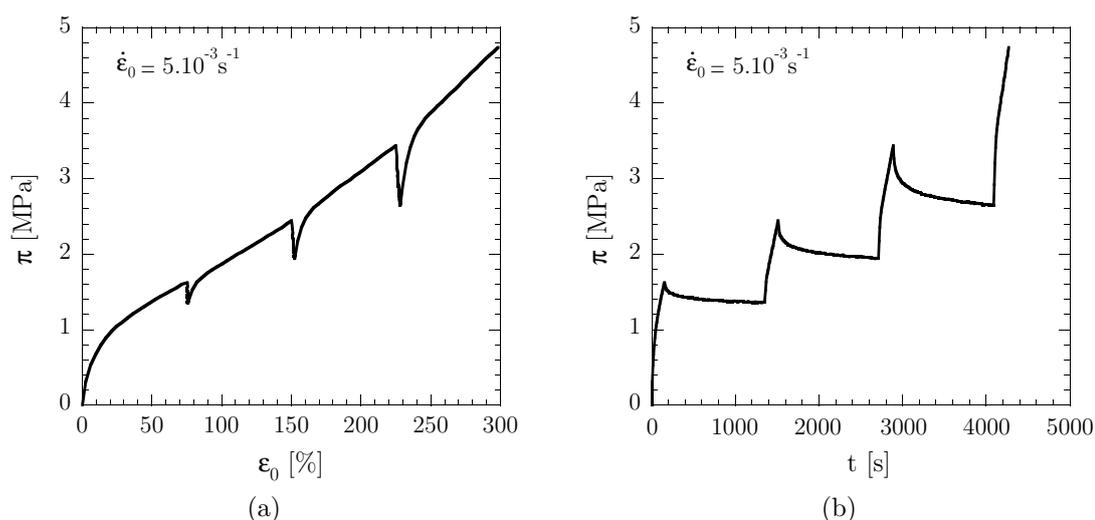


Figure 1.17 – Mise en évidence du comportement visqueux par un essai de traction uniaxiale interrompu par des phases de relaxation (matériau : CR de l'étude).

indépendant de l'histoire de chargement. Ce phénomène a déjà été observé par Lion (1996) qui montre par ailleurs que si les phases de relaxation sont plus proches les unes des autres, le matériau s'adoucit par rapport au comportement qu'il aurait eu sans phase de relaxation intermédiaire. Les résultats de la figure 1.17 peuvent être exploités pour montrer l'évolution de la contrainte normée (par rapport à la valeur maximale atteinte au début de la relaxation) en fonction du temps pour les différentes déformations de relaxation. Ces résultats sont illustrés sur la figure 1.18. On constate que les courbes ne sont pas superposées : le comportement dépend également du niveau de déformation appliqué. Ce résultat permet de mettre en avant un comportement viscoélastique non-linéaire.

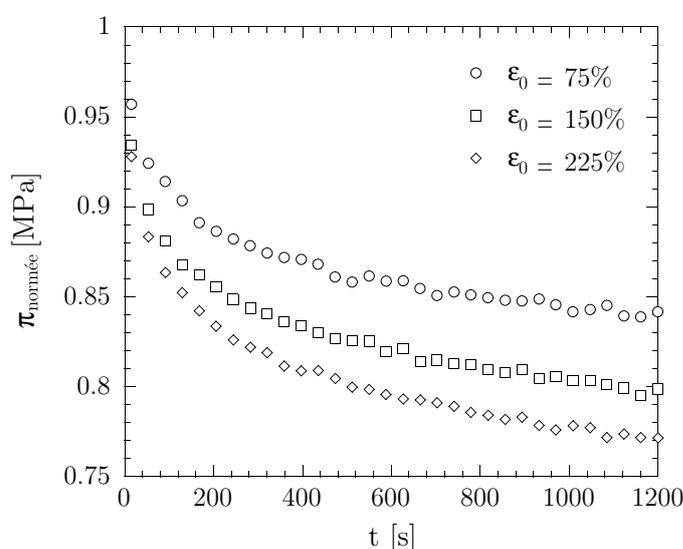


Figure 1.18 – Evolution de la contrainte normée durant un essai de traction avec des relaxations à différents niveaux de déformation (matériau : CR de l'étude).

