Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel

Pierre Rublon

▶ **To cite this version:**

Pierre Rublon. Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole Centrale de Nantes (ECN), 2013. Français. NNT : . tel-00904442

HAL Id: tel-00904442

https://theses.hal.science/tel-00904442

Submitted on 14 Nov 2013

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

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

École Centrale de Nantes

École Doctorale

Sciences pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture

Année 2012-2013

N^o B. U. :

Thèse de Doctorat

Spécialité : MECANIQUE DES SOLIDES, DES MATERIAUX, DES STRUCTURES ET DES SURFACES

Présentée et soutenue par :

Pierre RUBLON

Le 26 Septembre 2013
à l'École Centrale de Nantes

TITRE

Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel

JURY

Président	Paul Sotta	Directeur de Recherche, LPMA-Rhodia
Rapporteurs	Laurent Chazeau	Professeur des Universités, MATEIS, INSA Lyon
	Yann Marco	Maître de Conférences HDR, LBMS, ENSTA Bretagne
Examinateurs	Costantino Creton	Directeur de Recherche, PIMM, ESPCI ParisTech
	Nicolas Saintier	Maître de Conférences HDR, I2M-DuMAS, Arts et Métiers ParisTech
Invité	Daniel Berghezan	Ingénieur de Recherche, Centre technique Michelin

---

Directeur de thèse	Erwan Verron	Professeur des Universités
Laboratoire	Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, École Centrale Nantes	
Co-encadrant	Bertrand Huneau	Maître de conférences HDR
Laboratoire	Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, École Centrale Nantes	

N^o E. D. : 498-278

Remerciements

Nous y voilà finalement à cette page de remerciements...

Cette dernière ne quitte pas les pensées du thésard - en tout cas n'a pas quitté les miennes - lors de la phase de rédaction du manuscrit, dans la mesure où elle symbolise l'aboutissement d'une étape difficile et cruciale. A l'heure d'entamer ces premiers mots, je ne boude donc pas mon plaisir.

Tout d'abord, je tiens à remercier Messieurs Yann Marco et Laurent Chazeau pour avoir accepté de rapporter cette thèse et pour s'être acquittés consciencieusement de cette tâche. Je remercie également Messieurs Costantino Creton et Nicolas Saintier pour avoir accepté de faire partie de mon jury, et bien sûr Monsieur Paul Sotta pour m'avoir fait l'honneur de présider ce dernier.

Une part importante de ma reconnaissance va évidemment à Erwan Verron et Bertrand Huneau, que je remercie sincèrement pour m'avoir aiguillé tout au long de ces trois années de doctorat, mais également pour ne pas avoir douté de mon aptitude à mener à bien ce projet. Leur conscience professionnelle mais aussi leur humour et leur décontraction sont autant de qualités qui m'ont facilité la tâche, notamment lors du projet effectué au synchrotron Soleil qui constitue à n'en pas douter le point d'orgue de cette thèse. J'aimerais d'ailleurs associer à ces remerciements Nicolas Saintier, qui partage largement les qualités mentionnées précédemment, pour son implication dans le projet Soleil, mais aussi Dominique Thiaudière et Cristian Mocuta pour leurs conseils extrêmement avisés.

Un immense merci par ailleurs à Daniel Berghezan pour m'avoir fait confiance, mais aussi pour l'ensemble de nos discussions toujours fort à propos et pour m'avoir accueilli à chaque fois chaleureusement lors de mes stages à Clermont-Ferrand. Merci également à Fabien Vion-Loisel et Julien Salgues pour m'avoir fait part de leur expérience en matière de fissuration des élastomères.

Je tiens à témoigner ma gratitude à toute l'équipe matériaux du GeM, depuis Stéphanie Beurrot et Adrien Leygue, sans qui je serais certainement encore en train de plancher sur l'analyse des clichés de diffraction, Jean-Michel Lebrun, Franck Pasco et Pierrick Guegan qui m'auront sorti du pétrin un nombre de fois que je n'ose même plus compter, mais aussi l'ensemble des doctorants et leur bonne humeur à toute épreuve. Un grand merci tout particulier à l'équipe SM, Violette, J-C, Anne-Sophie, pour beaucoup de choses, bien plus larges que les questions scientifiques.

Enfin, je remercie l'ensemble de mes amis Nantais ou ex-Nantais, le trépied, la paupiette, Bramard, Toeby et autre Claudie Faucan, et bien sûr ma chère et tendre...

Table des matières

Introduction générale 3

I Contexte bibliographique et méthodes expérimentales de l'étude 5

1 Le caoutchouc naturel et la cristallisation sous tension 7
1.1 Généralités sur le caoutchouc naturel . . . 8
1.1.1 Origines géographiques et historiques . . . 8
1.1.2 Structure et composition chimique . . . 9
1.1.3 Elaboration . . . 10
1.1.4 Le noir de carbone . . . 13
1.1.5 Le phénomène de cristallisation . . . 15
1.2 Propriétés mécaniques du caoutchouc naturel . . . 18
1.2.1 Caoutchouc naturel non chargé . . . 19
1.2.2 Influence du noir de carbone . . . 20
1.3 Influence de divers paramètres sur la cristallisation sous tension . . . 25
1.3.1 Influence d'un temps de relaxation . . . 25
1.3.2 Influence de la vitesse de déformation . . . 27
1.3.3 Influence de la température . . . 28

2 Fissuration en fatigue du caoutchouc naturel 31
2.1 Théorie de la rupture dans les élastomères . . . 32
2.1.1 Les modes élémentaires de fissuration . . . 32
2.1.2 Taux de restitution d'énergie : G, T et J . . . 33
2.2 Propagation de fissure par fatigue dans les élastomères . . . 37
2.2.1 Caractérisation de la vitesse de fissuration dans les élastomères . . . 37
2.2.2 Comportement particulier du caoutchouc naturel . . . 38
2.2.3 Cristallisation et fatigue . . . 40
2.3 Facteurs qui influencent la propagation de fissure dans le caoutchouc naturel 42
2.3.1 Influence de la température et d'un vieillissement thermique . . . 42
2.3.2 Influence du noir de carbone . . . 43
2.3.3 Influence de la fréquence et du type de signal . . . 45
2.3.4 Influence de conditions de chargement non relaxantes . . . 46

3 Matériaux de l'étude et techniques expérimentales 51
3.1 Matériaux de l'étude . . . 52
3.2 Mise en place des essais de mesure de vitesses de propagation . . . 53
3.2.1 Machine de fatigue et éprouvettes . . . 54
3.2.2 Protocole expérimental . . . 54
3.2.3 Différences avec le protocole interne à l'entreprise Michelin . . . 57

3.3 Mise en place d'un essai in situ au MEB . . . 60
3.3.1 La microscopie électronique à balayage . . . 61
3.3.2 Expérience de fatigue in situ . . . 63
3.3.3 Mise en place d'essais ex situ . . . 67
3.4 Mise en place d'un essai in situ au synchrotron SOLEIL . . . 68
3.4.1 Montage expérimental . . . 68
3.4.2 Essais quasi-statiques uniaxiaux . . . 71
3.4.3 Essais de fatigue et mesures en pointe de fissure . . . 73
3.4.4 Méthode d'analyse des clichés WAXD . . . 77

II Résultats expérimentaux 89

4 Caractérisation des matériaux de l'étude 91
4.1 Comportement uniaxial . . . 92
4.1.1 Caractérisation de la cristallinité lors d'un cycle charge-décharge . . . 92
4.1.2 Sollicitations monotones à rupture . . . 95
4.1.3 Sollicitations cycliques . . . 101
4.2 Caractérisation de la propagation de fissures en fatigue . . . 108
4.2.1 Discussion sur l'importance du protocole expérimental . . . 108
4.2.2 Résultats de fissuration . . . 113
4.2.3 Bilan . . . 119

5 Observations MEB du fond de fissure de fatigue 123
5.1 Conditions d'observation . . . 124
5.1.1 Observation in situ . . . 124
5.1.2 Observation après propagation ex situ . . . 124
5.1.3 Mise en évidence de l'influence du faisceau d'électrons incidents . . . 125
5.2 Influence du type d'élastomère . . . 129
5.2.1 Essais in situ . . . 129
5.2.2 Essais ex situ . . . 132
5.3 Influence du taux de noir de carbone . . . 136
5.3.1 Essais in situ . . . 136
5.3.2 Essais ex situ . . . 136
5.4 Influence d'un chargement non relaxant . . . 138
5.5 Influence de la température . . . 138
5.5.1 Essais in situ . . . 138
5.5.2 Essais ex situ . . . 140
5.6 Discussion générale . . . 140

6 Etude du voisinage de la pointe de fissure par corrélation d'image et diffraction des rayons X 147
6.1 Champs de déformation en pointe de fissure de fatigue . . . 148
6.1.1 Champs de déformation dans le plan . . . 148
6.1.2 Champs de déformation dans l'épaisseur . . . 164
6.2 Cartographies de cristallinité en pointe de fissure . . . 167
6.2.1 Représentation des résultats . . . 170
6.2.2 Influence du niveau de sollicitation . . . 173
6.2.3 Influence d'un vieillissement thermique préalable . . . 174
6.2.4 Influence de l'émoussement de la pointe de fissure . . . 177

6.2.5 Influence de conditions de sollicitation non relaxantes 178
6.2.6 Influence du taux de noir de carbone 181
6.3 Confrontation des résultats et discussion générale 187

7 Discussion générale - Influence de la cristallisation sous tension sur la résistance à la fissuration en fatigue 195
7.1 Résultats expérimentaux confirmant l'hypothèse 196
7.1.1 Influence de la matrice élastomère 196
7.1.2 Influence de conditions de sollicitation non relaxantes 197
7.2 Résultats expérimentaux infirmant l'hypothèse 198
7.2.1 Influence de la fréquence d'essai 198
7.2.2 Influence de la température 199
7.3 Résultats expérimentaux à discuter vis à vis de l'hypothèse 201
7.4 Discussion générale 202

Conclusion générale 207

Références bibliographiques 211

Annexes 223

A Correction des clichés de diffraction 223
A.1 Correction du bruit expérimental et de la diffusion de l'air 223
A.1.1 Mesures sans éprouvette 224
A.1.2 Mesures avec eprouvette 225
A.1.3 Bilan 226
A.2 Calcul de l'épaisseur de l'éprouvette étirée 226
A.3 Bilan 227

Table des figures

1.1 Configurations *cis* et *trans* du polyisoprène . . . 9
1.2 Influence de la vulcanisation sur les différentes propriétés mécaniques . . . 12
1.3 Particule de noir de carbone . . . 13
1.4 Cliché MET des agrégats de noir de carbone . . . 14
1.5 Echelles de tailles du noir de carbone . . . 14
1.6 Schéma des notions de gomme liée et gomme occluse . . . 16
1.7 Morphologie Shish Kebab . . . 16
1.8 Modèle de cristallisation sous tension . . . 17
1.9 Evolution du module d'élasticité en fonction de la température . . . 18
1.10 Contrainte et cristallinité fonctions de l'élongation pour un NR non chargé 20
1.11 Courbes contrainte-élongation d'élastomères non chargés non cristallisables 20
1.12 Influence du noir de carbone sur le comportement mécanique du NR . . . 21
1.13 Courbe de traction uniaxiale cyclique d'un caoutchouc naturel chargé . . . 22
1.14 Influence du taux de noir de carbone sur l'hystérèse mécanique . . . 23
1.15 Influence de la charge sur le seuil de cristallisation . . . 24
1.16 Cristallinité dans un NR chargé lors de trois cycles charge-décharge . . . 25
1.17 Relaxation de la contrainte et cristallinité . . . 26
1.18 Cristallinité au cours du temps pour différentes extensions imposées . . . 26
1.19 Cycle de charge-décharge sur un NR0 pour deux vitesses de déformation . . 27
1.20 Evolution de l'aire de l'hystérèse . . . 28
1.21 Temps caractéristique de la cristallisation . . . 28
1.22 Cristallinité lors d'un cycle charge-décharge pour différentes températures . 29
1.23 Influence de la température sur le cycle mécanique et la cristallisation . . . 29

2.1 Les différents modes d'ouverture de la fissure. . . . 33
2.2 Géométries d'éprouvettes pour les essais de fracture dans les élastomères . . 36
2.3 Représentation schématique de la démarche de Rivlin et Thomas. . . . 36
2.4 Définition de l'intégrale J autour de la pointe de fissure. . . . 37
2.5 Mesures des vitesses de propagation de fissure en fonction de G . . . 38
2.6 Mesures des vitesses de propagation en fonction du taux de restitution d'énergie . . . 39
2.7 Evolution de la cristallinité durant un test de fatigue . . . 41
2.8 Cristallinité en pointe de fissure . . . 42
2.9 Influence de la température sur la vitesse de propagation . . . 43
2.10 Influence du vieillissement sur la vitesse de propagation . . . 44
2.12 Influence de la fréquence sur la vitesse de propagation . . . 45
2.13 Influence du type de signal sur la vitesse de propagation . . . 46
2.14 Représentation schématique de la définition du rapport de chargement . . . 47
2.15 Influence du rapport de chargement sur la vitesse de propagation . . . 48

2.16 Influence de R sur la vitesse de propagation pour un NR et un SBR 48

3.1 Mélanges de l'étude 53
3.2 Machine de fatigue MTS et son environnement 55
3.3 Géométrie et dimensions de l'éprouvette PS utilisée 55
3.4 Etape de caractérisation énergétique 56
3.5 Phase d'émoussement de la pointe de fissure 57
3.6 Vitesse de propagation dc/dn en fonction de G 58
3.7 Signal Haversine et signal sinusoïdal 59
3.8 Correction pendant l'essai du passage en compression 60
3.9 Poire de diffusion de microscopie électronique à balayage 62
3.10 Géométrie et dimensions des éprouvettes miniPS 63
3.11 Platine de traction-compression Deben 64
3.12 Configuration verticale et horizontale des mors de la platine Deben 64
3.13 Dispositif de chauffage en configuration verticale des mors 65
3.14 Dispositif de chauffage en configuration horizontale des mors 66
3.15 Evolution de la température lors d'un essai in situ au MEB 66
3.16 Signal triangulaire imposé à l'éprouvette dans le MEB 67
3.17 Machine de fatigue utilisée au synchrotron et son environnement 69
3.18 Détails de l'organisation du tableau électrique de contrôle 70
3.19 Schéma de principe du synchrotron SOLEIL 71
3.20 Machine de fatigue montée sur la ligne DiffAbs de SOLEIL 72
3.21 Géométrie de l'éprouvette TR30 72
3.22 Géométrie de l'éprouvette demi-PS 74
3.23 Procédure de localisation de la pointe de fissure 75
3.24 Procédure d'acquisition des clichés de diffraction pendant l'essai de fatigue . 76
3.25 Différentes étapes de mesures des essais de fissuration à Soleil 77
3.26 Cliché de diffraction type 79
3.27 Schéma de l'expérience de diffraction WAXD 80
3.28 Evolution des intensités mesurées lors d'un essai quasi-statique 81
3.29 Extraction du spectre d'intensité totale pour le calcul de l'index initial . . . 83
3.30 Extraction du spectre d'intensité totale pour le calcul de l'index χ 86

4.1 Evolution de σ_n et χ en fonction de λ pour les différents NR 93
4.2 Evolution de λ_C et λ_M corrigés et non corrigés en fonction de ϕ 94
4.3 Evolution de χ en fonction de $\lambda_{corrigé}$ 95
4.4 Courbes de première traction à rupture à température ambiante 96
4.5 Evolution des propriétés à rupture en fonction du taux de charge 97
4.6 Courbes de première traction à rupture à différentes températures 100
4.7 Evolution des propriétés à rupture en fonction de la température d'essai . . 101
4.8 Sachet en polyamide contenant les éprouvettes sous atmosphère azotée . . . 102
4.9 Impact du vieillissement thermique sur les longueurs de ponts de soufre . . 102
4.10 Impact du vieillissement thermique sur le comportement en traction 103
4.11 Courbes de traction cyclique à température ambiante 105
4.12 Caractérisation de l'effet Mullins pour les différents matériaux 106
4.13 Courbes de traction cyclique à différentes températures 107
4.14 Caractérisation de l'effet Mullins pour différentes températures 108
4.15 Influence du protocole expérimental sur le comportement en fissuration . . 110
4.16 Influence du passage en compression sur le comportement en fissuration . . 111
4.17 Influence de la fréquence sur le comportement en fissuration (2 Hz vs. 10 s^{-1}) 112

4.18 Influence de la fréquence sur le comportement en fissuration (2 Hz vs. 0,1 Hz) 112
4.19 Effet du taux de charges sur le comportement en fissuration 114
4.20 Influence du type d'élastomère sur le comportement en fissuration 115
4.21 Influence d'un chargement non relaxant sur le comportement en fissuration 116
4.22 Influence de la température sur le comportement en fissuration 118
4.23 Eprouvette demi-PS de mélange NR50 mutlifissurée en surface par oxydation 119
4.24 Influence d'un vieillissement thermique sur le comportement en fissuration . 120

5.1 Faciès de fatigue du NR50 à 100°C sans faisceau incident 126
5.2 Traces de l'impact du faisceau incident sur le faciès de fatigue 127
5.3 Traces de l'impact du faisceau incident pour différents matériaux 128
5.4 Faciès de fatigue du NR50 à température ambiante (configuration verticale) 130
5.5 Faciès de fatigue de l'IR50 à température ambiante (configuration verticale) 131
5.6 Caractéristiques d'un faciès de fatigue du NR50 à température ambiante . . 132
5.7 Faciès de fatigue du NR50 à température ambiante (configuration horizontale) 133
5.8 Faciès de fatigue de l'IR50 à température ambiante (configuration horizontale) 134
5.9 Faciès de fatigue *ex situ* du NR50 et de l'IR50 135
5.10 Faciès de fatigue du NR0 à température ambiante 136
5.11 Faciès de fatigue *ex situ* à température ambiante des mélanges naturels . . 137
5.12 Faciès de fatigue *ex situ* à température ambiante des mélanges NR50 et NR70 138
5.13 Faciès de fatigue *ex situ* du NR50 en chargement non relaxant 139
5.14 Faciès de fatigue du NR50 à 100°C (configuration verticale) 141
5.15 Faciès de fatigue du NR50 à 100°C (configuration horizontale) 142
5.16 Faciès de fatigue *ex situ* à 100°C des mélanges naturels 143
5.17 Faciès de fatigue *ex situ* à 100°C des mélanges NR50 et NR70 143

6.1 Mouchetis réalisé pour la technique de corrélation d'images 148
6.2 Montage expérimental de l'acquisition des clichés 149
6.3 Maillage de la ROI dans l'état non déformé et déformé 150
6.4 Définition du repère orthonormé 151
6.5 Champs de l'extension principale λ_1 dans l'état non déformé et déformé . . 152
6.6 Profil de l'extension λ_1 dans la direction de propagation (NR0) 153
6.7 V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ à $\lambda = 1,92$ (NR0) 154
6.8 Champs de l'extension λ_1 à différents niveaux d'élongation (NR50) 155
6.9 λ_1 en fonction de r pour différents niveaux d'élongation (NR50) 156
6.10 Ajustements du modèle GNH sur les courbes de traction 157
6.11 V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ pour différents niveaux d'élongation (NR50) . . . 158
6.12 Champs de l'extension maximale λ_1 à $\lambda = 1,92$ pour les différents matériaux 160
6.13 λ_1 en fonction de r à $\lambda = 1,92$ pour les différents matériaux 160
6.14 $\lambda_{1,loc}$ en fonction de r à $\lambda = 1,92$ pour les différents matériaux 161
6.15 V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ et $\lambda_{1,lim,loc}$ à $\lambda = 1,92$ pour les différents matériaux 161
6.16 Evolution de V_{def} en fonction de λ pour les différents matériaux naturels . . 162
6.17 Mesures CIN de l'angle Φ en pointe de fissure (NR50) 163
6.18 Rotation des taches de diffraction lors des mesures en fond de fissure 164
6.19 Cartographies en transmission pour les matériaux naturels 164
6.20 Rotation des taches de diffraction lors des mesures en fond de fissure 165
6.21 Champs de l'extension λ_3 à différents niveaux d'élongation (NR50) 166
6.22 Valeurs de d/d_0 pour les différents matériaux 168
6.23 λ_3 suivant deux directions en pointe de fissure 169
6.24 Cartographie de mesures dynamiques de χ en pointe de fissure (NR50) . . . 170

6.25 Procédure de détermination de la frontière caoutchouc/fissure 172
6.26 Cartographies dynamiques d'index pour quatre niveaux de sollicitation (NR50) 175
6.27 Cartographies statiques d'index pour quatre niveaux de sollicitation (NR50) 176
6.28 Evolution de V_{detect} et V_{crist} en fonction de G (NR50) 176
6.29 Influence d'un vieillissement thermique sur les cartographies d'index 177
6.30 Influence d'une propagation de fissure statique sur les cartographies d'index 178
6.31 Cartographies à $\lambda = 1,46$ pour $R = 0$ et $R = 0,5$ 179
6.32 Cartographies à $\lambda = 1,92$ pour $R = 0$, $R = 0,5$ et $R = 0,66$ 180
6.33 V_{detect} et V_{crist} en fonction de G_{max} pour trois rapports de chargement R . 181
6.34 Cartographies lissées de mesures WAXD dynamiques ($\lambda = 1,61$) 182
6.35 Cartographies lissées de mesures WAXD dynamiques ($\lambda = 1,92$) 183
6.36 Cartographies lissées de mesures WAXD statiques ($\lambda = 1,61$) 183
6.37 Cartographies lissées de mesures WAXD statiques ($\lambda = 1,92$) 184
6.38 V_{detect} et V_{crist} en fonction de λ 185
6.39 V_{detect} et V_{crist} en fonction de λ_{loc} 186
6.40 V_{detect} et V_{crist} en fonction de G 188
6.41 Taille de la zone cristallisée dans l'axe de la fissure en fonction de λ et J . . 189
6.42 Définition de la relation entre λ_1 et χ 190
6.43 Confrontation de $\lambda_{1,CIN}$, $\lambda_1 = f_c^{-1}(\chi)$ et $\lambda_1 = f_d^{-1}(\chi)$ en pointe de fissure . 190
6.44 V_{detect} et $V_{def}(\lambda_{1,lim} = \lambda_{c(0,25\%)})$ mesurés en statique en fonction G 192
6.45 V_{detect} et $V_{def}(\lambda_{1,lim} = \lambda_{d(0,25\%)})$ mesurés en statique en fonction G 192
6.46 Mesures σ et χ obtenues en dynamique et en statique 193

7.1 dc/dn, V_{crist} et V_{detect} en fonction de G (NR50 et IR50) 197
7.2 dc/dn, V_{crist} et V_{detect} en fonction de G (effet d'un R positif) 198
7.3 Influence schématique de la fréquence sur les mesures de dc/dn 199
7.4 Influence schématique de la température sur les mesures de dc/dn 200
7.5 dc/dn, et V_{detect} en fonction de G (matrices naturelles) 201

A.1 Expérience sans éprouvette. 223
A.2 Expérience avec éprouvette. 224

Liste des tableaux

1.1 Différents constituants du caoutchouc naturel cru 10

2.1 Infuence du type d'élastomère sur l'exposant β de la loi puissance 40

3.1 Composition des différents mélanges de l'étude. 52

4.1 λ de début de cristallisation et de fin de fusion pour les différents NR . . . 92
4.2 Propriétés à rupture à température ambiante 97
4.3 Propriétés à rupture pour différentes températures d'essai 99
4.4 Différences entre les protocoles expérimentaux de fissuration 109

6.1 Coefficients α pour les différents matériaux 156
6.2 Paramètre n et α_n correspondant pour les différents matériaux 157
6.3 $\lambda_{c(0,25\%)}$ et $\lambda_{d(0,25\%)}$ pour les différents caoutchoucs naturels 191

Introduction générale

Introduction générale

De par ses remarquables propriétés, et notamment son très bon comportement mécanique aux grandes déformations, le caoutchouc naturel est aujourd'hui utilisé dans de nombreuses applications industrielles qui regroupent entre autres la fabrication de produits finis tels que les joints d'étanchéité, les bandes transporteuses et autres courroies, les supports antivibratoires pour moteur et bien évidemment les pneumatiques. Parmi l'ensemble de ses propriétés mécaniques intéressantes, il en est une particulièrement essentielle pour l'industrie du pneumatique, à savoir son excellente résistance face à *la propagation des fissures de fatigue* en comparaison aux élastomères synthétiques. La compréhension des mécanismes à l'origine de ce comportement singulier est ainsi de première importance quant à l'amélioration de la durée de vie du pneumatique, ce dernier étant tout au long de son utilisation soumis à des chargements cycliques complexes à même d'entraîner une propagation des fissures apparaissant en service par un phénomène de fatigue.

Cette thèse de doctorat, réalisée dans le cadre d'une bourse CIFRE réunissant l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) de l'Ecole Centrale de Nantes et l'entreprise Michelin, a pour objectif de caractériser expérimentalement la propagation de fissures de fatigue dans le caoutchouc naturel, en s'intéressant particulièrement à la zone située au voisinage de la pointe de fissure. Cette zone présente en effet des champs de déformation complexes et des niveaux de déformation importants qui induisent l'apparition d'un phénomène largement évoqué par le passé dans la littérature : *la cristallisation sous tension*. De nombreux auteurs attribuent à ce phénomène le très bon comportement en fissuration et en fatigue du caoutchouc naturel, la zone cristallisée se formant en pointe de fissure étant supposée agir comme un « frein » à la propagation de fissure lors d'un chargement cyclique, du fait à la fois de son effet durcissant et de la dissipation d'énergie engendrée. Cependant, son influence est seulement supposée et n'a jamais été formellement démontrée. Seules quelques études ont par le passé rapporté des mesures de cristallinité en pointe d'une entaille, toujours dans des conditions de chargement statique. Dans ce contexte, l'objectif des présents travaux est d'évaluer dans quelle mesure le phénomène de cristallisation sous tension en pointe de fissure améliore la résistance à la propagation, en confrontant les résultats issus de diverses méthodes expérimentales permettant d'étudier ce phénomène *à différentes échelles*. Les matériaux considérés sont quatre mélanges de caoutchouc naturel contenant différents taux de noir de carbone. Un mélange synthétique polyisoprène au sein duquel le phénomène de cristallisation est fortement inhibé par rapport au caoutchouc naturel est également étudié. L'ensemble de ces mélanges permet ainsi d'étudier l'influence du type d'élastomère et des charges renforçantes sur la résistance à la propagation de fissure de fatigue.

Le présent manuscrit s'articule en deux parties distinctes, elles-mêmes scindées en différents chapitres. La première partie évoque dans un premier temps le contexte bibliographique de l'étude, et décrit par ailleurs l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées

lors de cette dernière. Le chapitre 1 présente tout d'abord succinctement quelques généralités sur le caoutchouc naturel, et notamment son comportement mécanique en grandes déformations. Il vise également à présenter le phénomène de cristallisation sous tension et discute des différents paramètres qui l'influencent directement. Le chapitre 2 revient quant à lui sur les données de la littérature qui concernent les mesures de vitesse de propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel, et qui rapportent son bon comportement en fissuration par comparaison aux différents caoutchoucs synthétiques. Finalement, le chapitre 3 décrit en détails la composition des matériaux de l'étude, ainsi que les différents moyens et protocoles expérimentaux originaux mis en œuvre, que nous choisissons ici de regrouper dans cette première partie pour mettre essentiellement l'accent dans la suite du mémoire sur les seuls résultats expérimentaux.

La seconde partie s'attache donc à présenter et discuter les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes décrites dans la partie précédente. En premier lieu, le chapitre 4 présente la caractérisation des matériaux de l'étude, en abordant d'abord le comportement uniaxial par des essais de traction monotone et cyclique, puis en évoquant leur comportement face à la propagation de fissure de fatigue, pour lesquels nous discutons entre autres de l'effet du type d'élastomère, du taux de noir de carbone, de conditions de sollicitations non relaxantes et de la température. Ces mesures de vitesse de propagation, à *l'échelle macroscopique*, constituent dès lors une base de données importante utilisée comme fondation des différentes discussions qui suivront.

Les résultats des campagnes expérimentales menées au microscope électronique à balayage sont ensuite présentés dans le chapitre 5, pour discuter de l'influence de divers paramètres sur les mécanismes de propagation présents en fond de fissure, à une échelle d'observation que nous qualifierons cette fois de *mésoscopique*. Des essais à 100°C sont notamment confrontés à des essais menés à température ambiante pour ainsi cerner l'influence de la température, et indirectement de la cristallisation sous tension, sur les faciès de fond de fissure. Nous comprendrons alors que l'échelle mésoscopique ne suffit pas à relier directement le phénomène de cristallisation sous tension aux mesures macroscopiques de vitesses de propagation.

Dans le chapitre 6, l'échelle d'investigation est ainsi affinée jusqu'au niveau des macromolécules (*échelle microscopique*), par la discussion des essais de diffraction des rayons X aux grands angles effectués en pointe de fissure sur une ligne de lumière du synchrotron SOLEIL. Ils permettent en particulier de quantifier le phénomène de cristallisation sous tension qui survient au voisinage de la pointe de fissure, en examinant notamment la variation de la taille de la zone cristallisée avec les paramètres expérimentaux évoqués plus haut. A ces résultats sont associées des mesures, plus macroscopiques cette fois, des champs de déformation au voisinage de la pointe de fissure obtenus par une technique de corrélation d'images numériques.

Enfin, le chapitre 7 permet de réunir et de confronter l'ensemble des résultats expérimentaux de l'étude obtenus à trois échelles différentes (macroscopique, mésoscopique et microscopique), pour *in fine* aboutir à une discussion générale sur l'importance du phénomène de cristallisation survenant en pointe de fissure quant à propagation de fissures de fatigue.

Première partie

Contexte bibliographique et méthodes expérimentales de l'étude

Chapitre 1

Le caoutchouc naturel et la cristallisation sous tension

D'une manière relativement classique, nous choisissons de débuter ce mémoire par une étude bibliographique permettant de passer en revue, de façon inévitablement non exhaustive, les notions qui sont abordées durant ce travail de doctorat, notamment la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel et le comportement particulier de ce matériau face à la propagation de fissures de fatigue. Après une rapide présentation générale du caoutchouc naturel et du phénomène de cristallisation sous tension sur lequel se concentre la présente étude, nous évoquerons dans ce premier chapitre le comportement mécanique particulier de ce matériau. Ce dernier est fortement corrélé à la cristallisation, qui est elle même directement influencée par divers paramètres expérimentaux que nous détaillerons en fin de chapitre.

Sommaire

1.1 Généralités sur le caoutchouc naturel 8
1.1.1 Origines géographiques et historiques 8
1.1.2 Structure et composition chimique 9
1.1.3 Elaboration 10
1.1.4 Le noir de carbone 13
1.1.5 Le phénomène de cristallisation 15
1.2 Propriétés mécaniques du caoutchouc naturel 18
1.2.1 Caoutchouc naturel non chargé 19
1.2.2 Influence du noir de carbone 20
1.3 Influence de divers paramètres sur la cristallisation sous tension 25
1.3.1 Influence d'un temps de relaxation 25
1.3.2 Influence de la vitesse de déformation 27
1.3.3 Influence de la température 28

1.1 Généralités sur le caoutchouc naturel

1.1.1 Origines géographiques et historiques

(Sources : http://www.ifoca.com/, http://www.lecaoutchouc.com/, http://www.rubberstudy.com/)

Le caoutchouc naturel (NR pour « Natural Rubber » en anglais) est un polyisoprène naturel obtenu par transformation du latex, sécrété par l'Hévéa Brasiliensis, arbre originaire du bassin de l'Amazone. Hautes températures, humidité, importantes précipitations et basses latitudes, indispensables à sa culture, réduisent considérablement le nombre de pays potentiellement producteurs. On note donc comme principaux lieux d'exploitation : la Malaisie, l'Indonésie, l'Asie du Sud-Est (notamment la Thaïlande), l'Afrique de l'Ouest dans une moindre mesure (Nigéria, Côte d'Ivoire...), l'Amérique du Sud et centrale (Brésil...). On estime généralement que plus de 10 millions de personnes vivent de l'hévéaculture dans le monde, et selon la FAO (Food and Agricultural Organization), les forêts d'hévéas couvriraient environ huit millions d'hectares.

Les historiens ont maintenant bien établi que les civilisations précolombiennes d'Amérique du Nord connaissaient le caoutchouc. Ce terme tire d'ailleurs ses origines du mot indien « caa-o-chu » qui signifie « arbre qui pleure ». Des fouilles, en particulier celles du lac sacré de Chichen Itza au Mexique, ont permis d'exhumer des objets en caoutchouc qui accompagnaient les victimes de sacrifices humains, en guise d'offrandes aux divinités. Les ruines mayas et aztèques témoignent également de l'importance d'un jeu d'adresse rituel où deux équipes se lançaient un ballon en caoutchouc en ne se servant que des coudes, des genoux et des hanches. Christophe Colomb lui-même aurait été le témoin d'une de ces joutes lors de son deuxième voyage aux Indes occidentales. Les conquistadors envoient quelques échantillons de cette étrange matière en Europe, mais ils moisissent dans les cabinets de curiosité de l'époque. Deux siècles plus tard, en 1736, le vieux continent redécouvre le caoutchouc, par l'intermédiaire du français Charles-Marie de La Condamine qui francise alors le nom de cette substance élastique. Intrigué par ce produit nouveau, il envoie un échantillon à l'Académie des Sciences avec un mémoire explicatif : « Il croît dans la province d'Esmeraldas un arbre appelé par les naturels « heve ». Il en découle, par la seule incision, une liqueur blanche comme du lait qui se durcit et se noircit peu à peu à l'air [...]. Ils en font des bottes d'une seule pièce qui ne prennent pas l'eau et, lorsqu'elles sont passées à la fumée, ont tout l'air d'un véritable cuir [...]. » En 1791, le britannique Peal dépose le premier brevet relatif au caoutchouc : l'imperméabilisation des vêtements. Au début du XIXème siècle, la première fabrique de caoutchouc est créée à Paris. Elle produit des bandes pour jarretières et bretelles mais qui ont pour inconvénient de devenir collantes par temps chaud et cassantes par temps froid. L'origine de la manufacture Michelin date de 1830 avec la construction d'un atelier de confection de balles pour enfants. Neuf ans plus tard, l'américain Charles Goodyear s'aperçoit de l'action de la chaleur sur un mélange de caoutchouc et de soufre. Un maintien à 150°C durant 45 minutes permet de stabiliser définitivement l'élasticité de la gomme. Hancock, en Angleterre, arrive au même résultat et plus avisé que Goodyear, s'empresse de breveter sa découverte, nommant ce procédé vulcanisation. C'est en 1888 que voit le jour l'industrie la plus consommatrice de caoutchouc : celle du pneumatique. Les bicyclettes sont les premières à profiter des pneumatiques développés par John Dunlop et les frères Michelin, qui équiperont très rapidement tous les types de véhicules. La seconde guerre mondiale a pour conséquence de développer fortement les recherches vers des caoutchoucs synthétiques ainsi que la production industrielle de ces derniers, lorsque les japonais occupent l'Asie du Sud-Est et prennent ainsi le contrôle de

90% de la production mondiale de caoutchouc naturel. Les études menées aux Etats-Unis durant cette période débouchent sur la synthèse d'un polymère de l'isoprène (IR pour « Isoprene Rubber » en anglais), de composition chimique identique au caoutchouc naturel. Par ailleurs, à titre d'exemple, la production d'un autre caoutchouc synthétique, le SBR (pour « Styrene Butadiene Rubber » en anglais) passe de 230 à 731000 tonnes entre 1941 et 1945. Les deux chocs pétroliers de 1973 et 1979 vinrent donner un coup d'arrêt au développement exponentiel des caoutchoucs synthétiques, il s'ensuit alors un véritable regain d'intérêt pour le caoutchouc naturel et de nouvelles opportunités commerciales et technologiques.

1.1.2 Structure et composition chimique

Le caoutchouc se présente à l'état naturel sous la forme d'un liquide d'apparence laiteuse, appelé latex, qui est une dispersion de particules de caoutchouc dans un sérum aqueux contenant diverses substances organiques et minérales. L'extraction du caoutchouc du latex est alors réalisée par coagulation à l'aide d'une solution acide, pour obtenir de la « gomme crue ».

Structure de chaînes

Le caoutchouc naturel et les élastomères d'un point de vue général (de nos jours dans le langage courant, caoutchouc et élastomère sont souvent synonymes, ils désignent des polymères ayant des propriétés élastiques, capables de supporter de très grandes déformations sans se rompre) sont constitués de longues chaînes de monomères, ou macromolécules. Dans le cas du caoutchouc naturel issu de l'hévéa, celui-ci est composé à 99,9% de polyisoprène linéaire *cis*-1,4. La stéréorégularité de ce type de configuration va conditionner de manière importante les propriétés physiques et mécaniques. Il existe en effet d'autres formes naturelles de *trans*-polyisoprène, telle que le Gutta-percha, qui présentent des propriétés radicalement différentes. Les deux types de conformations *cis*-1,4 et *trans*-1-4 sont représentées Figure 1.1.

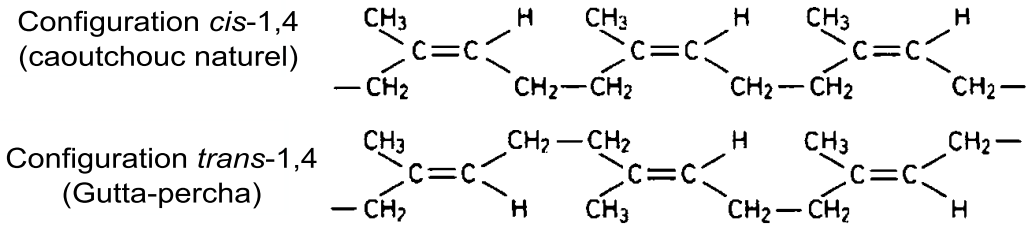


FIGURE 1.1 – Configurations *cis* et *trans* du polyisoprène.

Dans la macromolécule de caoutchouc, la double liaison carbone-carbone constitue un groupe réactif pour la réaction de vulcanisation avec le soufre décrite par la suite (ouverture de la liaison et création de pontages entre chaînes). Cependant, elle est également un site privilégié pour d'autres types de réactions par exemple avec le dioxygène (O_2) ou l'ozone (O_3), d'où il résulte une détérioration des propriétés mécaniques. En fait, le matériau peut être vu comme un enchevêtrement de chaînes de polyisoprène. Chaque chaîne considérée individuellement adopte une configuration de pelote statistique dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. Les pelotes correspondant à des chaînes voisines sont étroitement imbriquées et enchevêtrées, d'où la métaphore souvent utilisée du « plat

de spaghetti ». On qualifiera cette structure d'état amorphe (désordonné) par opposition à l'état cristallin. Le caoutchouc naturel peut néanmoins présenter une forme cristalline sous l'effet de la température ou de la déformation. Cette seconde forme de cristallisation (« cristallisation sous tension ») nous intéresse tout particulièrement dans ce mémoire et nous y reviendrons plus longuement par la suite.

Impuretés et réseau naturel

Le latex naturel contient des éléments constitutifs habituels de la matière vivante : principalement protides, glucides, lipides et sels minéraux. Une partie d'entre eux est entrainée avec l'hydrocarbure caoutchouc lors de la coagulation. Le caoutchouc cru est au final composé d'environ 94% en masse de macromolécules de *cis*-1,4 polyisoprène et de 6% d' « impuretés » comme indiqué dans le Tableau 1.1.

Constituants	Composition moyenne	Valeurs extrêmes
Hydrocarbure caoutchouc	94 %	
Extrait acétonique	2,5 %	1,5 à 5 %
Protéines	2,5 %	1,6 à 3 %
Cendres	0,3 %	0,2 à 0,5 %
Matières volatiles dont humidité.	0,5 %	0,3 à 1 %

TABLE 1.1 – Différents constituants du caoutchouc naturel cru, en masse, d'après Compagnon (1986).

Les chaînes de polyisoprène, par l'intermédiaire de leurs deux groupes terminaux, se lient aux différentes impuretés évoquées précédemment, de manière à créer un réseau de nœuds tridimensionnel, appelé réseau naturel dont l'influence sur les propriétés mécaniques du matériau cru ne sont pas négligeables. Le lecteur pourra se référer aux travaux suivants pour de plus amples informations sur le sujet : Tanaka (2001); Amnuaypornsri *et al.* (2008). Ce réseau physique n'est toutefois pas assez renforçant d'un point de vue mécanique pour employer le caoutchouc tel quel dans l'industrie. Le passage de la gomme crue au produit fini utilisé dans l'industrie se fait alors par l'intermédiaire de différents procédés d'élaboration.