Deux grandes familles de modélisations se détachent pour prendre en compte ce comportement viscoélastique : les approches intégrales et les approches différentielles. Les approches intégrales consistent à relier les contraintes aux déformations (ou les déformations aux contraintes) grâce à une fonctionnelle héréditaire qui prend en compte l'histoire du chargement. Cette fonctionnelle prend généralement le nom de fonction fluage ou fonction relaxation selon l'approche considérée (Lemaitre et Chaboche, 2004). Les modèles les plus utilisés sont les modèles F.L.V.<sup>8</sup> de Coleman et Noll (1961), M.F.L.V.<sup>9</sup> de Morman (1988) et le modèle B.K.Z.<sup>10</sup> de Bernstein *et al.* (1963). Les approches différentielles, également appelées approches par variables internes, s'appuient sur la méthode de l'état local et sur la généralisation aux grandes

<sup>8</sup>F.L.V. : Finite Linear Viscoelasticity.

<sup>9</sup>M.F.L.V. : Modified Finite Linear Viscoelasticity.

<sup>10</sup>B.K.Z. : Bernstein Kearsley Zapas.

déformations des modèles rhéologiques, introduite par Sidoroff (1974). Bonet (2001) et Huber et Tasakmakis (2000) proposent un cadre général d'exploitation des modèles viscoélastiques les plus courants (Zener, Poynting-Thomson et Maxwell généralisé).

### 1.3.3 Comportement sous chargement cyclique

Sous chargement cyclique, les élastomères révèlent un comportement particulier mettant en évidence deux phénomènes majeurs : l'effet Mullins et la présence d'une hystérésis. Ces phénomènes sont importants pour cette étude car les mécanismes dissipatifs sont cruciaux à identifier pour la caractérisation de l'endommagement en fatigue.

#### 1.3.3.1 Effet Mullins

L'effet Mullins se traduit par un adoucissement des contraintes sous chargement cyclique. Découvert au début du XX<sup>e</sup> siècle par Bouasse et Carrière (1903), ce phénomène sera étudié de manière plus intensive par Mullins (Mullins, 1947, 1969) qui met en évidence deux caractéristiques de cet effet illustrées sur la figure 1.19 :

- le matériau s'adoucit pour un chargement à déformation imposée, *i.e.* le niveau de contrainte nécessaire pour atteindre une déformation donnée est maximal au cours du premier cycle, puis diminue dans les cycles suivants pour finalement se stabiliser au bout de quelques cycles : on parle alors de comportement accommodé ;
- le comportement aux grandes déformations ne dépend pas de l'histoire de chargement vu par le matériau aux déformations plus faibles.

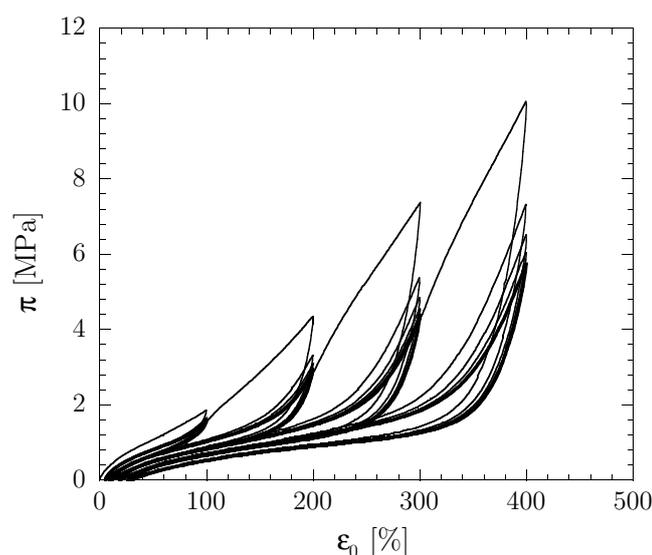


Figure 1.19 – Mise en évidence de l'effet Mullins lors d'un essai de traction uniaxiale cyclique réalisé sur le NR de l'étude.

Il n'existe pas encore de consensus au sein de la communauté scientifique sur la définition de l'effet Mullins. Certains auteurs estiment que le phénomène se caractérise par la chute de raideur entre le premier et second cycle de chargement (Marckmann *et al.*, 2002; Chagnon, 2004), tandis que, pour d'autres, il se caractérise par le nombre de cycles nécessaires à l'atteinte d'une hystérésis répétable, soit 5 à 20 cycles selon les auteurs (Bergström et Boyce, 1998; Diani *et al.*, 2009). Martin Borret (1998), Chagnon (2004) ou encore Diani *et al.* (2006) montrent que l'effet Mullins induit une anisotropie du matériau et que l'accommodation n'est valable que pour une sollicitation donnée mettant ainsi en évidence la nature directionnelle du phénomène. Enfin, l'effet Mullins est recouvrable dans le temps. Diani *et al.* (2009) montrent par exemple qu'après un séjour en étuve de 17 jours à 80°C, un SBR chargé à 50 phr de noir de carbone retrouve son comportement de première traction, ce qui tendrait à prouver que l'effet Mullins est réversible mais pourrait également être induit par une modification du matériau lors du recuit.