1.1.3 Elaboration

Le mélangeage

L'opération de mélangeage a pour but d'incorporer à la gomme crue l'ensemble des additifs qui vont conférer au produit fini ses propriétés mécaniques et chimiques. Les additifs sont donc déterminés en fonction de l'application future du matériau. Classiquement, ils sont classés de la façon suivante :

Les agents vulcanisants (soufre), accélérateurs et activateurs : la très mauvaise tenue des vulcanisats au vieillissement ainsi que les contraintes de productivité nécessitent l'utilisation d'activateurs et d'accélérateurs dont le rôle est d'accroître la vitesse du procédé de vulcanisation, d'éviter la formation de cycles et de contrôler la longueur des liaisons soufre. Les activateurs, comme leur nom l'indique, permettent l'activation des accélérateurs de la vulcanisation. L'oxyde de zinc est l'activateur le plus commun et est généralement utilisé en association avec un acide gras (souvent de

l'acide stéarique) pour former un ensemble soluble dans la matrice de caoutchouc. L'accélérateur le plus couramment utilisé à l'heure actuelle, permettant de réduire le temps de cuisson, est le CBS (n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide).

Les charges : noirs de carbone, silices, kaolins, craies. Elles servent à renforcer le mélange et/ou en diminuer son prix de revient. Nous aurons l'occasion de décrire plus en détails le noir de carbone par la suite (cf. partie 1.1.4).

Les plastifiants : ils facilitent l'écartement des chaînes macromoléculaires, ils sont donc propices à l'insertion d'autres adjuvants dans le mélange. De plus, ils facilitent les opérations de mise en œuvre et limitent l'auto-échauffement. Ils sont de nature diverse : huiles de pétrole, cires, bitumes, résines diverses.

Les protecteurs : dérivés aminés ou phénoliques. Ils ont pour rôle de protéger l'élastomère contre l'oxygène et l'ozone. L'anti-oxydant notamment a pour fonction principale de protéger le caoutchouc de la dégradation par l'oxydation. Les anti-oxydants utilisés sont des dérivés oxydables des amines aromatiques et de certains phénols. Dans le cas de nos matériaux, il s'agira de paraphénylènediamine (PPD)

Les ingrédients divers : agents de mise en œuvre, ignifugeants, agents gonflants, agents desséchants, colorants...

La mise en forme

Une fois le mélange obtenu celui-ci est mis en forme avant l'opération ultime de vulcanisation. Les procédés couramment utilisés sont :

Le moulage par compression : cette technique permet d'obtenir, à l'aide d'une presse et d'un moule, n'importe quelle forme de pièce à condition que celle-ci soit de taille raisonnable. Elle permet également l'insertion dans le caoutchouc de supports ou renforts métalliques ou textiles. Le temps de moulage dépend non seulement de la formulation du mélange, mais aussi de la température ainsi que du type de presse et de moule. On peut également citer le moulage par injection, qui est une technique cependant moins employée.

L'extrusion : elle permet d'obtenir des profilés (tuyaux, joints d'étanchéité, câbles...) qui seront ensuite vulcanisés. Cette méthode permet d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section. L'extrudeuse se compose d'un corps cylindrique dans lequel tourne une vis sans fin. Au bout de l'extrudeuse se situe la filière, pièce métallique qui va déterminer la géométrie du profilé.

Le calandrage : il a pour objectif de mettre le mélange en feuilles minces (3 mm maximum) et de recouvrir de caoutchouc un textile ou des fils métalliques. Ces composites calandrés sont largement utilisés dans la fabrication de pneumatiques (carcasses), bandes transporteuses, draps d'hôpitaux, vêtement de pluie... Pour réaliser de faibles épaisseurs (quelques dixièmes de millimètre), on utilise une technique voisine, l'enduction, qui consiste à déposer le caoutchouc sous forme liquide sur un support généralement textile.

Remarque : mise en forme et vulcanisation sont deux opérations étroitement liées. Elles s'effectuent de façon presque simultanée dans le cas du moulage, de façon continue ou différée dans le cas de l'extrusion ou du calandrage.

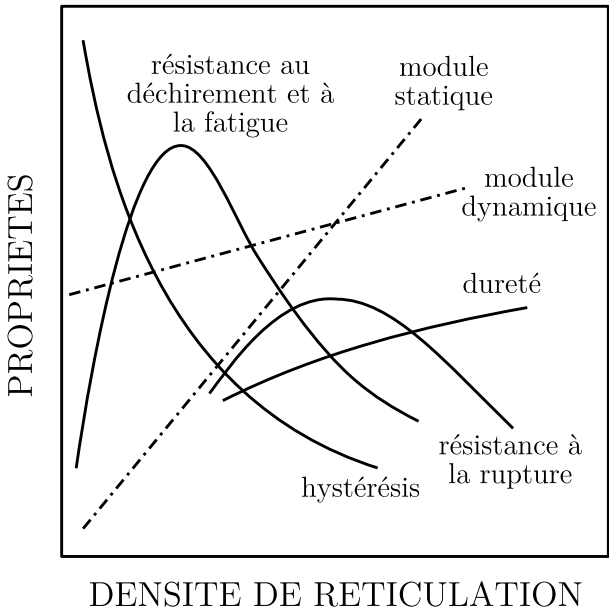


FIGURE 1.2 – Influence de la vulcanisation sur les différentes propriétés mécaniques d'un caoutchouc, reproduite à partir de Saintier (2001).

La vulcanisation

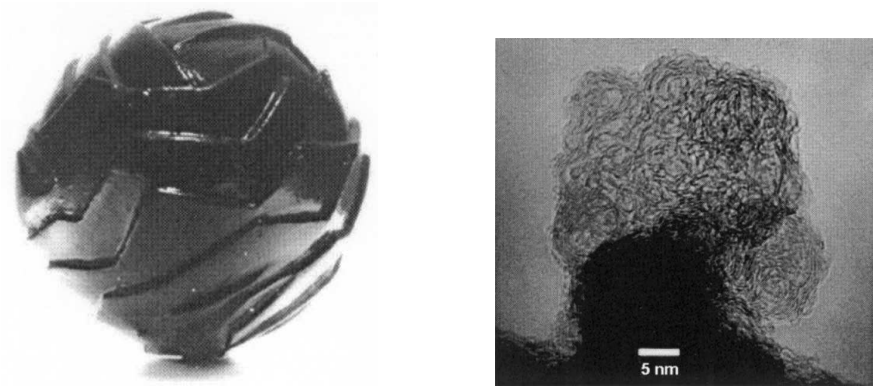
L'ultime étape du processus d'élaboration est l'étape de vulcanisation, qui confère à l'élastomère la plupart de ses propriétés finales. A l'état cru, malgré l'existence du réseau naturel vu précédemment, le caoutchouc n'a que de très médiocres propriétés mécaniques. Le principe du mécanisme de vulcanisation est la création de liaisons chimiques établissant des « ponts » entre les chaînes macromoléculaires, constituant un réseau tridimensionnel qui empêche ces dernières de glisser les unes par rapport aux autres et assure la permanence des caractéristiques d'élasticité. Le nombre de liaisons créées (taux de réticulation) pilote dès lors le comportement global du matériau (cf. Figure 1.2). Ce procédé de réticulation nécessite un apport d'énergie, l'existence ou la création de sites réactifs sur les chaînes de l'élastomère et un agent de vulcanisation qui est le plus souvent du soufre, mais il peut également s'agir de peroxydes organiques. La vulcanisation par le soufre seul ne permet pas cependant de répondre aux exigences de productivité actuelles. Pour avoir des temps de vulcanisation compatibles avec des processus industriels, de bonnes propriétés mécaniques ou dynamiques et une durée de vie satisfaisante, on combine son action aux accélérateurs et activateurs évoqués précédemment.

Remarque : les « ponts » créés entre les chaînes de monomères durant la réticulation peuvent être constitués de un, deux ou plusieurs atomes de soufre, on parle alors de ponts monosulfures, disulfures ou polysulfures.

Une telle réticulation permet donc d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques de l'élastomère de caoutchouc naturel. Toutefois, ces dernières restent limitées, et de manière à augmenter de façon encore plus importante la rigidité et la durée de vie des produits finis, il est d'usage de rajouter des charges renforçantes comme le noir de carbone, que nous avons déja mentionné précédemment et sur lequel nous revenons plus longuement dès à présent.

1.1.4 Le noir de carbone

La silice et le noir de carbone (CB, pour « Carbon Black » en anglais) sont les deux principales charges renforçantes utilisées de nos jours dans l'industrie du caoutchouc. Nous choisissons de ne présenter ici que le noir de carbone, dans la mesure où il s'agit du renfort utilisé pour les mélanges de ce travail de doctorat. Ces charges permettent d'améliorer certaines propriétés mécaniques du caoutchouc (cf. partie 1.2.2) et d'étendre ainsi les domaines d'utilisation de ce dernier. Le noir de carbone est l'une des formes du carbone élémentaire, produit par combustion incomplète d'hydrocarbures. Il est utilisé en grande majorité dans l'industrie du caoutchouc (notamment l'industrie du pneumatique), même s'il est parfois également employé pour la fabrication de certains plastiques ou certaines encres. Il se présente classiquement sous forme de poudre dont les particules ont un diamètre moyen de l'ordre de la dizaine de nanomètres (cf. Figure 1.3), et sont soudées de façon aléatoire formant ainsi des agrégats de taille comprise entre 100 et 200 nm. Ces amas sont insécables et ont des structures ramifiées assimilables à des chapelets connus sous le nom de structures primaires, comme le montre la Figure 1.4 obtenue par microscopie électronique en transmission (MET).



(a) (b)

FIGURE 1.3 – (a) Modèle d'une particule de noir carbone (20-50 nm), (b) micrographie MET d'une particule de noir de carbone. D'après (Donnet, 2003).

Les charges de noir de carbone, comme les silices, sont caractérisées par les trois paramètres principaux suivants :

La surface spécifique (conditionnée par la taille des charges et leur facteur de forme) : surface développée de la charge par unité de masse. En d'autres termes, la surface spécifique est d'autant plus grande que la taille de la particule est faible. Ce paramètre influe sur la taille et la distance entre les particules ce qui engendre des différences au niveau de la dispersion et le cas échéant des réseaux de charges, et donc des comportements différents.

L'activité de surface : liée aux groupements chimiques présents à la surface de la charge (carboxyles pour les noirs de carbone par exemple), elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice de caoutchouc. Ce paramètre détermine notamment les interactions charge-charge et polymère-charge.

La structure géométrique : elle est représentative de la manière dont les particules de charges sont liées les unes aux autres. On distingue tout d'abord la structure primaire indivisible et qui résulte de la formation des agrégats, par fusion des particules

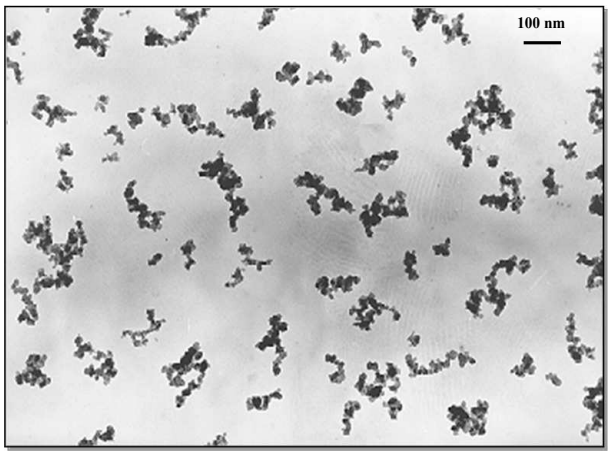


FIGURE 1.4 – Cliché MET des agrégats de noir de carbone. (Source : société Michelin).

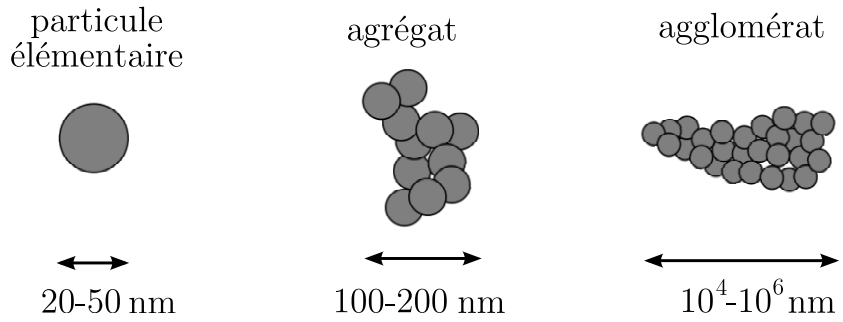


FIGURE 1.5 – Echelles de tailles du noir de carbone, reproduite à partir de Vilgis (2005).

élémentaires à haute température. On parle d'ailleurs de « haute » ou « basse » structure suivant le nombre de particules élémentaires que comporte l'agrégat considéré. Par ailleurs, des phénomènes d'attraction sont également possibles entre les agrégats primaires conduisant ainsi à la formation d'agglomérats, formant la structure secondaire. Celle-ci est destructible par action mécanique (malaxage, sollicitations mécaniques répétées...) mais également réversible. L'ensemble des différentes échelles que l'on peut rencontrer au sein d'un élastomère chargé au noir de carbone est représenté sur la Figure 1.5.

Remarque : la nomenclature des noirs de carbone est basée sur les paramètres référencés ci-dessus. Le premier chiffre représente le paramètre de surface spécifique (plus il est élevé, plus la surface spécifique est faible et plus la taille des particules est importante). Le second chiffre, par comparaison au premier, permet de caractériser le paramètre de structure, représentatif du facteur de forme de l'agrégat. Le dernier chiffre est en revanche assigné arbitrairement par la norme ASTM. D'autre part, il est courant dans la littérature d'exprimer le taux de noir de carbone incorporé au mélange en pce (parts pour cent parts d'élastomère en masse). Nous ne dérogerons pas à cette règle dans ce mémoire, et l'ensemble des taux de charges seront exprimés en pce.

Le niveau d'agglomération des charges au sein de l'élastomère dépend du processus de

mise en œuvre, de la nature et de la quantité de noir de carbone. Quand le taux de charges augmente, un réseau continu de celles-ci peut s'établir au dessus d'un certain seuil, que l'on nomme seuil de percolation. Ce réseau influence bien évidemment les propriétés mécaniques comme nous le verrons par la suite, mais confère également au matériau une grande conductivité électrique, les particules de noir de carbone étant elles-mêmes conductrices. Cette dernière propriété est d'ailleurs intéressante dans le cas d'une observation d'échantillons en microscopie électronique à balayage (MEB) pour laquelle il est nécessaire d'avoir une évacuation des électrons du faisceau incident. En outre, la complexité de la structure de la charge sous forme d'agglomérats (formés d'agrégats) et l'existence d'un réseau formé d'agglomérats entraîne l'apparition de zones complémentaires entre les deux composants principaux que sont la gomme de NR et la charge de noir de carbone. Ces zones microscopiques ont une influence sur le comportement mécanique macroscopique du matériau. On distingue d'une part l'élastomère occlus et d'autre part l'élastomère lié. La Figure 1.6 résume schématiquement ces deux notions importantes.

L'élastomère occlus

L'élastomère occlus est l'élastomère considéré comme « bloqué » entre les charges empêchant de ce fait son déplacement et sa déformation. Ce dernier contribue alors peu à la déformation macroscopique du système. Il peut être immobilisé dans les espaces intra ou inter-agrégats (cf. Figure 1.6). Pour les faibles taux de noir et dans le cas d'une bonne dispersion, le polymère occlus est principalement d'origine intra-agrégat. Pour les forts taux de noir en revanche, il apparaît en complément du polymère inter-agrégat. La teneur en élastomère occlus varie selon les conditions de mélangeage et la structure du noir de carbone.

L'élastomère lié

L'élastomère lié constitue une zone de transition entre la charge et la matrice élastomère (cf. Figure 1.6), et correspond à la gomme « fixée » autour de l'agrégat du fait des interactions physico-chimiques entre la charge et la matrice de caoutchouc créées dès l'étape de malaxage. De la même manière que pour la gomme occluse, sa teneur dépend des conditions de mélangeage, de la fraction volumique de noir ou encore de la structure de la charge. Ces notions de « gomme occluse » et de « gomme liée » ne seront pas abordées plus en détails dans ce rapport, mais il est intéressant de garder à l'esprit leur rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques du NR chargé. Le lecteur intéressé pourra se référer à Ban *et al.* (1974), Leblanc (2002), Ramier (2004) et Omnes (2007).

Nous venons donc de présenter les différents réseaux qui coexistent au sein d'un mélange de caoutchouc naturel (enchevêtrements des chaînes, réseau naturel, réseau de réticulation, réseau de charges dans le cas d'un élastomère chargé). Dans le cas tout particulier du caoutchouc naturel, il existe un phénomène singulier intimement lié à l'existence de ces réseaux, le phénomène de cristallisation sous tension (SIC pour « Strain-Induced Crystallization » en anglais) que nous présentons dans la partie suivante.

1.1.5 Le phénomène de cristallisation

A température ambiante et aux faibles déformations, le caoutchouc naturel se trouve dans un état parfaitement amorphe. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, une phase semi-cristalline se forme sous l'action de la température d'une part,

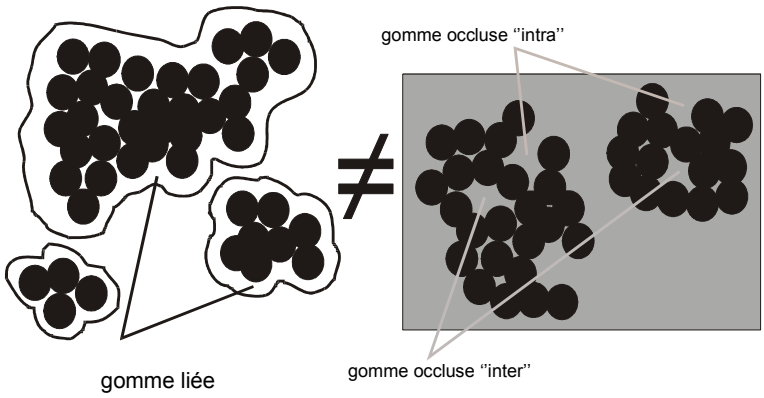


FIGURE 1.6 – Schéma des notions de gomme liée et gomme occluse, d'après Ramier (2004).

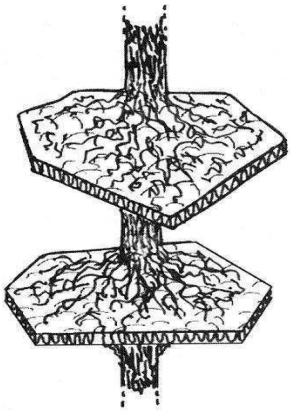


FIGURE 1.7 – Morphologie Shish Kebab, d'après Marchal (2006).

de la déformation d'autre part, ou d'un effet synergique de ces deux paramètres. La cristallisation par refroidissement (TIC : pour « Thermal Induced Crystallization » en anglais) a été initialement étudiée par Bekkedahl et Wood (1941) dans les années 1940. Ils ont notamment établi que la vitesse de cristallisation d'un échantillon non déformé est maximale à une température d'environ -25°C. Les travaux d'Andrews (1962) par ailleurs ont ensuite permis, par l'intermédiaire de la technique de microscopie électronique en transmission, d'observer dans ce cas une cristallisation de type lamellaire avec un repliement des chaînes macromoléculaires, le tout s'organisant en une morphologie sphérolitique classiquement rencontrée dans le cas des polymères semi-cristallins. A niveau d'élongation non nul, Andrews a également montré un changement de morphologie des zones cristallisées, la phase cristalline tendant alors progressivement vers une structure de type fibrillaire, où les chaînes sont étirées. Il existe d'ailleurs une phase intermédiaire, où les lamelles sont regroupées perpendiculairement à une fibre centrale alignée dans la direction de traction, encore appelée couramment « Shish Kebab » (Magill, 1995) et schématisée grossièrement sur la Figure 1.7. La forme de cristallisation de type fibrillaire apparaissant lorsque le caoutchouc est étiré est celle qui nous intéresse plus particulièrement dans ce travail et sur laquelle nous allons nous concentrer dorénavant.