A ce jour, les mécanismes physiques permettant de justifier l'effet Mullins ne sont pas clairement établis et nous retrouvons plusieurs écoles de pensée dans la littérature (Diani *et al.*, 2009) : rupture des liaisons charges/macromolécules, glissement des macromolécules autour des charges, rupture des charges, désenchevêtrement des macromolécules et rupture de l'interface entre la gomme occluse et les charges. Plusieurs approches peuvent alors être rencontrées dans la littérature pour modéliser l'effet Mullins. A l'instar des approches hyperélastiques, on peut les scinder en 2 catégories : les modèles physiques et les modèles phénoménologiques. Les modélisations physiques s'appuient sur les mécanismes physiques évoqués précédemment, citons par exemple le modèle de Govindjee et Simo (1991) basé sur l'hypothèse de rupture des liens entre les charges et les macromolécules, le modèle à 2 phases de Johnson et Beatty (1993) basé sur la théorie du double réseau ou encore le modèle de Marckmann *et al.* (2002) basé sur la théorie de l'altération du réseau. En parallèle de ces approches physiquement motivées, on trouve des approches phénoménologiques empruntant pour la plupart d'entre elles des notions de la mécanique de l'endommagement consistant à venir pondérer la densité d'énergie de déformation par une variable scalaire (Simo, 1987; Miehe, 1995; Chagnon *et al.*, 2004). Soulignons qu'une autre approche développée par Ogden et Roxburgh (1999) s'appuie sur la notion de pseudo-élasticité et consiste à venir définir une variable d'endommagement qui est active uniquement durant les phases de décharge.

### 1.3.3.2 Hystérésis

La figure 1.19 permet non seulement d'observer expérimentalement les conséquences de l'effet Mullins sur le comportement du matériau mais aussi de constater qu'une fois le matériau accommodé, il subsiste une hystérésis. Son origine reste encore une question ouverte dans la littérature. Il est toutefois possible d'apporter quelques éléments de réponse en réalisant un essai de traction sur le cycle stabilisé, *i.e.* une fois le matériau accommodé au sens de l'effet Mullins, avec des phases de relaxation

intermédiaires à différents niveaux de déformation. Les résultats d'un essai de ce type avec des relaxations d'une heure à chaque niveau de déformation sont présentés sur la figure 1.20 et ont été obtenus sur le polychloroprène de l'étude. Nous pouvons ainsi identifier très nettement une composante hyperélastique, une hystérésis visqueuse et une hystérésis indépendante du temps (tout du moins à l'échelle de l'essai). L'origine de cette dernière composante reste encore un mystère : viscoélasticité à très long terme, plasticité, endommagement, cristallisation (pour les matériaux cristallisables)? Pour reproduire cette hystérésis, on rencontre différentes approches dans la littérature. Les plus courantes sont les approches viscoélastiques (Johnson *et al.*, 1995; Holzapfel et Simo, 1996; Bergström et Boyce, 1998; Septanika et Ernst, 1998; Reese et Govindjee, 1998; Méo, 2000) et les approches viscoplastiques (Lion, 1997; Miehe et Keck, 2000; Lin et Schomburg, 2003).

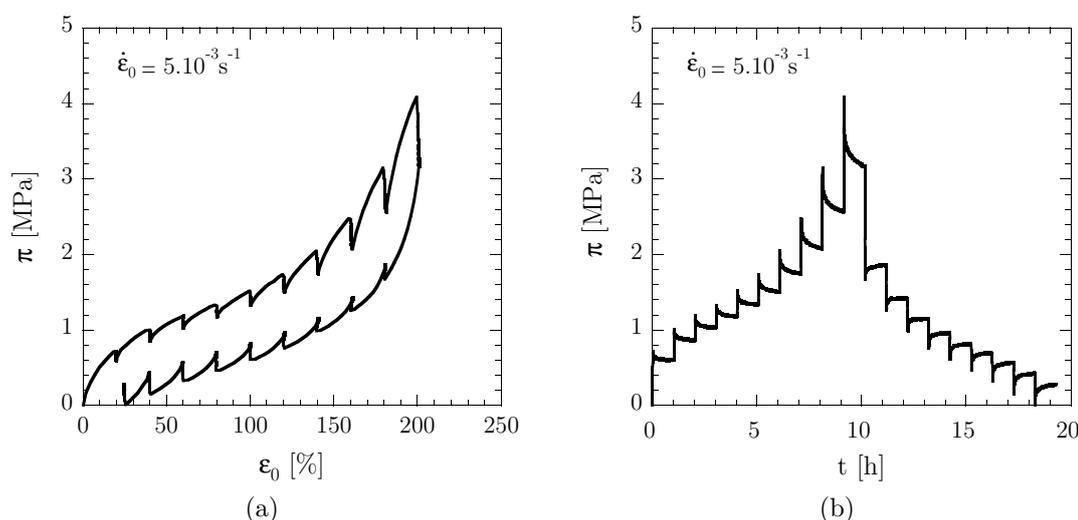


Figure 1.20 – Mise en évidence d'une hystérésis non visqueuse (pour les temps de relaxation considérés) dans le cas du CR de l'étude.

Une conséquence directe de cette hystérésis est l'augmentation de la température sous sollicitations cycliques. On parle classiquement d'auto-échauffement dans la littérature. Ce phénomène d'auto-échauffement sera abordé de manière plus approfondie dans le chapitre 3. On rencontre deux façons de le prendre en compte : par un calcul explicite de la dissipation à partir d'un modèle à hystérésis généralement construit dans un cadre thermodynamique (Méo, 2000; Reese, 2003) ou par une estimation de l'énergie dissipée connaissant des grandeurs plus simples à calculer comme l'énergie de déformation (Le Chenadec *et al.*, 2007). Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre 3 lorsque nous chercherons à calculer le terme source responsable de ces élévations de température.

### 1.3.4 Couplages thermomécaniques

La figure 1.21 montre une représentation schématique des interactions entre les problèmes thermique et mécanique. L'influence de la température sur la mécanique

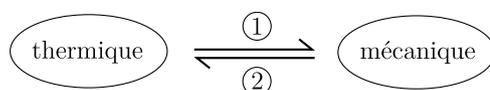


Figure 1.21 – Couplages thermomécaniques.

(sens 1) est donnée par la dépendance de la loi de comportement à la température (illustrée par la figure 1.8 page 12). Inversement, l'influence de la mécanique sur la thermique est donnée par l'intermédiaire des sources de chaleur provenant de la déformation de la structure (sens 2). Ce couplage a déjà été évoqué dans la section précédente par l'intermédiaire de l'auto-échauffement sous sollicitations cycliques et nous proposons dans cette section de le détailler davantage en illustrant certains phénomènes thermiques caractéristiques des matériaux élastomères.

En plus des nombreuses particularités des élastomères que nous avons évoquées succinctement dans les sections précédentes, ces matériaux présentent des propriétés thermomécaniques inhabituelles qui les distinguent très nettement des autres matériaux, l'exemple le plus connu étant l'augmentation « réversible » de température lorsqu'une bande de caoutchouc est étirée. Ce phénomène, découvert par Gough (1805), se démarque de la thermoélasticité classique et met en avant une élasticité d'origine entropique. Cette théorie attribue l'élasticité des élastomères au changement de conformation des macromolécules durant le processus de déformation. Ce changement est relié à une diminution de l'entropie du système thermodynamique, l'énergie interne de ce système restant constante (ou variant peu). Cette théorie prévoit donc, qu'à élongation fixée, la contrainte est une fonction monotone croissante de la température. Les premiers résultats proposés par Meyer et Ferri (1935) confirment cette théorie dans une large gamme de températures correspondant au plateau caoutchoutique mais uniquement pour un niveau de déformation donné ( $\varepsilon_0 = 350\%$ ). L'équipe d'Anthony (Anthony *et al.*, 1942; Caston, 1942; Peterson, 1942) réalise des mesures similaires pour différents niveaux de déformations et différents matériaux (caoutchouc naturel, nitrile, polychloroprène) et constatent que le comportement mis en avant par Meyer et Ferri (1935) n'est plus valide pour de faibles niveaux de déformation (figure 1.22a) où l'on constate une inversion de la pente des courbes. Ce phénomène, associé à la dilatation thermique du matériau, est une manifestation de la contribution de l'énergie interne à l'élasticité des caoutchoucs qui ne peut donc plus être qualifiée d'entropique. A partir d'une analyse thermodynamique simple, les auteurs sont capables de dissocier la contribution de l'énergie interne de celle de l'entropie sur l'élasticité (figure 1.22b) : on remarque qu'aux faibles déformations, la contribution de l'énergie interne est aussi importante que celle de l'entropie puis, passé un certain niveau de déformation, elle finit par devenir négligeable. Ce résultat