La cristallisation sous tension du caoutchouc naturel (on trouvera parfois dans la bi-

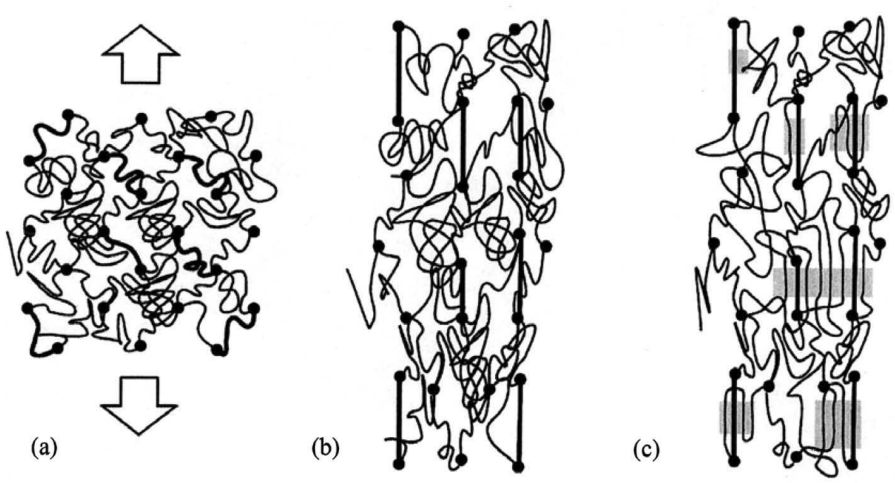


FIGURE 1.8 – Modèle de cristallisation sous tension proposé par Tosaka *et al.* (2004). (a) Avant la déformation. (b) Après déformation, juste avant le début de la cristallisation. (c) Les chaînes étendues ont agi comme des sites d'apparition du phénomène de cristallisation.

bliographie « cristallisation sous contrainte » ou « cristallisation sous déformation ») a été découverte, antérieurement à la cristallisation par refroidissement, par Katz (1925) qui fut le premier à utiliser la technique de diffraction des rayons X pour étudier ce phénomène. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette technique expérimentale par la suite. Cette capacité à cristalliser lorsqu'il est étiré est souvent expliquée par la stéréorégularité étonnante de la macromolécule du caoutchouc naturel composée presque exclusivement de monomères en configuration *cis* (cf. partie 1.1.2). Le polyisoprène synthétique montre un taux de cristallinité moins important pour un même niveau d'allongement dû à la régularité moins importante de la macromolécule (de l'ordre de 98% de configurations *cis* au maximum). D'autres études évoquent également l'influence des impuretés présentes dans la matrice (cf. partie 1.1.2) de caoutchouc pour expliquer cette aptitude à cristalliser sous tension (Tanaka, 2001; Amnuaypornsri *et al.*, 2008). Les chaînes moléculaires s'aligneraient alors au fur et à mesure de la déformation jusqu'à permettre la formation de cristallites, comme le montre la Figure 1.8. Deux types de mailles ont été proposés pour décrire le cristal de caoutchouc naturel : orthorhombique et monoclinique, la seule différence étant l'angle β (90° pour la maille orthorhombique et 92° pour la maille monoclinique). Nous retiendrons ici la maille cristalline monoclinique déterminée par Bunn (1942), qui fait généralement référence, de paramètres de maille : $a = 12,46$ Å, $b = 8,89$ Å et $c = 8,10$ Å. Les macromolécules sont orientées suivant l'axe $\vec{c}$, parallèle à la direction de sollicitation dans le cas de la cristallisation sous tension. Les liaisons majoritairement actives dans cette direction sont des liaisons covalentes. A l'inverse, les liaisons qui agissent dans le plan de base (001) sont des liaisons faibles de type Van der Waals, ce qui donne à la structure un caractère fortement anisotrope.

Remarque : la réticulation du caoutchouc n'est pas nécessaire pour observer ce phénomène de cristallisation sous tension. Ce dernier a en effet déjà été rapporté dans des mélanges non vulcanisés (Amnuaypornsri et al.*, 2008), du fait de la présence du réseau naturel (impuretés et enchevètrements) déjà évoqué précédemment.*

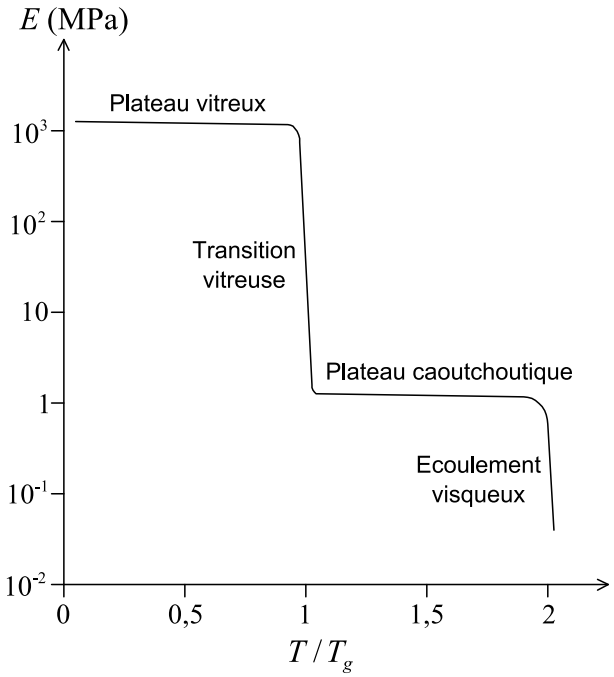


FIGURE 1.9 – Evolution du module d'élasticité d'un polymère en fonction la température normalisée par rapport à sa température de transition vitreuse, reproduite à partir de Verron (2003).

Ce phénomène de cristallisation sous tension est d'une importance capitale puisqu'il entraîne des conséquences majeures sur les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel, que nous allons à présent passer en revue.

1.2 Propriétés mécaniques du caoutchouc naturel

Comme tous les matériaux polymères, les élastomères et donc le caoutchouc naturel peuvent admettre deux états : l'état vitreux d'une part, pour lequel des liaisons secondaires de type Van der Waals lient les chaînes de monomères entre elles, et l'état caoutchoutique d'autre part, dans lequel ces liaisons sont en partie rompues. La température de transition vitreuse, notée T_g, marque alors la frontière énergétique entre ces deux états. Elle est de l'ordre de -73 °C dans le cas précis du caoutchouc naturel. Il est évident que le comportement mécanique diffère grandement selon qu'on se situe dans l'un ou l'autre de ces domaines. Dans l'état vitreux, les liaisons secondaires rigidifient grandement le matériau et celui-ci présente un comportement élasto-plastique. Dans l'état caoutchoutique, le matériau est en revanche beaucoup plus souple, car la mobilité moléculaire est plus aisée. La Figure 1.9 illustre cette différence de comportement en présentant l'évolution du module de Young d'un polymère en fonction de la température d'utilisation. Par ailleurs, excepté pour quelques rares applications particulières, comme la fabrication de rubans adhésifs pour son pouvoir collant (source : http://www.lecaoutchouc.com), le caoutchouc est presque exclusivement employé sous sa forme vulcanisée. Nous nous en tiendrons donc dans cette partie aux propriétés d'un caoutchouc naturel réticulé sollicité dans le domaine caoutchoutique, *i.e.* bien au-dessus de sa température de transition vitreuse.

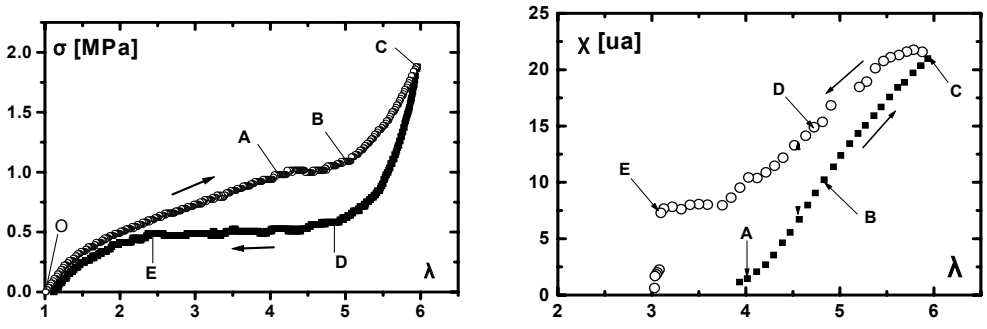
1.2.1 Caoutchouc naturel non chargé

L'une des propriétés caractéristiques du caoutchouc naturel et des élastomères en général par rapport aux autres classes de matériaux réside bien évidemment dans leur capacité à supporter de très grandes déformations élastiques, et constitue la principale propriété justifiant leur utilisation importante dans l'industrie. Cette propriété est illustrée par la Figure 1.10a qui représente l'allure d'une courbe de charge et décharge d'un caoutchouc naturel vulcanisé non chargé. La contrainte nominale y est représentée en fonction de l'élongation $\lambda = l/l_0$, ou extension, définie comme le rapport entre les longueurs déformée (l) et non-déformée (l_0), habituellement utilisée dans le cas des grandes déformations, en lieu et place de la déformation ε. Cette courbe traduit de façon explicite, non seulement l'importance des déformations supportées par le matériau (ici $\lambda \approx 6$), mais également son comportement fortement non-linéaire ainsi que l'aptitude du matériau à dissiper de l'énergie, comme le montre la présence d'une hystérèse importante entre charge et décharge. L'observation simultanée de l'évolution de la cristallinité mesurée par diffraction aux grands angles (représentée sur la Figure 1.10b) a légitimement amené certains auteurs a établir une corrélation entre le comportement mécanique macroscopique et le changement de phase lors de la cristallisation sous tension (Trabelsi *et al.*, 2003a). L'interprétation de ces courbes par ces auteurs est la suivante :

- La cristallisation débute au point A. Les cristallites se multiplient jouant un rôle de nouveaux noeuds de réticulation ce qui rigidifie le matériau. Par ailleurs les chaînes amorphes se relaxent (Flory, 1953). Ces deux effets antagonistes ont tendance à se compenser ce qui produit le plateau [AB].
- Au point B, la cinétique de cristallisation s'accélère, ce qui provoque un raidissement spectaculaire du matériau, bien visible sur la courbe contrainte-élongation (cf. Figure 1.10a).
- Dès que la décharge commence à partir du point C, il y a fusion des cristallites. Pour une même élongation λ, on note que la contrainte au cours de la décharge est inférieure à celle correspondant à la charge, alors que la cristallinité est supérieure (hystérésis sur les deux courbes).
- A partir du point D, la contrainte reste quasiment constante. Il y a toujours fusion des cristallites mais les chaînes amorphes se retendent partiellement. On a à nouveau un phénomène de compensation entre ces deux effets, à l'image de ce qui se passe entre les points A et B.
- La fusion des dernières cristallites a lieu au point E.

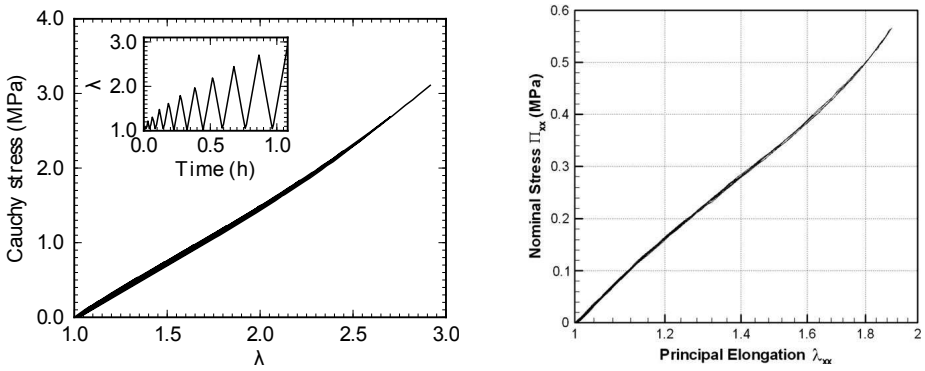
L'une des conclusions importantes des travaux de Rault et de ses collaborateurs (Trabelsi *et al.*, 2003a; Rault *et al.*, 2006b) est donc que l'hystérèse mécanique observée dans le cas d'un caoutchouc naturel non chargé est presque exclusivement due au phénomène de cristallisation sous tension, reléguant les phénomènes de viscoélasticité au second plan. Les rares données de la littérature s'intéressant au comportement mécanique d'élastomère non chargé non cristallisable sous tension vont d'ailleurs dans ce sens, puisque aucun phénomène hystérétique n'a été rapporté, à notre connaissance, dans ce cas précis. La Figure 1.11 présente les courbes de charge et de décharge dans le cas d'un SBR non chargé, d'après l'étude de Merckel (2012) et d'un silicone non chargé, d'après les travaux de Meunier *et al.* (2008). Dans un cas comme dans l'autre, la courbe de décharge est parfaitement juxtaposée à la courbe de charge, témoignant de l'absence d'hystérèse. Il faut cependant signaler que ces matériaux ont une déformation à rupture très inférieure au caoutchouc naturel, sans doute due également à l'absence de cristallisation sous tension. Il faut donc supposer

ici dans notre démarche que même à des élongations plus importantes, ces matériaux ne présenteraient pas d'hystérèse mécanique.



(a) (b)

FIGURE 1.10 – Evolution de la contrainte et de la cristallinité en fonction de l'élongation, dans un caoutchouc naturel non chargé : (a) contrainte en fonction de l'élongation, (b) cristallinité en fonction de l'élongation, d'après Trabelsi *et al.* (2003a).



(a) (b)

FIGURE 1.11 – Courbes contrainte-élongation dans le cas d'élastomères non chargés non cristallisables : (a) SBR non chargé, d'après Merckel (2012), (b) Silicone non chargé, d'après Meunier *et al.* (2008).

Le raidissement aux grandes déformations et l'hystérèse mécanique seraient donc en grande partie une conséquence, dans le cas du caoutchouc naturel non chargé, du phénomène de cristallisation sous tension. Tâchons à présent d'évaluer l'influence que peuvent avoir les charges de noir de carbone sur ce comportement mécanique.

1.2.2 Influence du noir de carbone

Comportement monotone et propriétés à rupture

La Figure 1.12 montre l'influence du taux de noir de carbone incorporé à la matrice de caoutchouc naturel sur la courbe de traction à rupture. L'ajout de ce type de charges entraîne une augmentation de la contrainte à rupture mais également une augmentation du module sur toute la courbe de traction. On parle alors de renforcement du matériau, et différentes théories ont été proposées dans la littérature pour l'interpréter. Beaucoup d'entre elles trouvent leurs fondements en considérant l'effet hydrodynamique des charges

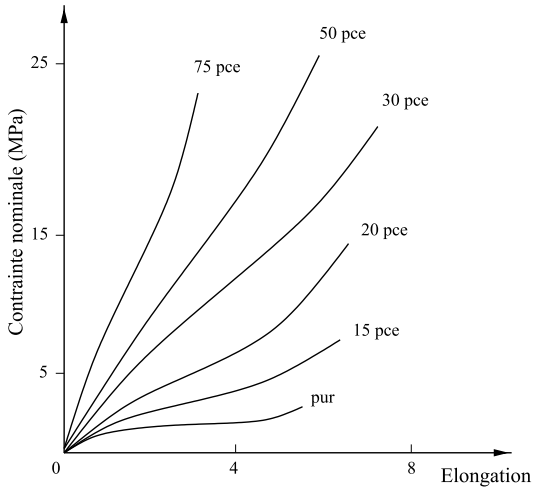


FIGURE 1.12 – Influence du taux de noir de carbone sur le comportement mécanique du caoutchouc naturel, d'après Holownia (1974).

dans un fluide, défini par Einstein (1906). Le modèle est développé pour des charges rigides, sphériques, incompressibles, isolées et entièrement mouillables, dispersées dans un milieu continu de viscosité constante μ_0. Il conduit à une expression de la viscosité μ du mélange en fonction de la fraction volumique de charges ϕ :

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5\phi) \tag{1.1}$$

En remplaçant alors la viscosité par le module de Young, avec E_0 le module de la gomme pure, on obtient le module E à une extension donnée :

$$E = E_0(1 + 2,5\phi) \tag{1.2}$$

Cette équation n'étant applicable que pour des milieux très dilués, Guth et Gold (1938) ont modifié cette dernière en introduisant un terme du second ordre qui traduit les interactions entre particules pour de plus fortes fractions de charges :

$$E = E_0(1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \tag{1.3}$$

La validité de ces équations est limitée aux charges purement sphériques. Il est possible de prendre en compte l'évolution de l'agrégation et de l'anisotropie des charges par la formule (1.4) proposée par Guth (1945). Elle fait intervenir un facteur de forme φ qui correspond au rapport des axes d'un ellipsoïde enveloppant un agrégat moyen.

$$E = E_0(1 + 0,67\varphi\phi + 1,62\varphi^2\phi^2) \tag{1.4}$$

Cette équation ne rend compte que partiellement du comportement complexe des élastomères chargés. Lorsque le taux de charge tend vers des valeurs élevées, les résultats expérimentaux s'éloignent de ces modèles. Les modules d'élasticité sont sous-estimés et cela peut s'expliquer par la présence d'interactions entre les particules, par la présence de matrice occluse dans la structure ou par l'existence de polymère lié (cf partie 1.1.4). Par ailleurs, la comparaison entre différents types de noirs de carbone n'est pas aisée dans la mesure où le comportement mécanique des élastomères chargés dépend de la qualité, de la finesse et de la structure du noir de carbone, qui influent sur la liaison gomme/charges.

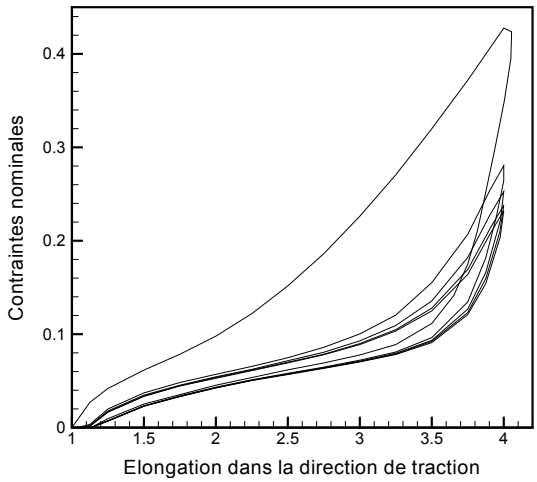


FIGURE 1.13 – Courbe de traction uniaxiale cyclique d'un caoutchouc naturel chargé avec 34 pce de noir de carbone (cinq premiers cycles), d'après Chagnon (2003).

Comportement cyclique et effet Mullins

La Figure 1.13 met en évidence le comportement mécanique d'un caoutchouc naturel chargé au noir de carbone lors de cinq cycles de charge et décharge à une élongation maximale de $\lambda = 4$. On constate sur celle-ci une perte de raideur au cours des cycles, où pour une élongation donnée, le niveau de contrainte pendant la phase de charge décroit. On observe notamment une différence importante entre les contraintes des deux premières charges, puis une différence nettement plus faible entre les cycles suivants. Cet adoucissement des contraintes lors des premiers cycles, mis en évidence la première fois par Bouasse et Carrière (1903), a été étudié intensivement par Mullins (1948, 1969) qui a laissé son nom au phénomène : l'effet Mullins. Ce dernier a d'abord rapporté un adoucissement important dans le cas de caoutchoucs naturels chargés uniquement, avant de se rendre compte que ce phénomène était également présent dans le cas d'un mélange non chargé, mais cependant bien moins marqué à même niveau d'élongation. On retiendra donc que le noir de carbone a tendance à augmenter cet effet d'adoucissement, bien que déja présent dans une matrice de caoutchouc naturel non chargé (Harwood *et al.*, 1966; Harwood et Payne, 1966). Le fait que la littérature ne rapporte pas d'effet Mullins dans le cas d'élastomères non chargés et non-cristallisables a d'ailleurs tendance à alimenter la thèse d'un lien probable entre la cristallisation sous tension et ce phénomène dans le cas du caoutchouc non chargé (Diani *et al.*, 2009). A ce jour, les mécanismes physiques à l'origine de l'effet Mullins prêtent encore à discussion, et n'ont pas été identifiés de manière précise. Le lecteur pourra se reporter à l'article de revue très complet de Diani *et al.* (2009) pour de plus amples explications relatives à ce phénomène. Il convient d'ajouter par ailleurs que l'effet Mullins est quasiment réversible sur le long terme (de l'ordre de 90% de la raideur sont recouvrés en 150 jours, cf. Chagnon (2003)) et que le recouvrement est accéléré par la température (Bueche, 1962; Mullins, 1969). Un autre point notable réside dans la déformation résiduelle enregistrée par l'éprouvette après un cycle de chargement (cf. Figure 1.13), autrement dit lorsque les courbes de décharge ne reviennent pas à un déplacement nul lorsque l'effort est annulé. Cette déformation rémanente est notamment à l'origine du flambement de l'éprouvette de traction lors du retour à déplacement nul, bien connu des expérimentateurs, durant un essai de fatigue piloté à déplacement imposé. Tout comme l'adoucissement des contraintes, ce phénomène est encore discuté dans la littérature, et peut être recouvré rapidement no-

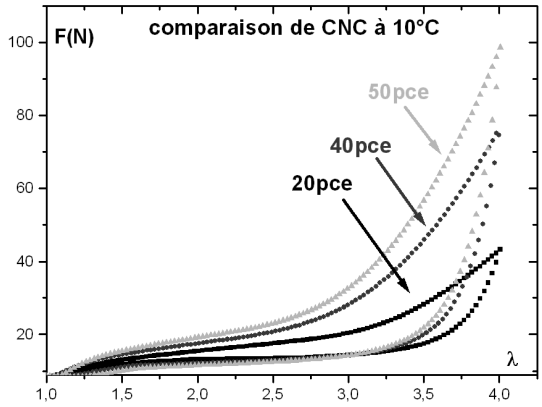


FIGURE 1.14 – Influence du taux de noir de carbone sur l'hystérèse mécanique du caoutchouc naturel, d'après Marchal (2006). Les matériaux ont subi préalablement un certain nombre de cycles à même élongation de manière à obtenir un cycle stabilisé (suppression de l'effet Mullins).

tamment après un maintien en température (Bueche, 1962).

Enfin, on observe toujours dans le cas du NR chargé la boucle d'hystérésis correspondant à l'énergie dissipée lors d'un cycle complet, déjà constatée dans le cas du NR non chargé. La forme et la taille de cette boucle d'hystérésis dépendent du niveau de sollicitation appliqué (Lion, 1997), et évoluent de façon significative au cours des différents cycles. Pour un niveau de déformation donné, l'aire de l'hystérèse diminue fortement entre le premier et deuxième cycle, puis diminue plus faiblement lors des cycles suivants jusqu'à se stabiliser pour un nombre de cycles important. Le taux de noir de carbone a également une influence significative sur le comportement hystérétique du caoutchouc naturel, comme le montre bien la Figure 1.14. L'aire de l'hystérèse mécanique est plus importante pour les mélanges les plus chargés faisant du noir de carbone une source importante de dissipation d'énergie.

Remarque : la littérature regroupe quelques fois l'ensemble des trois phénomènes présentés ci-dessus (hystérèse, adoucissement des contraintes et déformation rémanente) sous le nom générique d'effet Mullins.

Finalement, l'ajout de noir de carbone entraîne à la fois un raidissement du matériau, mais est également une source de dissipation d'énergie. C'est à dire précisément ce qui marquait l'influence de la cristallisation sous tension dans le cas d'un mélange non chargé (cf. partie 1.2). L'effet de la cristallisation est alors en partie « masquée » par l'effet des charges lorsque l'on observe le comportement d'un caoutchouc chargé au noir de carbone, et il est ainsi parfois compliqué de les découpler. Le paragraphe suivant s'attache à analyser l'influence de la présence de charges dans le mélange sur l'aptitude à cristalliser sous tension.

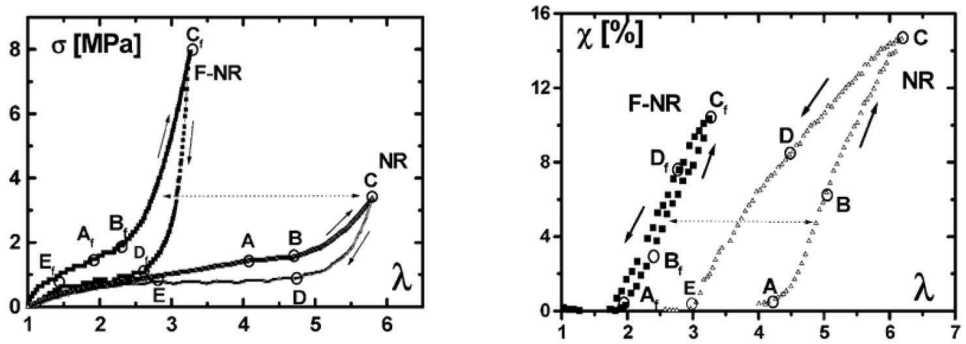
Charges et cristallisation sous tension

La Figure 1.15 témoigne de l'effet de l'ajout de noir de carbone sur la cristallinité mesurée lors d'un cycle de charge-décharge. Comme nous l'avons vu précédemment, les charges engendrent un raidissement du matériau (cf. Figure 1.15a), mais impactent également les

élongations critiques de cristallisation. Ces extensions de début et de fin de cristallisation étant respectivement d'environ 4 et 3 dans le cas du caoutchouc naturel non chargé et d'environ 2 et 1,8 dans le cas du mélange chargé de la Figure 1.15b. Ceci s'explique par le fait que les charges induisent une élongation locale des chaînes plus importante, la cristallisation dépendant de cette élongation est alors activée plus tôt au cours de la déformation. A la manière de Guth et Gold (1938) qui ont établi une relation entre le module de l'élastomère chargé et celui de la matrice non chargée (relation 1.3), Bueche (1961) a déterminé une formule reliant la déformation macroscopique ε_0 à la déformation locale ε_{loc} en fonction de la concentration volumique ϕ de charges, dans le cas où ces dernières sont considérées comme des sphères indéformables de même diamètre. Cette relation est parfois rapportée dans la bibliographie sous le nom d'équation de Nielsen, qui la mentionne dans ses travaux (Nielsen, 1967).

$$\varepsilon_{loc} = \varepsilon_0 \frac{1}{1 - \phi^{\frac{1}{3}}} \tag{1.5}$$

Finalement, si l'on s'en tient au comportement macroscopique sans prendre en compte l'augmentation locale de la déformation, pour une élongation globale de l'échantillon donnée la cristallinité augmente avec le taux de noir de carbone (cf. Figure 1.15b).



(a) (b)

FIGURE 1.15 – Influence de la charge sur le seuil de cristallisation, d'après Trabelsi *et al.* (2003b) : (a) courbes contrainte-élongation pour un caoutchouc naturel chargé à 50 pce de noir de carbone (F-NR) et non chargé (NR), (b) évolution de la cristallinité en fonction de l'élongation.

D'autre part, les études de la littérature s'opposent quant à l'influence de l'effet Mullins sur la cristallisation. Chenal *et al.* (2007b) montrent qu'il existe une différence entre la cristallinité mesurée lors du premier cycle de charge-décharge d'un caoutchouc naturel chargé et la cristallinité mesurée pour les cycles suivants, comme rapporté sur la Figure 1.16. En revanche, Trabelsi (Trabelsi, 2002; Trabelsi *et al.*, 2003b) et Marchal (2006) n'ont pas mesuré cette différence de cristallinité. Chenal explique alors cette incohérence par les vitesses de déformation différentes entre les essais, dont dépendrait fortement la rupture de l'interface charge-caoutchouc, elle-même ayant un impact sur la cristallisation sous tension.

On comprend donc à présent que la cristallisation sous tension dans le caoutchouc naturel chargé ou non chargé influe sensiblement sur la réponse mécanique macroscopique observée du matériau. Nous choisissons maintenant de nous intéresser aux différents

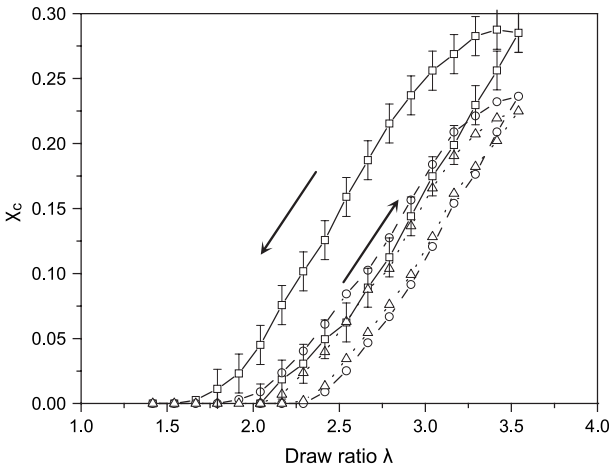


FIGURE 1.16 – Cristallinité mesurée sur un NR chargé au noir de carbone lors de trois cycles charge-décharge (□) premier cycle, (○) deuxième cycle, (△) troisième cycle, d'après Chenal *et al.* (2007b).

facteurs référencés dans la littérature qui affectent ce phénomène de cristallisation sous tension.

1.3 Influence de divers paramètres sur la cristallisation sous tension

1.3.1 Influence d'un temps de relaxation

A température ambiante, lorsqu'un mélange de caoutchouc naturel est étiré à une extension lui permettant de cristalliser, puis maintenu à cette extension, la contrainte mesurée relaxe tandis que la cristallinité augmente au cours du temps, comme le montre la Figure 1.17. Selon Rault et ses collaborateurs (Trabelsi *et al.*, 2003a; Rault *et al.*, 2006b), ces deux phénomènes sont corrélés, la relaxation de la contrainte est alors en partie expliquée par la relaxation des chaînes amorphes suite au phénomène de cristallisation, comme le prédit la théorie de Flory (1953). La même évolution de la contrainte est rapportée dans l'étude de Choi et Roland (1997) sur des caoutchoucs naturels réticulés aux peroxydes. Tosaka *et al.* (2006), avec le même type d'expérience, ont par ailleurs montré que la cinétique de cristallisation et la relaxation de la contrainte étaient moins rapides dans le cas d'un caoutchouc polyisoprène synthétique.

La Figure 1.18 montre l'évolution de la cristallinité, ici considérée comme proportionnelle à l'intensité de la tache de diffraction (120), en fonction du temps pour trois niveaux d'extensions appliqués au matériau. On observe notamment que la cinétique de cristallisation dépend largement de l'extension imposée à l'éprouvette, cette dernière étant logiquement plus rapide dans le cas des extensions les plus élevées, et évoluant presque linéairement avec le logarithme du temps. Komura *et al.* (2008) ont plus récemment obtenu des résultats similaires sur le même type de matériau, par mesures RMN (pour « résonance magnétique nucléaire »).

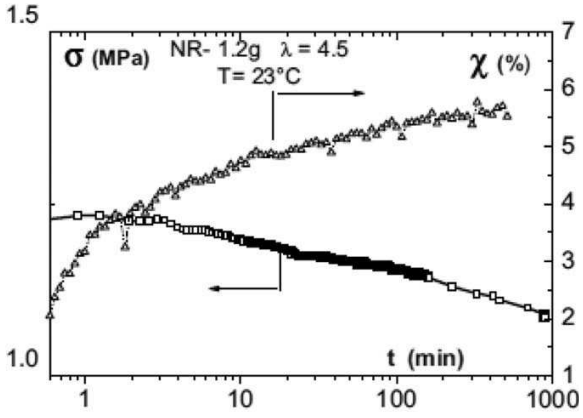


FIGURE 1.17 – Relaxation de la contrainte et évolution de la cristallinité dans le cas d'un caoutchouc naturel non chargé, d'après Rault *et al.* (2006b).

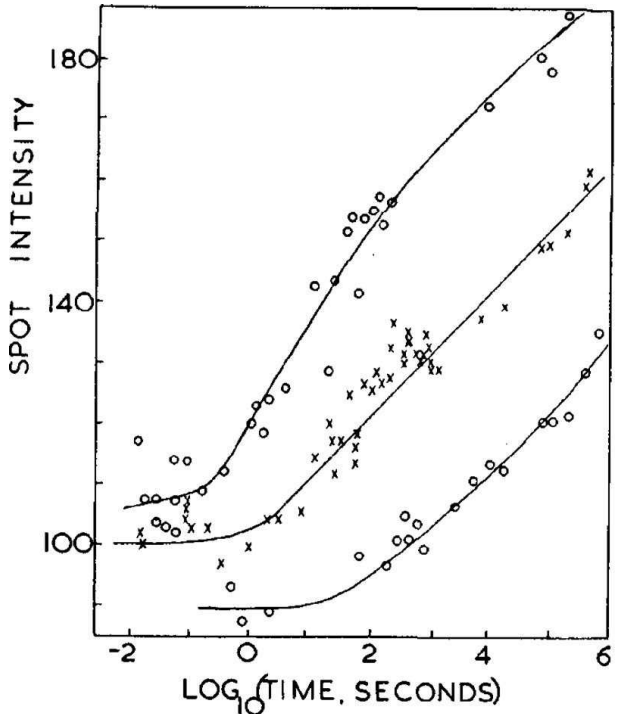


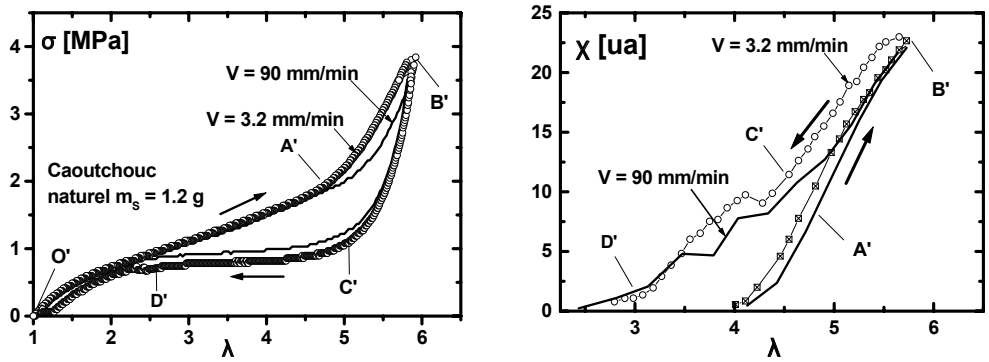
FIGURE 1.18 – Variation de l'intensité diffractée de la tache (120) en fonction du temps, pour un caoutchouc naturel non chargé, pour 3 extensions globales appliquées : $\lambda = 3,62$ (en bas), $\lambda = 4$ (au milieu) et $\lambda = 4,52$ (en haut). Extrait de Dunning et Pennells (1967).

1.3.2 Influence de la vitesse de déformation

Le paragraphe précédent laisse entrevoir l'importance de la cinétique et la dépendance au temps du phénomène de cristallisation sous tension. Cette influence du temps est également marquée par l'impact notable des vitesses de déformation.

Vitesses de déformation faibles et modérées

Ce paramètre a été étudié récemment par Trabelsi (2002) et Rault *et al.* (2006b). Durant les travaux de sa thèse de doctorat, Trabelsi étudie l'influence de la vitesse de déformation lors d'un cycle de charge-décharge d'un NR non chargé représenté sur la Figure 1.19 et constate une diminution de la cristallinité dans le cas de la vitesse de déformation la plus élevée (cf. Figure 1.19b). Elle relie notamment cette constatation à la diminution légère de la contrainte sur la courbe contrainte-élongation correspondante (cf. Figure 1.19a) et l'explique par un temps de cristallisation qui diminue lorsque la vitesse de déformation augmente. On voit donc déjà dans ces gammes de vitesses relativement faibles, apparaître la dépendance au temps du phénomène de cristallisation. La taille et l'orientation des cristallites ne semblent cependant pas affectées (Trabelsi, 2002). On peut également noter sur la Figure 1.19b un léger décalage de l'extension critique à laquelle débute la cristallisation vers une valeur plus importante dans le cas de la vitesse de déformation la plus élevée.



(a) (b)

FIGURE 1.19 – Cycle de charge-décharge d'un caoutchouc naturel non chargé pour deux vitesses de déformation, d'après Trabelsi (2002) : (a) courbe contrainte-extension, (b) courbe taux de cristallinité-extension.

Trabelsi a également évalué l'évolution de l'hystérèse mécanique du NR non chargé avec la vitesse de déformation, qui comme nous l'avons rappelé précédemment (cf. partie 1.2.1) est un témoin du phénomène de cristallisation sous tension dans le cas du caoutchouc naturel non chargé. La Figure 1.20 tirée de ses travaux, montre que l'hystérèse du cycle de charge-décharge est d'autant plus faible que la vitesse de sollicitation augmente. Cela va donc dans le sens d'une cristallinité moins importante dans le cas des vitesses de chargement les plus élevées.

Vitesses de déformation élevées

L'étude de l'influence des vitesses de déformation élevées sur la cristallisation sous tension est moins aisée, puisqu'il est nécessaire dans ce cas de concevoir un plan expérimental capable de détecter et mesurer la cristallinité en des temps très inférieurs à la seconde.

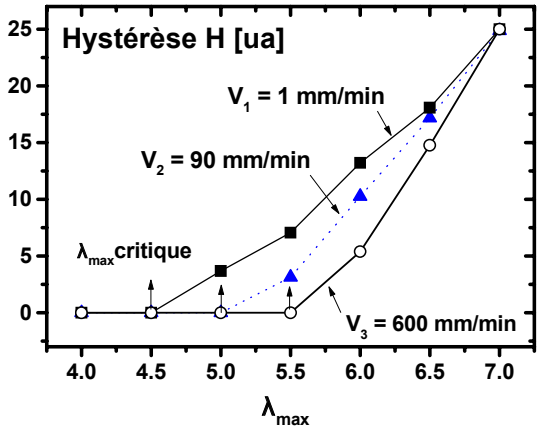


FIGURE 1.20 – Evolution de l'aire de l'hystérèse mécanique du NR non chargé pour différentes extensions globales maximales et pour différentes vitesses de déformation, d'après Trabelsi (2002).

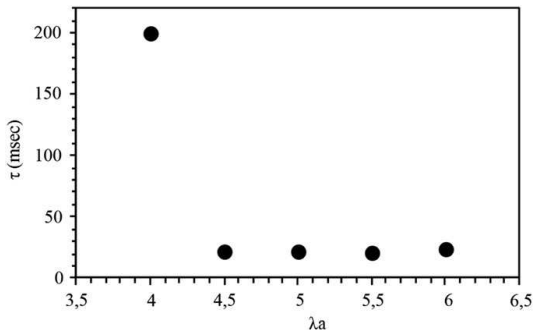


FIGURE 1.21 – Temps caractéristique de cristallisation dans un caoutchouc naturel non chargé pour différentes extensions maximales selon Candau *et al.* (2012).

Dans les années 1960, Dunning et Pennells (1967) et Mitchell (1968) sont parvenus à mesurer le taux de cristallinité sur des temps très courts, par deux méthodes expérimentales différentes (WAXD pour les premiers et mesure d'auto-échauffement pour le second) et ont mis en évidence un temps critique d'apparition de la cristallisation d'environ 50 ms pour un caoutchouc naturel déformé à $\lambda = 5$. Très récemment, des études ont remis au goût du jour la technique stroboscopique, souvent employée par le passé (Acken *et al.*, 1932; Long *et al.*, 1934; Dunning et Pennells, 1967; Kawai, 1975), consistant à accumuler durant un certain nombre de cycles, la quantité nécessaire de photons d'un faisceau de rayons X pour une analyse en diffraction. Avec cette méthode, Albouy *et al.* (2012) et Candau *et al.* (2012) ont affiné la mesure du temps critique d'apparition de cristallisation, avec une valeur expérimentale mesurée autour de 20 ms, comme le montre la Figure 1.21. Finalement, on retiendra à la vue de ces différentes études que la cristallisation sous tension est un phénomène relativement rapide, et que l'augmentation globale de la vitesse de la déformation lors d'un essai mécanique engendre une baisse plus ou moins significative de la cristallinité mesurée dans l'élastomère.