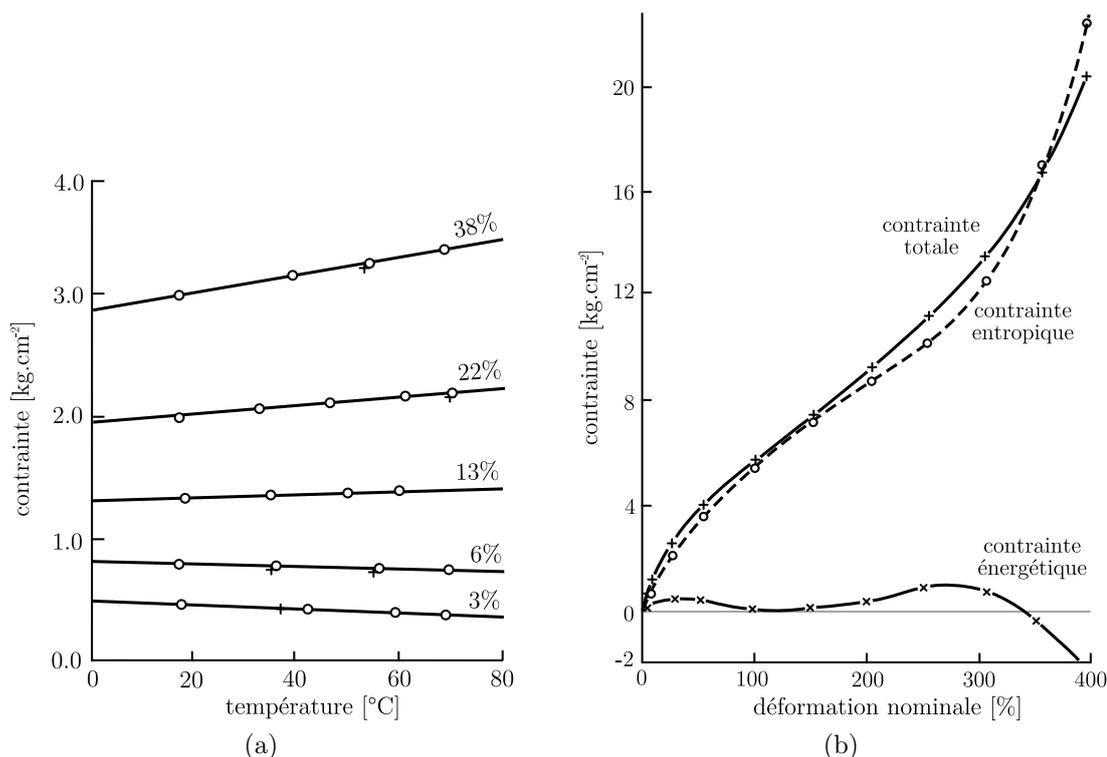


Figure 1.22 – Evolution de la contrainte en fonction de la température pour différents niveaux de déformation (a) et estimation des contributions de l'entropie et de l'énergie interne pour une température de  $20^{\circ}\text{C}$  à partir d'une analyse des essais de fluage en température (Anthony *et al.*, 1942) .

permet de montrer que la théorie de l'élasticité entropique est d'une manière générale satisfaisante, mais est incapable de prédire correctement le comportement thermoélastique des caoutchoucs aux faibles déformations. Il est intéressant de remarquer que les résultats proposés par Joule (1859) et illustrés sur la figure 1.23 permettaient déjà de mettre en défaut la théorie entropique. En effet, l'auteur évalue les variations de température durant un essai de traction adiabatique et constate que pour des niveaux de déformation importants, l'extension se traduit par une augmentation de température, corroborant ainsi les résultats de Gough (1805), mais que pour de faibles déformations, l'extension se traduit par une diminution de la température, ce qui est contraire à une élasticité purement entropique. L'auteur n'arrive cependant pas à cette conclusion puisque le développement de l'élasticité entropique ne se fera que 70 ans plus tard...