1.3.3 Influence de la température

La plage de températures située en deçà de la température ambiante ne sera pas prise en compte dans cette étude, puisque cela impliquerait l'apparition du phénomène de cris-

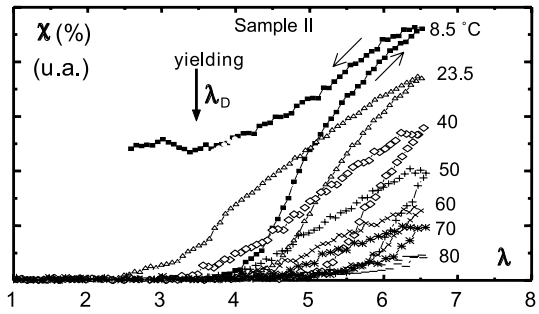
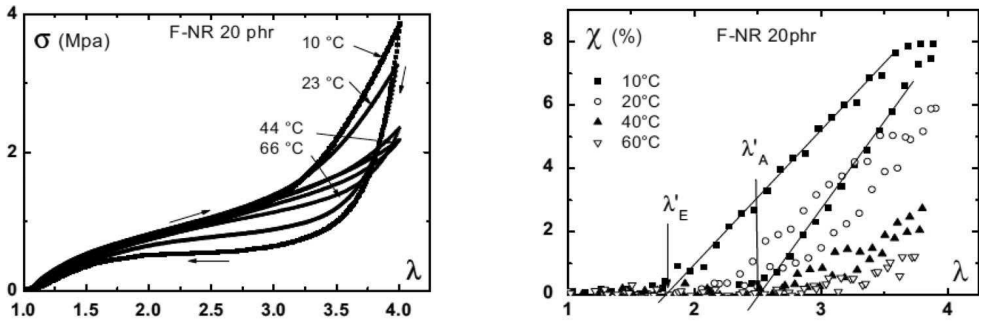


FIGURE 1.22 – Cristallinité lors d'un cycle charge-décharge pour différentes températures (caoutchouc naturel non chargé), d'après Albouy *et al.* (2005).



(a) (b)

FIGURE 1.23 – Influence de la température sur le cycle mécanique et la cristallisation (NR chargé à 20 pce de noir de carbone) : (a) courbes contrainte-extension pour quatre températures d'essai différentes, (b) courbes taux de cristallinité-extension correspondantes, d'après Rault *et al.* (2006b).

tallisation à froid (TIC) que nous avons déjà abordé succinctement (cf. partie 1.1.5). Nous évoquerons donc dans cette partie uniquement l'influence des températures d'essais supérieures à la température ambiante sur la SIC.

Différents auteurs ont récemment abordé la question et ont globalement montré que l'augmentation de la température avait tendance à diminuer la cristallinité dans le caoutchouc étiré (Trabelsi, 2002; Albouy *et al.*, 2005; Rault *et al.*, 2006b). Les travaux d'Albouy *et al.* (2005) et la Figure 1.22 reflètent bien ces propos, puisque l'on voit une décroissance régulière de la cristallinité avec l'augmentation de la température lors d'un cycle charge-décharge d'un caoutchouc naturel non chargé. Albouy *et al.* (2005) ont également montré que l'extension critique de début de cristallisation augmente avec la température entraînant donc un retard de cristallisation. Rault *et al.* (2006b) ont également étudié l'influence de la température dans un caoutchouc naturel chargé, en mesurant simultanément la contrainte et la cristallinité lors d'un cycle de charge-décharge pour quatre températures différentes, comme illustré sur la Figure 1.23. Ils ont observé que l'hystérèse mécanique, mais également l'hystérèse présente sur la courbe de cristallinité, diminuent lorsque la température augmente, confirmant ainsi la corrélation importante entre cristallisation sous tension et réponse mécanique.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons mis en perspective l'importance du phénomène de cristallisation sous tension sur le comportement du caoutchouc naturel, chargé ou non chargé. Ce phénomène induit un raidissement significatif et une dissipation d'énergie non négligeable, et fait du caoutchouc naturel un matériau singulier. De par sa structure extrêmement régulière et l'influence des impuretés présentes dès la récolte du latex, le taux de cristallinité d'un caoutchouc naturel étiré n'est jamais égalé, même par son homologue synthétique, le caoutchouc isoprène, ce qui se répercute directement sur son comportement mécanique, souvent caractérisé par un essai de charge-décharge. Cependant, les propriétés du caoutchouc naturel en fatigue sont également remarquables, et notamment son aptitude à résister à la propagation de fissure par fatigue, comparées aux propriétés des autres élastomères. Le chapitre suivant précise ainsi l'état de l'art de la propagation de fissure par fatigue dans le caoutchouc naturel.

Chapitre 2

Fissuration en fatigue du caoutchouc naturel

Ce chapitre a pour objectif de décrire la méthode de caractérisation du comportement en fissuration des élastomères en général, avec notamment la description des grandeurs énergétiques qui interviennent, et à mettre en évidence l'importante résistance à la propagation de fissure de fatigue du caoutchouc naturel par rapport aux élastomères synthétiques. La littérature évoque, pour expliquer ce bon comportement, le phénomène de cristallisation sous tension introduit dans le chapitre précédent et sur lequel nous reviendrons. Nous terminerons en évoquant les différents paramètres qui influencent la résistance à la fissuration en fatigue du caoutchouc naturel.

Sommaire

2.1 Théorie de la rupture dans les élastomères 32
2.1.1 Les modes élémentaires de fissuration 32
2.1.2 Taux de restitution d'énergie : G, T et J 33
2.2 Propagation de fissure par fatigue dans les élastomères 37
2.2.1 Caractérisation de la vitesse de fissuration dans les élastomères . 37
2.2.2 Comportement particulier du caoutchouc naturel 38
2.2.3 Cristallisation et fatigue 40
2.3 Facteurs qui influencent la propagation de fissure dans le caoutchouc naturel 42
2.3.1 Influence de la température et d'un vieillissement thermique . . . 42
2.3.2 Influence du noir de carbone 43
2.3.3 Influence de la fréquence et du type de signal 45
2.3.4 Influence de conditions de chargement non relaxantes 46

D'un point de vue global, la fatigue des élastomères est abordée de la même façon que celle des métaux, et l'on distingue généralement l'amorçage de la propagation de fissure (Mars et Fatemi, 2002). La première approche, dite approche en initiation de fissure, suppose un matériau macroscopiquement parfait sans défaut (non fissuré). On détermine alors la durée de vie de ce dernier, définie comme le nombre de cycles entraînant la rupture de l'éprouvette ou l'apparition d'un défaut macroscopique de taille définie, à partir de certaines grandeurs mécaniques (contrainte, élongation ou déformation, énergie) ou de leur combinaison. L'élongation globale λ était initialement la grandeur utilisée expérimentalement dans la littérature, de par la facilité qu'elle confère à la mise en place des essais de fatigue sur les élastomères (elle est en effet déduite du déplacement qui peut facilement être imposé et mesuré, *a contrario* de la force ou de l'énergie). Dans les années 1940, Cadwell fut l'un des premiers à adopter ce type de démarche lors de son étude des propriétés de fatigue du caoutchouc naturel (Cadwell *et al.*, 1940). Citons également l'étude plus récente d'André *et al.* (1999), dans laquelle une valeur de contrainte est cette fois imposée lors des essais de fatigue. La seconde approche, dite en propagation de fissure, s'intéresse en particulier à un défaut (de position et de taille connues) déjà présent dans le matériau, afin de suivre sa croissance au cours des cycles de fatigue. Dans la présente étude, c'est exclusivement la deuxième approche qui est adoptée. L'approche en amorçage ne sera donc pas abordée dans ce chapitre de manière à ne pas alourdir le mémoire, mais le lecteur intéressé pourra se référer aux revues bibliographiques des mémoires de thèse de Le Cam (2005) et de Andriyana (2006).

2.1 Théorie de la rupture dans les élastomères

La prévention des ruptures en service étant un objectif majeur des concepteurs, un surdimensionnement des structures ainsi que des règles de contrôle et de maintenance drastiques ont longtemps été utilisées dans la plupart des secteurs industriels. La nécessité d'alléger les structures en présence de sollicitations toujours plus sévères a conduit les bureaux d'études à estimer de façon plus précise les risques de rupture liés à la présence de défauts de fabrication ou créés en service. La mécanique de la rupture est une approche mettant en jeu les paramètres habituels de la mécanique, mais en considérant un défaut ou une discontinuité existante. Elle permet dans certains cas, de prévoir la vitesse de propagation de la fissure et la dimension à partir de laquelle cette dernière peut entraîner une rupture brutale de la pièce. Cette partie va s'attacher à rappeler dans un premier temps les concepts à l'origine de la mécanique de la rupture des matériaux élastiques linéaires telle que nous la connaissons actuellement, puis nous verrons comment ces concepts ont été étendus plus tard aux matériaux élastomères au centre de la présente étude.

2.1.1 Les modes élémentaires de fissuration

Dans l'hypothèse de fissures planes se propageant dans leur propre plan, on montre que toute fissuration peut être ramenée à la superposition de trois modes de propagation (cf. Figure 2.1) :

Mode I (mode d'ouverture) : les surfaces de la fissure se déplacent dans des directions opposées, perpendiculairement à la direction de propagation.

Mode II (mode de cisaillement plan) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan, parallèlement à la direction de propagation.

Mode III (mode de cisaillement anti-plan) : les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan, parallèlement au fond de fissure.

La rupture en mode I est généralement la plus défavorable, d'où l'attention toute particulière accordée en général à ce mode de rupture. Nous ne dérogerons pas à la règle dans le cadre de cette étude, exclusivement consacrée à ce mode de propagation.

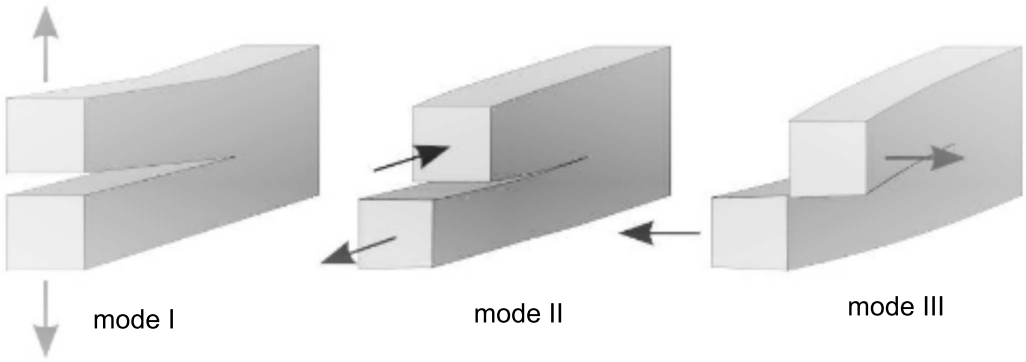


FIGURE 2.1 – Les différents modes d'ouverture de la fissure.

2.1.2 Taux de restitution d'énergie : G, T et J

La mécanique de la rupture actuelle a été fondée suite aux travaux d'un ingénieur anglais pendant la première guerre mondiale, Griffith (1921), qui expliqua la rupture précoce des morceaux de verre sur lesquels il travaillait par la présence supposée de fissures microscopiques agissant comme concentrateurs de contraintes. Il développa ainsi un formalisme connu sous le nom de « critère de Griffith », fondé sur l'analyse de l'équilibre énergétique d'une fissure soumise à des contraintes de tension. Selon lui, la progression de la fissure est stable tant que l'énergie libérée par l'extension de cette fissure est absorbée par la création de nouvelles surfaces. Il montre alors que la rupture d'un milieu élastique fragile peut être caractérisée par une variable globale G (pour Griffith). En notant dE_p (< 0) la variation de l'énergie potentielle totale E_p, somme de l'énergie élastique stockée dans la structure U et du travail des forces extérieures, et dA l'augmentation de surface de la fissure pendant la propagation au sein de la pièce considérée, le paramètre G que l'on appellera par la suite taux de restitution d'énergie est alors défini par :

$$G = -\frac{dE_p}{dA} \tag{2.1}$$

G correspond donc simplement à l'énergie par unité de surface (J/m^2) restituée lorsque la fissure s'étend virtuellement d'une aire égale à dA. Selon la théorie de Griffith évoquée précédemment, cette énergie est absorbée pour créer de nouvelles surfaces libres. En appelant γ_S l'énergie spécifique de rupture par unité de surface, la fissure se propagera si cette dernière libère plus d'énergie qu'elle n'en absorbe, *i.e.* dans un milieu plan d'épaisseur unité :

$$G > 2\gamma_S \tag{2.2}$$

Le facteur 2 correspondant aux deux lèvres de la fissure. En posant $2\gamma_S = G_0$, le critère de propagation de la fissure est reformulé comme suit :

$$G > G_0 \tag{2.3}$$

Cette valeur critique G_0 du taux de restitution d'énergie est donc considérée comme le seuil énergétique de propagation de la fissure ou seuil de fracture. Elle est propre au matériau et sa valeur varie considérablement selon la nature de ce dernier. A titre d'exemple, le verre et les céramiques ont des valeurs très faibles du taux de restitution d'énergie critique, de l'ordre de 10 J/m^2. Viennent ensuite les résines fragiles (100 à 500 J/m^2), les alliages d'aluminium ($\sim$ 20000 J/m^2) et les aciers ($\sim 10^5$ J/m^2) (Mzabi, 2010).

L'idée de Griffith d'effectuer un bilan d'énergie lors de la propagation de la fissure doit cependant être exploitée avec plus de précaution en introduisant la notion d'irréversibilité du processus, comme il l'est expliqué dans Suquet (2005). En ce sens, plus de trente ans après Griffith, dans les années 1950, qui verront également Irwin développer sa théorie sur le facteur d'intensité des contraintes (Irwin, 1957), Rivlin et Thomas (1953) ont étendu le concept de taux de restitution d'énergie aux matériaux élastomères, en formulant préalablement trois hypothèses :

(a) L'approche de Griffith est valable pour les grandes déformations, même si aucune restriction n'est mentionnée dans le papier originel de Griffith.

(b) Des échanges d'énergie irréversibles ont lieu au voisinage de la pointe de fissure.

(c) Ces échanges d'énergie sont indépendants des dimensions ou de la forme de l'éprouvette.

Les auteurs définissent alors dans ce cadre la notion « d'énergie de déchirement » T (pour « Tearing energy » en anglais), extension du concept de taux de restitution d'énergie G dans le cas des grandes déformations élastiques, par :

$$T = -\left.\frac{\partial U}{\partial A}\right|_l \tag{2.4}$$

où U est l'énergie de déformation, A est la surface de la fissure et le suffixe $._l$ indique que la dérivation s'effectue à un déplacement constant des zones d'application des forces. Si l'on considère des éprouvettes de faible épaisseur constante e_0 et en notant c la longueur de la fissure, l'équation précédente se résume à :

$$T = -\left.\frac{1}{e_0}\frac{\partial U}{\partial c}\right|_l \tag{2.5}$$

et le critère de propagation correspondant est alors simplement $T > T_c$, T_c étant une valeur critique qui est intrinsèque au matériau. Cependant, du fait de l'hypothèse (b) mentionnée précédemment, T_c ne peut pas être directement reliée seulement à l'énergie libre de surface, comme c'était le cas pour la théorie de Griffith (Suquet, 2005). Par ailleurs, la validité de l'hypothèse (c) a été confirmée par différents auteurs en réalisant des essais de déchirement sur différentes géométries d'éprouvettes d'un même caoutchouc, et en observant la constance de l'énergie critique T_c obtenue (Thomas, 1994; Lake, 1995). Il a en effet été montré que l'on peut calculer analytiquement la valeur de T pour des géométries d'éprouvettes particulières, dont quelques unes sont référencées sur la Figure 2.2. On retiendra parmi elles l'éprouvette de cisaillement pur ou PS (pour « Pure Shear » en anglais) qui nous intéresse tout particulièrement dans cette étude. Cette dernière est une fine bande

d'élastomère de hauteur h et de largeur L telle que $L >> h$, à laquelle on impose un déplacement le long de ses bords longs de manière à l'étirer dans la direction de sa hauteur. Dans ce cas, dans les zones suffisamment éloignées des bords de l'éprouvette, on garantit un état de cisaillement pur (également nommé « tension planaire ») et le gradient de la transformation s'écrit :

$$F = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix}$$

Rivlin et Thomas (1953) ont alors montré que l'on pouvait calculer très simplement l'énergie de déchirement T pour une telle géométrie, par la démarche suivante. La Figure 2.3 représente deux états d'une éprouvette PS fissurée sur un côté : l'état initial (état A) où la fissure a une longueur donnée c et l'état final (état B) où la fissure s'est propagée d'une longueur dc (les éprouvettes étant considérées dans l'état non déformé). L'idée est alors de distinguer trois zones de l'éprouvette étirée : la zone 1, où la matière est relaxée du fait de la présence de la fissure, la zone 3 en cisaillement pur, et la zone 2 dont l'état de contraintes est fortement influencé par la fissure. L'énergie de déformation totale dans l'état A, U_A, est alors :

$$U_A = U_1 + U_2 + U_3 = 0 + U_2 + Wlhe \tag{2.6}$$

avec W la densité volumique d'énergie de déformation dans la zone 3 en état de cisaillement pur, h la hauteur et e l'épaisseur de l'éprouvette non déformée et l la longueur de la zone 3 (cf. Figure 2.3). De la même manière, après propagation de la fissure, les frontières des trois domaines ont été simplement translatées d'une distance dc et l'énergie de déformation est alors :

$$U_B = U_1 + U_2 + U_3 = 0 + U_2 + W(l - dc)he \tag{2.7}$$

Finalement, en reprenant l'expression du taux de restitution d'énergie formulée par Rivlin et Thomas, on obtient dans le cas précis de l'éprouvette PS :

$$T = -\frac{1}{e}\frac{\partial U}{\partial c}\bigg|_l = Wh \tag{2.8}$$

avec W la densité volumique d'énergie de déformation et h la hauteur de l'éprouvette non déformée. T s'exprime alors couramment en J/m^2. On notera que T dans ce cas ne dépend pas de la taille de la fissure.

Plus tard, dans les années 1960, l'intégrale J généralisant le concept de taux de restitution d'énergie au cas des matériaux élastiques non-linéaires fut introduite par Rice (1968). Il a montré que la variation d'énergie élastique stockée était égale à la valeur d'une intégrale calculée sur un contour englobant la pointe de fissure, la valeur de celle-ci étant par ailleurs indépendante du contour choisi. Cette caractéristique permet donc de choisir le contour d'intégration suffisamment loin de la fissure pour éviter d'estimer le champ de contrainte au voisinage de la pointe de l'entaille. L'expression de cette intégrale est :

$$J = \int_\Gamma W dy - \vec{T}\frac{\partial \vec{u}}{\partial x} ds \tag{2.9}$$

où $\vec{T} = \overline{\overline{T}}\vec{n}$ est le vecteur contrainte en un point du contour Γ, de normale $\vec{n}$ orientée vers l'extérieur, $\vec{u}$ le vecteur déplacement au même point et W la densité d'énergie de

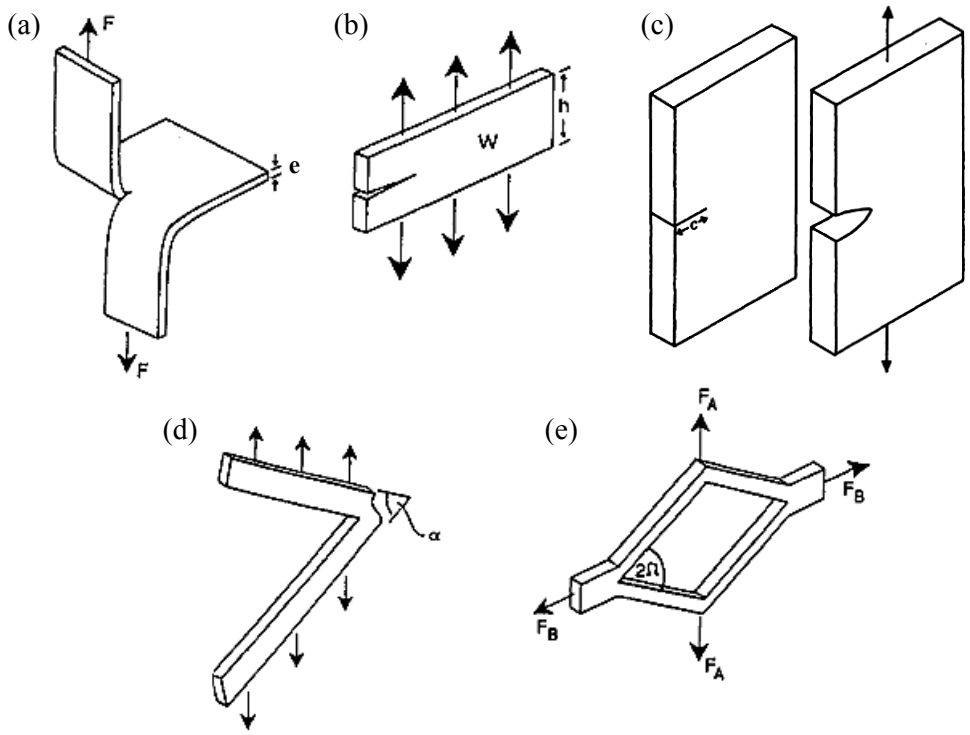


FIGURE 2.2 – Différentes géométries d'éprouvettes utilisées pour les essais de fracture dans les élastomères, d'après Lake (1995) : (a) Eprouvette « Pantalon » ou « Trousers » en anglais, (b) Eprouvette « Pure Shear », (c) Eprouvette « Lanière », (d) Eprouvette « Angled », (e) Eprouvette « Split ».