Sous sollicitation cyclique, la signature thermique est encore plus riche. La figure 1.24 présente deux exemples de variations de température durant un cycle de chargement. On note d'une part la présence d'une hystérésis thermique liée à l'hystérésis mécanique et d'autre part que pour des niveaux de chargement élevés, la courbe de

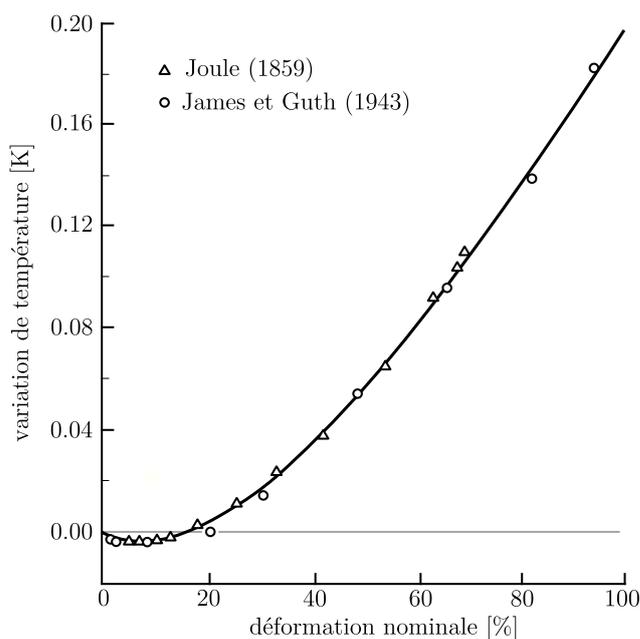


Figure 1.23 – Mise en évidence de l’inversion thermoélastique durant un essai de traction.

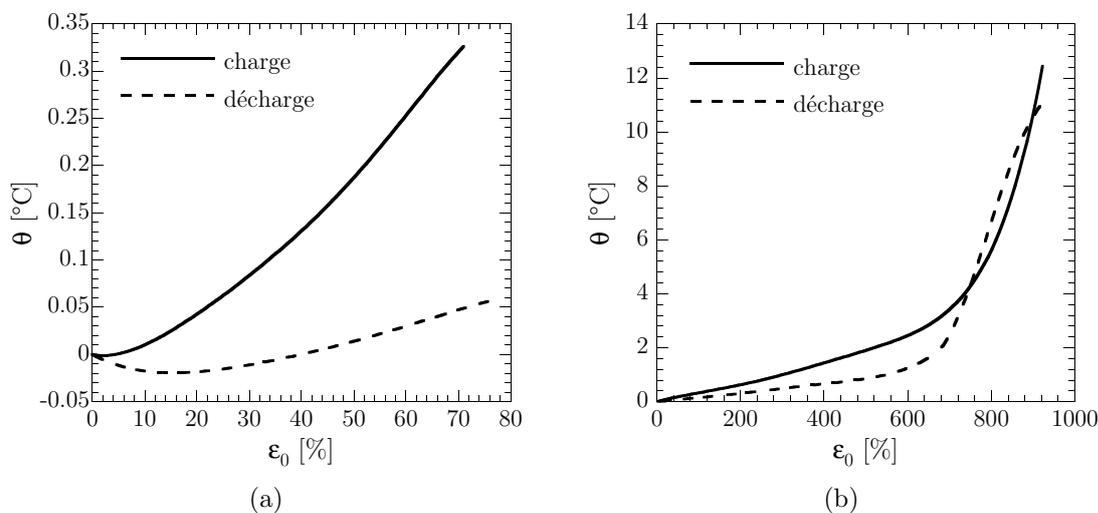


Figure 1.24 – Variations de température  $\theta = T - T_0$  sous sollicitations cycliques avec une courte période de relaxation de 10 s entre la charge et la décharge expliquant le fait que l’on n’obtienne pas une boucle fermée. D’après Dart et Guth (1945).

« décharge thermique » se situe au dessus de la courbe de charge. Ce phénomène s’explique par une cristallisation partielle du matériau qui se traduit, du point de vue thermodynamique, par l’apparition d’une chaleur latente de cristallisation, que l’on décèle sur le signal en température par le point d’inflexion visible sur la courbe

de décharge. Si l'on s'intéresse aux faibles niveaux de chargement (inférieur à 100% de déformation nominale), on peut constater que la courbe de décharge est sous la courbe de charge (pas d'effet de la cristallisation à ces niveaux de déformation) et que la déformation d'inversion est plus importante durant la décharge. Nous profiterons de la caractérisation fine des effets thermiques sous chargements cycliques que nous présenterons dans le chapitre 3 pour tenter d'observer ces différents phénomènes.

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps présenté le contexte industriel et scientifique dans lequel s'inscrit cette étude. Cette première partie a permis d'énoncer les deux fils conducteurs associés à ce travail :

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.

Dans une seconde partie, nous avons mis en avant la complexité de la microstructure des matériaux élastomères par l'intermédiaire de la notion de formulation. Nous avons ainsi rappelé les grandes familles de constituants intervenants dans leur composition chimique avant d'énoncer quelques aspects de leur comportement thermomécanique macroscopique ainsi que les approches de modélisations les plus courantes. Nous disposons maintenant de tous les outils de base nécessaires pour aborder l'étude des phénomènes de fatigue et de vieillissement. La démarche que nous nous proposons d'adopter est représentée schématiquement sur la figure 1.25. Celle-ci illustre les différentes étapes permettant d'atteindre l'un des objectifs industriels de cette étude, à savoir réaliser un calcul numérique sur une structure en prenant en compte les gradients de propriétés induits par le vieillissement.

Cette démarche présente toutefois de nombreux verrous scientifiques qu'il nous faudra lever. Pour faciliter l'avancée des travaux, une approche par blocs est proposée. Le premier bloc, correspondant au chapitre 2 de ce manuscrit, vise à caractériser l'influence du vieillissement sur deux élastomères. Nous nous attacherons plus particulièrement à accélérer le vieillissement, identifier les mécanismes de dégradation et valider les approches classiques pour deux matériaux industriels et pour deux types d'environnement. Les moyens de caractérisation permettant d'y arriver seront des moyens standards, y compris pour la caractérisation des propriétés en fatigue où l'on utilisera une approche par courbe de Wöhler. D'une manière générale, ce chapitre présente une approche classique de la problématique de vieillissement, mais elle présente toutefois quelques spécificités qui la rendent originale. Profitant des multiples compétences disponibles grâce aux nombreux acteurs intervenant dans l'étude, nous proposerons en effet une analyse à différentes échelles de caractérisation