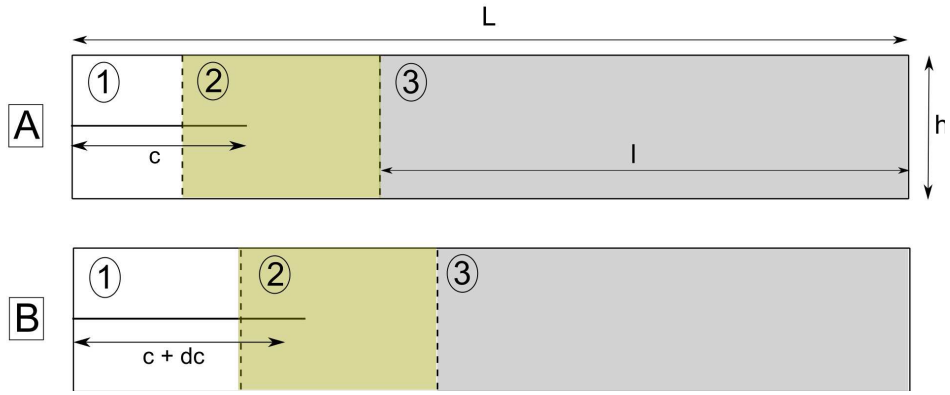


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la démarche de Rivlin et Thomas (1953).

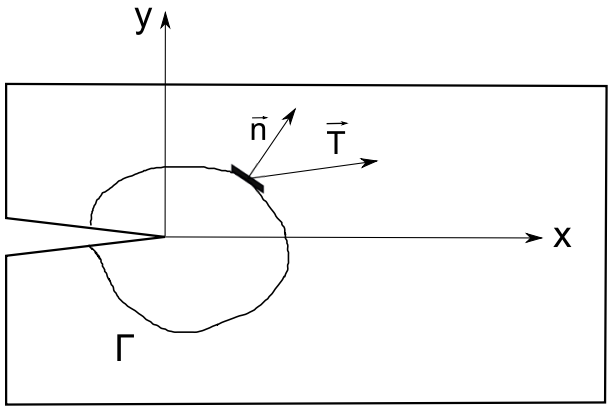


FIGURE 2.4 – Définition de l'intégrale J autour de la pointe de fissure.

déformation. L'axe $\vec{x}$ est dans le prolongement de l'entaille et est orthogonal à l'axe $\vec{y}$, ds désigne l'absisse curviligne, comme le montre la Figure 2.4. J représente alors la libération d'énergie correspondant à une avancée infinitésimale de la fissure, et est égale au taux de restitution d'énergie. Rice (1968) montre notamment que la relation 2.9 permet de retrouver l'expression du taux de restitution d'énergie dans le cas d'un éprouvette PS (cf. relation 2.8).

Ainsi, le concept de taux de restitution d'énergie, mesurant l'énergie dissipée par unité de surface de la fissure (et non l'énergie due à la création d'une nouvelle surface comme avancé initialement par Griffith (1921)), est une notion macroscopique qui intègre, sans y faire référence explicitement, beaucoup de phénomènes irréversibles qui ont lieu à plus petite échelle en pointe de fissure, et qui ne nécessitent pas d'être modélisés à l'échelle de l'ingénieur. Nous tenons à bien mettre en avant dès à présent ce paramètre énergétique, que nous choisissons de noter dorénavant G, compte tenu de l'importance qu'il aura par la suite dans ce mémoire.

2.2 Propagation de fissure par fatigue dans les élastomères

2.2.1 Caractérisation de la vitesse de fissuration dans les élastomères

Ce concept de taux de restitution d'énergie, initialement dédié à l'étude d'échantillon fissuré de caoutchouc sous chargement statique, a rapidement été étendu au domaine de l'étude de la croissance de fissures sous chargement cyclique de fatigue. Dans ce cas, la valeur maximale de G pendant le cycle (en haut du cycle, G_{max}), assimilée à G, détermine la vitesse de propagation de la fissure. Il est alors d'usage de représenter la relation $dc/dn = f(G)$, avec dc/dn la vitesse de propagation de la fissure en mm/cycle (c est la taille de la fissure et n le nombre de cycles), sur un graphe log-log comme le rapporte la Figure 2.5. Dans leur article, Lake et Lindley (1965) identifient ainsi différents domaines d'évolution de la vitesse de propagation en fonction du taux de restitution d'énergie. Tout d'abord, pour les valeurs de G inférieures à une certaine valeur G_0, la progression de la fissure est très faible avec une vitesse de propagation quasiment constante. Cette progression est en général liée à une attaque environnementale (par l'ozone notamment), et dc/dn est alors indépendant du chargement mécanique (Lake et Lindley, 1965). Cette valeur seuil G_0 est, dans le cas du caoutchouc naturel, située aux alentours de 50 J/m^2 (Lake, 1995). Passé ce

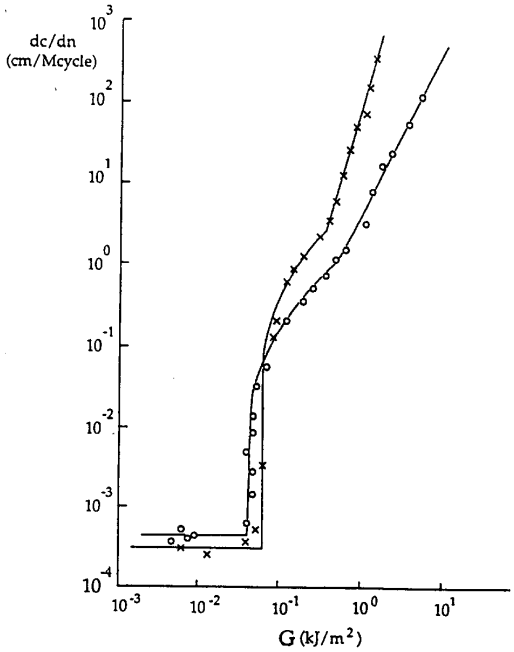


FIGURE 2.5 – Mesures de vitesses de propagation de fissure dc/dn en fonction du taux de restitution d'énergie maximal G_{max} : (o) NR non chargé, (x) SBR non chargé, d'après Lake (1995).

seuil, il vient ensuite un régime de transition sur une faible plage de G, puis un domaine où la relation entre la vitesse de propagation et le taux de restitution d'énergie suit une loi puissance, donnée par la relation (2.10) équivalente à une loi de Paris, où C et β sont des constantes : c'est exclusivement dans ce domaine que nous travaillons durant ce projet ($G > 1000$ J/m^2).

$$\frac{dc}{dn} = CG^{\beta} \tag{2.10}$$

Enfin, lorsque l'on atteint une certaine valeur critique, $G_{critique}$, la fissure se propage de manière catastrophique provoquant la rupture de l'échantillon en quelques cycles.

2.2.2 Comportement particulier du caoutchouc naturel

De nombreuses études, depuis les travaux novateurs de Lake et Lindley (1965), se sont intéressées à la propagation des fissures de fatigue dans le caoutchouc naturel. Elles ont pour la plupart, sinon toutes, rapporté une résistance à l'avancée de la fissure particulièrement prononcée dans le cas du caoutchouc naturel en comparaison aux élastomères synthétiques (Neogi *et al.*, 1992; Kaang *et al.*, 2006; Papadopoulos *et al.*, 2008; Andreini *et al.*, 2013), ce qui avait déjà été remarqué par Lake et Lindley. La Figure 2.6 marque bien la différence de comportement en fissuration entre deux mélanges de NR et de SBR chargés au noir de carbone, différence que l'on remarquait également sur le régime en loi puissance de la Figure 2.5 commentée précédemment, sur les mêmes matériaux non chargés cette fois. Pour une valeur du taux de restitution d'énergie donnée, la fissure se propage beaucoup moins rapidement dans le cas du caoutchouc naturel, la différence très marquée étant de l'ordre d'une décade, et ceci étant d'autant plus vrai pour les fortes valeurs de taux de restitution d'énergie. De la même manière, si l'on se place cette fois à même vitesse

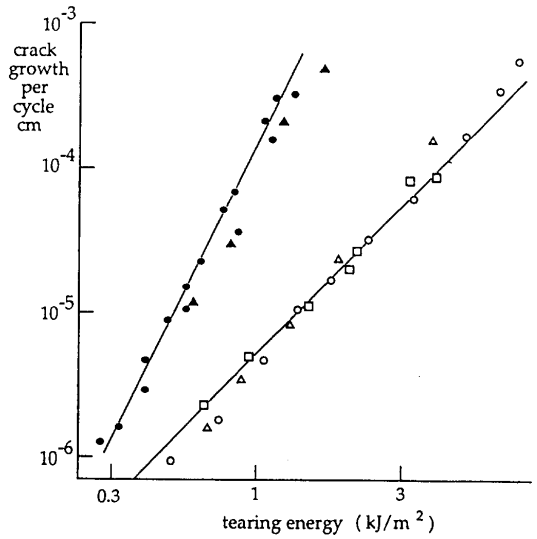


FIGURE 2.6 – Mesures des vitesses de propagation en fonction du taux de restitution d'énergie, d'après Lake (1995). Points noirs : SBR chargé au noir de carbone (50 pce), points blancs : NR chargé au noir de carbone (50 pce). Les différents symboles représentent les différentes géométries d'éprouvettes utilisées pour les mesures, confirmant l'indépendance de la relation $dc/dn = f(G)$ à la géométrie de l'éprouvette.

de propagation, la valeur de G est supérieure dans le cas du NR, autrement dit l'énergie nécessaire à l'obtention d'une telle vitesse d'avancée de fissure est plus importante, marquant ainsi la plus grande résistance à la fissuration. On remarque aussi que l'exposant β de la loi puissance (relation 2.10) est plus faible dans le cas du caoutchouc naturel, en comparant les pentes des deux séries de données. Le Tableau 2.1 reporte l'exposant β de la loi puissance pour quatre élastomères chargés différents suite à une étude de Young (1985), le NR se démarquant encore une fois par une pente bien plus faible que les autres types d'élastomères synthétiques. Cette constatation traduit le fait que le NR est d'autant plus résistant à la propagation de fissure que le taux de restitution d'énergie est important. On notera néanmoins, en prenant pour témoin la Figure 2.5, que cette supériorité du NR en termes de résistance à la propagation de fissure de fatigue n'est plus avérée dans le cas des très faibles valeurs de G.

Il est important de noter que les élastomères auxquels est comparé le NR dans le paragraphe précédent (SBR, BR, BIIR, CIIR) sont des matériaux qui ne présentent pas ou très peu d'aptitude à cristalliser sous tension. Ces constatations ont naturellement porté les auteurs de la littérature à voir un effet bénéfique de la cristallisation sous tension sur la résistance à la propagation de fissure. D'une manière générale, la présence de cristallites aurait tendance à durcir le matériau et à augmenter l'hystérèse, *i.e.* la dissipation d'énergie, avec un effet bénéfique sur la durée de vie des pièces. Par ailleurs, si l'on se place dans une approche en fissuration, la présence d'une zone de grandes déformations dans le voisinage de la pointe de fissure induirait la présence d'une zone cristallisée dans cette région, ralentissant alors l'avancée de la fissure, soit par simple effet d'obstacle des cristallites de par leur effet durcissant, soit par une dissipation d'énergie accrue en pointe de fissure (Mars et Fatemi, 2003, 2004) et serait également à l'origine de rotations de fissure (Saintier *et al.*, 2011). Malgré ces hypothèses, peu d'études expérimentales se sont inté-

Elastomère	β
Caoutchouc naturel (NR)	1,35
Polybutadiene (BR)	3,44
Bromo Butyl (BIIR)	3,31
Chloro Butyl (CIIR)	3,42

TABLE 2.1 – Infuence du type d'élastomère sur l'exposant β de la loi puissance, selon Young (1985).

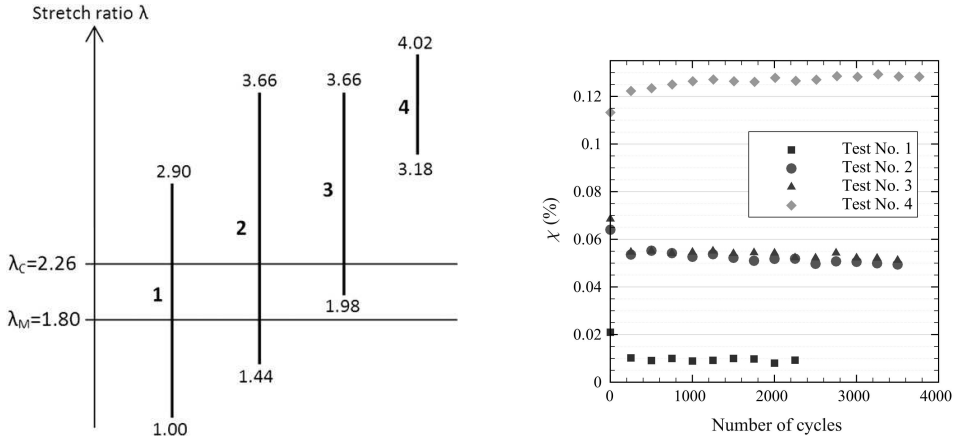
ressées à la cristallisation en fatigue. Nous référençons dans la partie suivante les travaux dont nous avons la connaissance, en séparant ceux qui s'intéressent à l'étude de l'évolution de la cristallinité au cours de la fatigue de ceux qui s'intéressent plus particulièrement à la SIC en pointe d'une fissure.

2.2.3 Cristallisation et fatigue

Cristallinité durant un essai de fatigue

Dans les années 1970, Kawai (1975) fut le premier à mesurer la cristallinité pendant un essai cyclique, malgré le temps de pause important nécessaire à l'acquisition des images de diffraction WAXD à cette époque, en élaborant un système stroboscopique permettant d'accumuler sur un nombre important de cycles la faible intensité du faisceau de rayons X lorsque l'éprouvette est étirée à même élongation. Il observa une augmentation de la cristallinité avec le nombre de cycles pour un essai cyclique effectué entre $\lambda_{min} = 3,5$ et $\lambda_{max} = 4,5$. Plus récemment, Rouvière *et al.* (2007) ont mesuré l'évolution de la SIC pendant un essai de fatigue pour différentes conditions de chargement en réalisant des tests interrompus, ce qui ne permet pas de séparer la cristallisation effectivement due à la fatigue de la cristallisation issue de l'extension statique imposée à l'éprouvette pendant la mesure (temps de pose de 45 minutes dans le cas de cette étude). Beurrot-Borgarino *et al.* (2013) ont surmonté cette difficulté en utilisant un rayonnement synchrotron de manière à réduire le temps d'exposition à 1 s, ce qui est plus satisfaisant dans le cas de l'étude d'un phénomène temporellement dépendant tel que la SIC. Ces auteurs montrent alors une évolution de l'index de cristallinité qui diffère selon le cas de chargement, comme l'illustre la Figure 2.7. Lorsque le minimum du cycle de fatigue se situe en dessous de l'élongation de fusion des cristallites (λ_M ici, cf. Figure 2.7a), la cristallinité a tendance à diminuer avec le nombre de cycles (cf. Figure 2.7b). Les auteurs expliquent cet effet par la baisse simultanée de l'élongation réelle vue par l'éprouvette du fait du « fluage cyclique » inévitable de cette dernière pendant l'essai. En revanche, lorsque l'élongation minimale du cycle reste au dessus de λ_M (test 4 sur la Figure 2.7, les auteurs expliquant que, du fait du fluage de l'éprouvette, le cycle du test 3 passe finalement en dessous de λ_M), la cristallinité augmente lors de la fatigue, confirmant les résultats de Kawai (1975) obtenus lors d'un essai de cyclage entre $\lambda = 3,5$ et $\lambda = 4,5$. Ceci est alors interprété par Beurrot-Borgarino et ses collaborateurs par un phénomène d'accumulation des cristallites qui ne fondent pas complètement en bas du cycle de chargement. Très récemment, par l'intermédiaire d'un détecteur ultra rapide (temps de lecture d'environ 3 ms), Bruning *et al.* (2012) ont pu suivre l'évolution de la cristallinité pendant plusieurs cycles de fatigue sur un caoutchouc naturel chargé, rapportant d'une part une cristallinité plus importante pour un essai cyclique entre $\lambda_{min} = 3,9$ et $\lambda_{max} = 4,65$ que pour un essai cyclique relaxant (*i.e* $\lambda_{min} = 1$) et constatant d'autre part la baisse de la cristallinité lors d'une mesure dynamique (pendant l'essai de

fatigue) par rapport à une mesure quasi-statique. Ce dernier point est à rapprocher de la cinétique de cristallisation abordée dans le chapitre précédent.



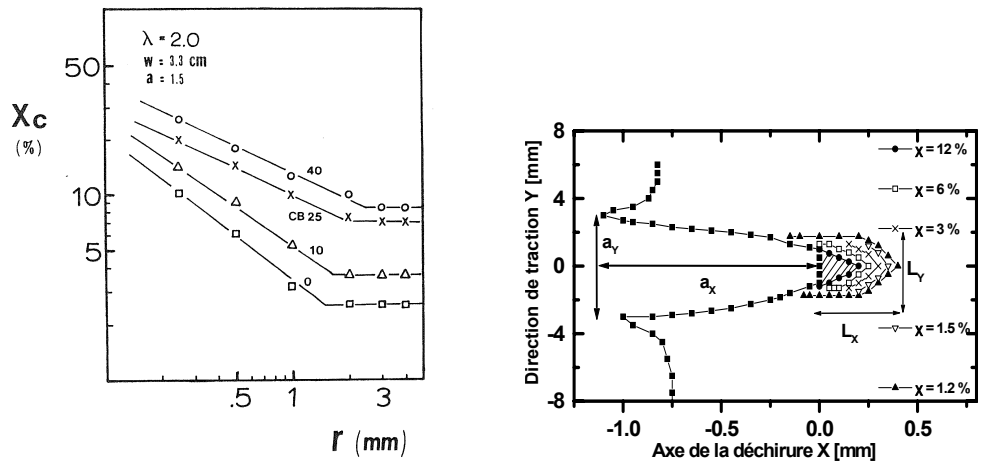
(a) (b)

FIGURE 2.7 – Evolution de la cristallinité durant un test de fatigue d'une éprouvette de NR chargé à 50 pce de noir de carbone : (a) Elongations maximales et minimales des quatre essais de fatigue, (b) Evolution de la cristallinité pour les quatre essais de fatigue, d'après Beurrot-Borgarino *et al.* (2013).