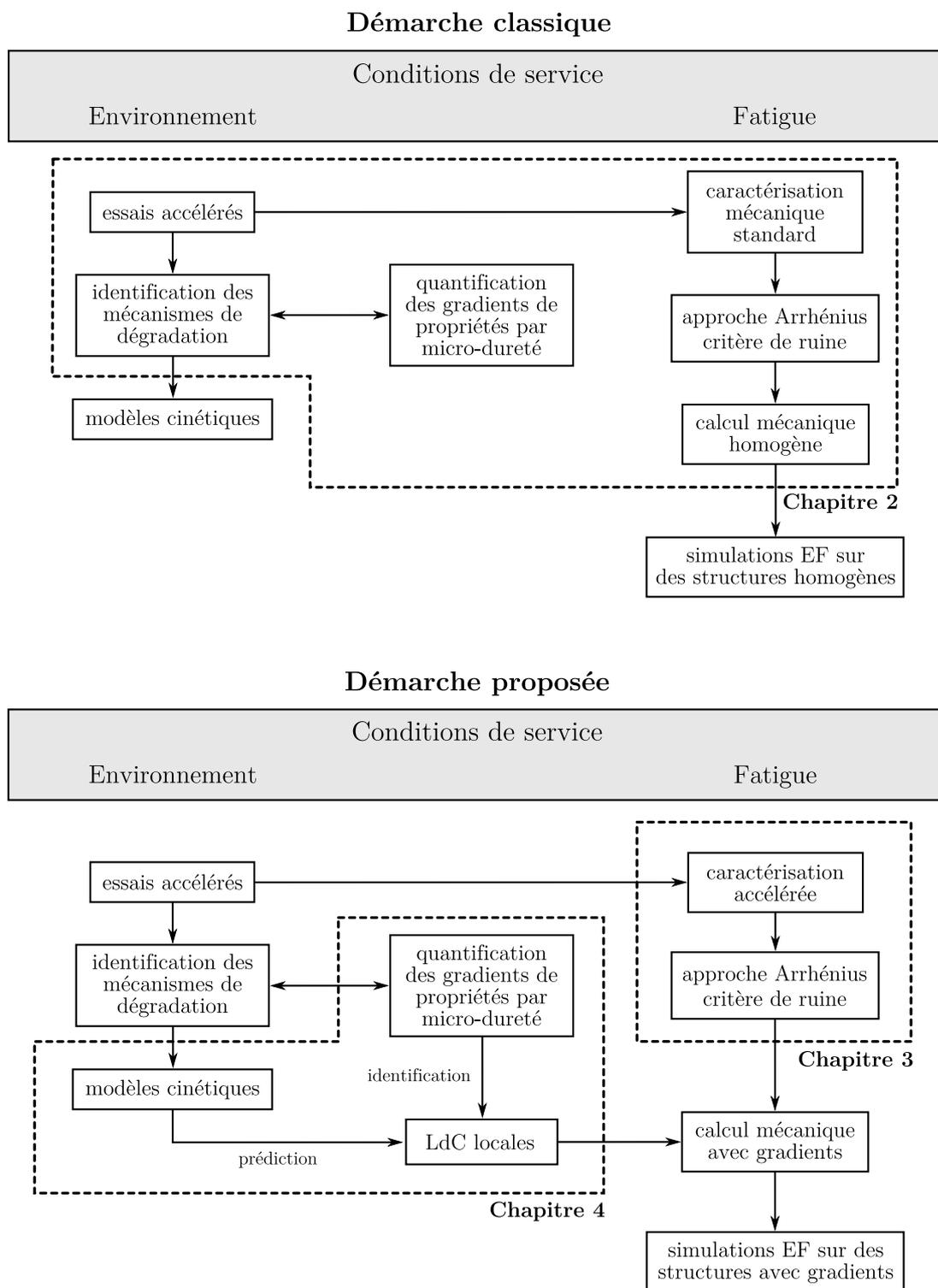


Figure 1.25 – Schéma synthétisant la démarche adoptée.

(physico-chimie, micro-dureté « scalaire », essais macroscopiques) que nous tenterons de corrélérer entre elles. De plus, cette étude est appliquée à des matériaux industriels qui présentent par conséquent une microstructure plus complexe que les matériaux « recherche » classiquement étudiés dans la littérature et pour lesquels la formulation est plus simple. Enfin, la confrontation des résultats à des structures vieilles en service, et donc représentative des applications visées, constitue un élément clé qui nous permettra de garantir la pertinence de la base de données générée. Toutefois, cette approche n'est pas exempte de défauts et présente les inconvénients inhérents à toute étude des effets du vieillissement :

- aux durées de vieillissement déjà conséquentes s'ajoutent des durées de caractérisation importantes, en particulier pour la fatigue ;
- le passage des éprouvettes de caractérisation vers les structures industrielles n'est pas possible en l'état puisque les gradients de propriétés induits par le vieillissement, *i.e.* les lois de comportement locales, ne sont pas intégrés dans la démarche ;
- la prédiction des gradients de propriétés n'est pas possible, seuls leur mesure l'est. La caractérisation des gradients de propriétés requiert l'utilisation de modèles cinétiques et nécessite de corrélérer des grandeurs physico-chimiques à des indicateurs mécaniques.

C'est pourquoi, dans le second bloc (figure 1.25), correspondant au chapitre 3, nous tentons d'aller plus loin en proposant une démarche d'identification rapide des propriétés en fatigue permettant de réduire, à terme, de manière significative les durées de caractérisation des propriétés en fatigue de matériaux vieillis. Les différents résultats présentés dans ce chapitre constituant le fruit d'un travail exploratoire, seuls des matériaux ne présentant pas de gradients de propriétés, sont étudiés. L'approche proposée est originale et novatrice car elle couple des techniques expérimentales peu utilisées dans le monde des matériaux élastomères (thermographie infrarouge et micro-tomographie aux rayons X) et débouche sur la proposition d'un critère de fin de vie énergétique robuste tirant profit d'informations microscopiques.

L'approche proposée dans le chapitre 3 est certes intéressante car elle permet de réduire de manière significative les durées de caractérisation des propriétés en fatigue, mais elle est limitée aux matériaux sans gradients de propriétés. L'application de cette démarche à des matériaux vieillis nécessite la connaissance d'une loi de comportement locale. Les différents éléments présentés dans le chapitre 4 constituent les maillons manquants de la démarche présentée sur la figure 1.25 et visent à améliorer les outils mis en place dans les chapitres 2 et 3. Ce chapitre utilise en particulier les résultats de la base de données présentée dans le chapitre 2 pour faire la passerelle entre la physico-chimie et la mécanique et permettre d'enrichir l'information locale par l'identification de lois de comportement locales. Cet outil offre donc la possibilité de caractériser les gradients de propriétés par l'utilisation d'un modèle cinétique et d'identifier des lois de comportement locales à partir de la micro-dureté instrumentée. Ce maillon est indispensable pour permettre la réalisation de calculs par éléments finis sur des structures industrielles et l'application de la démarche d'identification

rapide présentée dans le chapitre 3 pour la détermination des propriétés en fatigue sur ces mêmes structures.