Cristallinité en pointe de fissure

Les grandes déformations présentes en pointe de fissure permettent la cristallisation sous tension de la matière située au voisinage de la pointe de fissure. Lee et Donovan (1987) furent les premiers à effectuer des mesures de cristallinité dans cette région par l'intermédiaire de la diffraction des rayons X, pour un caoutchouc naturel chargé au noir de carbone. Ils ont évalué la cristallinité le long de l'axe de la fissure, pour différentes extensions globales de l'éprouvette et pour différents taux de charge. La Figure 2.8a, tirée de leurs travaux, présente l'évolution de l'index de cristallinité en fonction de la distance à la pointe de fissure pour une extension globale de l'éprouvette $\lambda = 2$, et permet de constater que la taille de la zone cristallisée ainsi que l'indice de cristallinité pour une même distance à la pointe de fissure augmentent avec le taux de charge. La taille de la zone cristallisée, matérialisée par le changement de pente des courbes, est de l'ordre de 2,5 mm pour le caoutchouc le plus chargé contre environ 1 mm pour le caoutchouc non chargé. Ils ont aussi constaté une évolution significative de la taille de la zone cristallisée avec l'élongation globale appliquée à l'éprouvette et avec le taux de restitution d'énergie correspondant. Plus récemment, Trabelsi *et al.* (2002) ont réussi à cartographier la pointe de fissure d'un caoutchouc naturel non chargé et à tracer les courbes d'iso-cristallinité correspondantes (cf. Figure 2.8b). La taille de la zone cristallisée mesurée est inférieure à celle rapportée par Lee et Donovan (de l'ordre du demi-millimètre pour les extensions les plus importantes, *i.e.* $\lambda = 2,69$). La comparaison de ces valeurs de cristallinité avec des courbes de calibration reliant l'élongation au taux de cristallisation leur ont par ailleurs permis de tracer des courbes d'iso-extension en pointe de fissure. On notera que les éprouvettes utilisées par Lee et Donovan, et Trabelsi *et al.* sont des éprouvettes lanières (cf. Figure 2.2) dans lesquelles a été introduite une entaille. Enfin, tout récemment, Yan *et al.* (2013) ont également mesuré la cristallinité dans l'axe de la pointe de fissure de leurs éprouvettes de caoutchouc naturel renforcées au graphène, afin d'expliquer leur comportement en fissu-

ration. Ils ont notamment interprété l'amélioration de la résistance à la propagation de fissure avec l'ajout de graphène par l'augmentation de la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure. On soulignera le fait que ces trois études - les seules qui rapportent à notre connaissance des mesures de cristallinité en pointe de fissure dans le caoutchouc naturel - ont été réalisées sous chargement statique.



(a) (b)

FIGURE 2.8 – Cristallinité en pointe de fissure : (a) Evolution de l'index de cristallinité dans l'axe de la fissure en fonction de la distance à la pointe de fissure pour différents taux de noir de carbone, d'après Lee et Donovan (1987), (b) courbes d'iso-cristallinité en pointe de fissure pour un NR non chargé, pour une extension globale $\lambda = 2,1$, d'après Trabelsi *et al.* (2002).

Si l'impact de la cristallisation sur la résistance à la propagation de fissures de fatigue du caoutchouc naturel est probable mais encore hypothétique dans la littérature, il est en revanche bien démontré que d'autres paramètres, que nous rappelons dans la partie suivante, agissent de façon notable sur ce comportement.

2.3 Facteurs qui influencent la propagation de fissure dans le caoutchouc naturel

2.3.1 Influence de la température et d'un vieillissement thermique

La Figure 2.9 présente l'influence de la température sur le comportement en fissuration du NR. On notera qu'une élévation de la température d'essai produit un effet néfaste sur la résistance à la propagation de fissure en augmentant nettement, pour un G donné, la vitesse de propagation correspondante. En revanche il semble, toujours d'après les résultats de Young (1986) reportés sur la Figure 2.9, que la température n'a que très peu d'effet sur la pente des courbes. Le changement brusque de pente pour les valeurs élevées du taux de restitution d'énergie est expliqué selon l'auteur par l'entrée dans le domaine de propagation catastrophique.

Une autre influence de la température est reportée dans la littérature, mais après un vieillissement thermique, autrement dit après avoir maintenu plusieurs jours une éprouvette à une certaine température avant de tester sa fissuration à température ambiante. Il

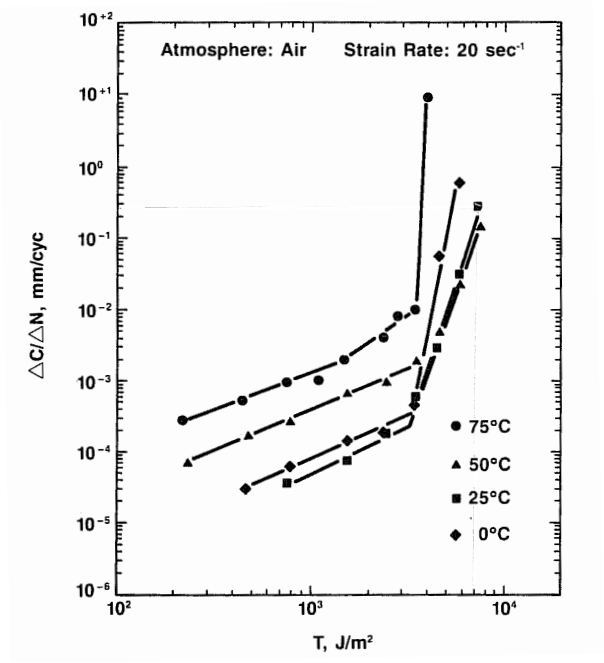


FIGURE 2.9 – Influence de la température sur la vitesse de propagation de fissure de fatigue d'un mélange NR chargé à 50 pce de noir de carbone, d'après Young (1986).

faut cependant différencier le vieillissement sous atmosphère inerte (milieu azoté en général) du vieillissement sous air. Dans le second cas, les effets de l'oxydation s'ajoutent aux effets que peut produire un vieillissement thermique (vieillissement « thermo-oxydant »). La Figure 2.10 tirée des travaux de Kim et Lee (1994), représente le comportement en fissuration d'un NR chargé au noir de carbone avant et après vieillissement de 72 heures à 100°C sous air et sous azote. Le mélange vieilli sous air, de par les phénomènes d'oxydation, présente une vitesse de propagation plus rapide de plus d'une décade, effet également confirmé par l'étude de Soma *et al.* (2010) dans des proportions moindres. Le vieillissement sous azote en revanche détériore moins les propriétés de résistance en fissuration, mais accélère tout de même l'avancée de la fissure. Le lecteur intéressé par les effets de l'oxygène et de l'ozone sur la vitesse de propagation de fissure dans le NR pourra se reporter à l'article de revue de Mars et Fatemi (2004) et aux références qui y sont mentionnées.

2.3.2 Influence du noir de carbone

Comme le montre la Figure 2.11, l'addition de noir de carbone améliore la résistance à la fissuration du NR, de par l'augmentation de la rigidité et de la dissipation d'énergie (hystérèse) déjà évoquée précédemment, mais aussi du fait de l'introduction d'inhomogénéités pouvant générer une rotation de fissure ralentissant ainsi sa propagation. La nature et les caractéristiques du noir de carbone sont également des paramètres qui entrent en jeu, notamment la surface spécifique, une charge fine ayant tendance à être plus efficace qu'une charge grossière (Nie *et al.*, 2010). D'une manière générale, l'effet bénéfique de l'addition de noir de carbone est constatée sur la plupart des élastomères (Medalia, 1978).

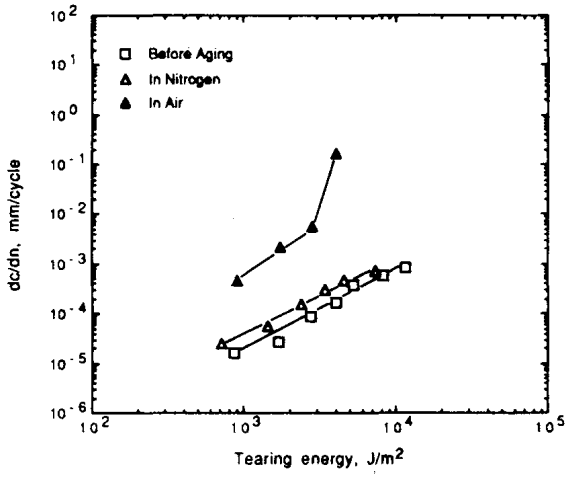


FIGURE 2.10 – Influence du vieillissement sur la propagation de fissure d'un NR chargé à 40 pce de noir de carbone. (□) Eprouvette vierge, (△) éprouvette vieillie 72h à 100°C sous azote, (▲) éprouvette vieillie 72h à 100°C sous air, d'après Kim et Lee (1994).

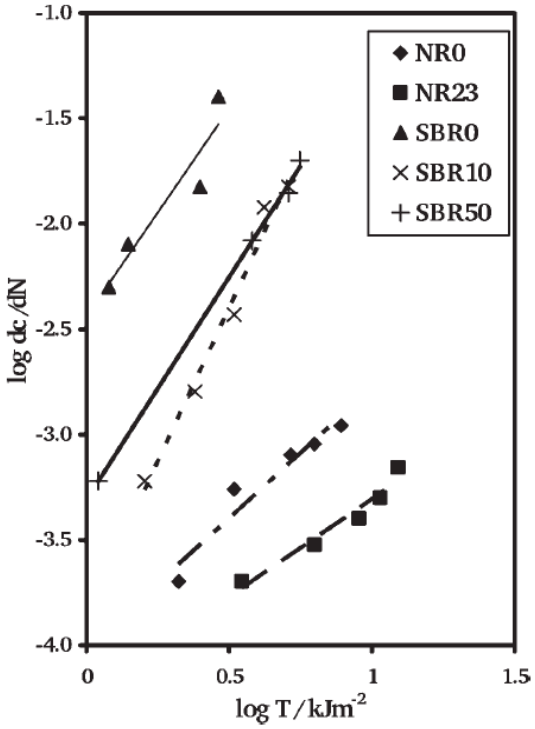


FIGURE 2.11 – Influence du taux de charge sur la vitesse de propagation dans le cas d'un SBR et d'un NR, d'après Papadopoulos *et al.* (2008). Le nom du type d'élastomère précède le taux de noir de carbone en pce dans la légende.

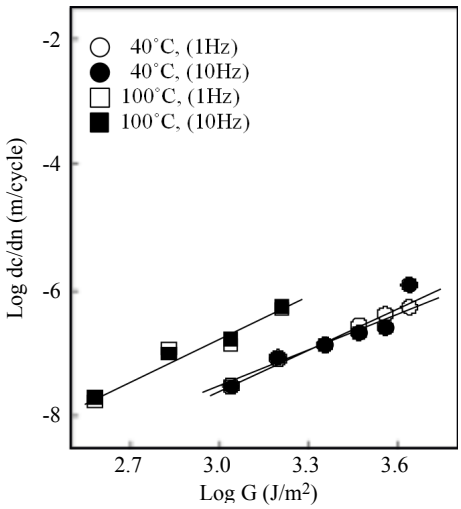
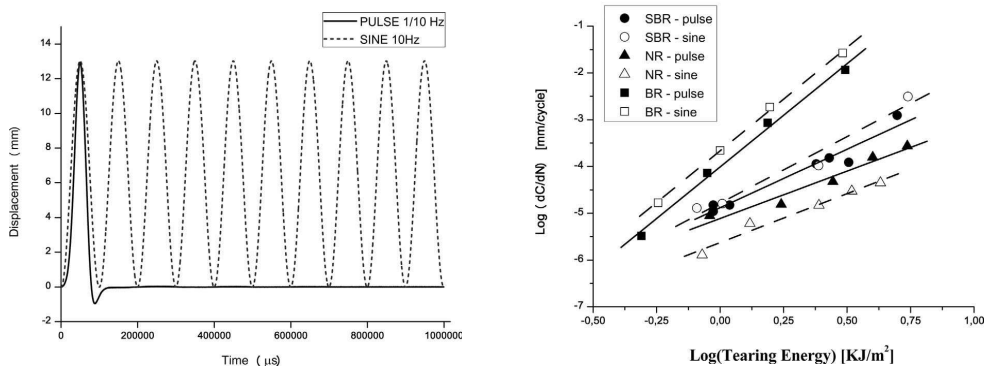


FIGURE 2.12 – Influence de la fréquence de l'essai sur la vitesse de propagation d'un caoutchouc naturel chargé au noir de carbone (50 pce), pour deux températures différentes, d'après Kaang *et al.* (2006).

2.3.3 Influence de la fréquence et du type de signal

Les rares études de la littérature qui s'intéressent à l'effet de la fréquence ou de la vitesse de déformation sur le comportement en fissuration du caoutchouc naturel ne rapportent pas à notre connaissance d'effet notable sur la vitesse de propagation. A titre d'exemple, les courbes de la Figure 2.12, tirée des travaux de Kaang *et al.* (2006) présentant les résultats de fissuration d'un NR chargé au noir de carbone pour deux fréquences d'essai (1 Hz et 10 Hz), semblent se superposer parfaitement. On notera par ailleurs sur cette figure l'influence néfaste déjà abordée d'une élévation de température. Young (1986) a également évalué l'influence de la vitesse de déformation, en comparant les résultats obtenus sur un autre caoutchouc naturel chargé pour des vitesses de déformation de 1 s^{-1} et 20 s^{-1}, et n'a pas constaté de différences sur une large plage de G, hormis pour les plus fortes valeurs du taux de restitution d'énergie où la vitesse de déformation de 20 s^{-1} a tendance à augmenter significativement la vitesse de propagation. Il faut noter par ailleurs que pour l'étude de Kaang *et al.* (2006) comme pour les travaux de Young, ces résultats sont obtenus sous des températures d'essais supérieures à l'ambiante (40°C pour Kaang et 75°C pour Young).

La forme du signal peut, semble-t-il, également jouer un rôle sur la résistance à la fissuration. Andreini *et al.* (2013) ont comparé un signal sinusoïdal de fréquence 10 Hz avec un signal impulsionnel de même vitesse de déformation et donc de fréquence globale égale à 1 Hz, comme le représente la Figure 2.13a, et a constaté une augmentation de la vitesse de propagation de la fissure dans le cas du signal impusionnel pour un caoutchouc naturel chargé à 50 pce de noir de carbone (les résultats sont reportés sur la Figure 2.13b). Les auteurs expliquent ce phénomène par la période de repos à déformation nulle dans le cas du signal impusionnel, qui permettrait aux macromolécules de retrouver leur orientation initiale avant déformation avec pour conséquence une baisse de la résistance à la fissuration. Harbour *et al.* (2007a) ont également constaté ce phénomène de détérioration de la résistance à la fissuration dans le cas d'un signal avec un temps de repos à élongation constante.



(a) (b)

FIGURE 2.13 – Influence du type de signal sur la vitesse de propagation : (a) Signal sinusoïdal et signal impulsionnel, (b) Influence du type de signal sur la vitesse de propagation dans le cas de trois types d'élastomères chargés à 50 pce de noir de carbone (NR, BR et SBR), d'après Andreini *et al.* (2013).

2.3.4 Influence de conditions de chargement non relaxantes

La vitesse de fissuration dc/dn dans le cas du caoutchouc naturel dépend non seulement du taux de restitution maximal G_{max} atteint durant le cycle, mais également de la valeur minimale de G en bas du cycle, G_{min}. Même si les vitesses de propagation mesurées sont tracées en fonction de $\Delta G = G_{max} - G_{min}$, on observe tout de même une forte dépendance à G_{min} (Mars et Fatemi, 2003). Pour prendre en compte cette dépendance, on introduit souvent dans la littérature la notion de rapport de chargement (ou « R-ratio » en anglais), défini pour des chargements cycliques comme illustré sur la Figure 2.14, pour lequel on identifie deux valeurs extrêmes du cycle, P_{max} et P_{min}. P est un paramètre du chargement, comme l'élongation, la contrainte, le taux de restitution d'énergie... Le rapport de chargement est alors défini comme le rapport des valeurs extrêmes de ce paramètre :

$$R = \frac{P_{min}}{P_{max}} \tag{2.11}$$

Il est ainsi primordial de spécifier par rapport à quel paramètre il est défini. Les cas particuliers de $R = 1$, $R = 0$ et $R = -1$ correspondent respectivement à un chargement constant, un chargement relaxant avec décharge complète et un chargement alterné. De nombreux travaux de la littérature ont mentionné pour le caoutchouc naturel un ralentissement significatif de la propagation de fissure dans le cas d'un chargement non relaxant, *i.e.* pour $0 < R < 1$. Lindley (1973) a par exemple évalué l'influence d'un rapport $R_G = G_{min}/G_{max}$ positif sur la vitesse de propagation dans un caoutchouc naturel non chargé ; les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 2.15. On constate rapidement sur cette figure qu'un rapport $R_G > 0$ a tendance à ralentir significativement l'avancée de la fissure, et ce même pour des rapports qui ne sont que légèrement supérieurs à 0 (une chute de presque une décade pour $R = 0,035$ par rapport à $R = 0$). Il faut remarquer que l'auteur choisit ici de représenter en abscisse G_{max} mais il aurait tout aussi bien pu représenter $\Delta G = G_{max} - G_{min}$, ce qui en soit n'aurait pas fondamentalement changé les constatations précédemment évoquées. Legorju-Jago et Bathias (2002) ont publié des résultats similaires en comparant des rapports de charge $R = F_{min}/F_{max}$ sur un caoutchouc naturel renforcé au noir de carbone. Harbour *et al.* (2007b) ont également rapporté ce type de résultats en termes de $R_G = G_{min}/G_{max}$ sur un NR chargé et n'ont en revanche pas constaté le

même phénomène sur un mélange SBR chargé, où R n'a selon eux pas d'effet notable sur la résistance à la propagation de fissure, comme le montre la Figure 2.16 tirée de leurs travaux. Ceci conduit alors certains auteurs à penser que, encore une fois, la cristallisation sous tension joue un rôle dans ce ralentissement important de la vitesse de propagation lorsqu'un caoutchouc naturel est sollicité dans des conditions non relaxantes (Mars et Fatemi, 2003, 2004; Saintier *et al.*, 2011). La zone cristallisée en pointe de fissure lors de la traction ne disparaîtrait pas totalement en bas du cycle de fatigue quand le chargement n'est pas complètement relaxé, et induirait un renforcement significatif à l'origine des faibles vitesses de propagation mesurées, ainsi que des durées de vie importantes des pièces de caoutchouc naturel sollicitées à $R > 0$ également constatées dans la littérature, et que nous avons choisi de ne pas traiter dans cette revue bibliographique.

Remarque : cet effet de ralentissement de la fissure dans le cas des chargements non relaxants pour le caoutchouc naturel présente un intérêt industriel important dans la mesure où les pièces en caoutchouc peuvent parfois supporter un chargement statique en traction auquel est superposé un chargement cyclique, le chargement total revenant alors rarement à une valeur nulle.

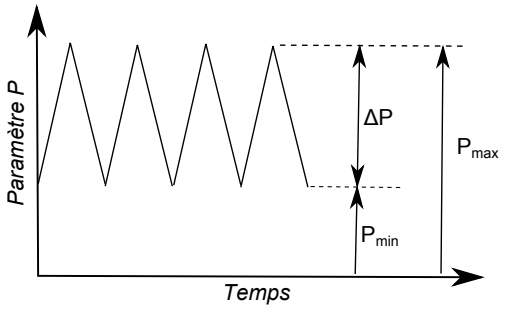


FIGURE 2.14 – Représentation schématique de la définition du rapport de chargement $R = P_{min}/P_{max}$.

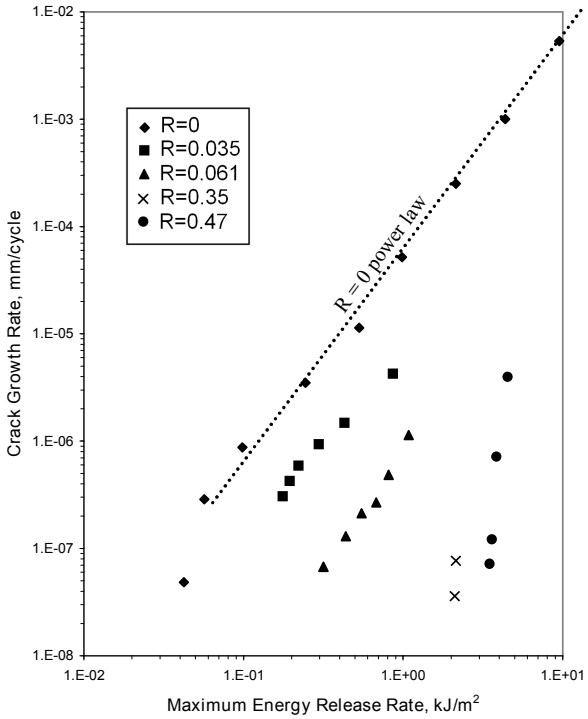
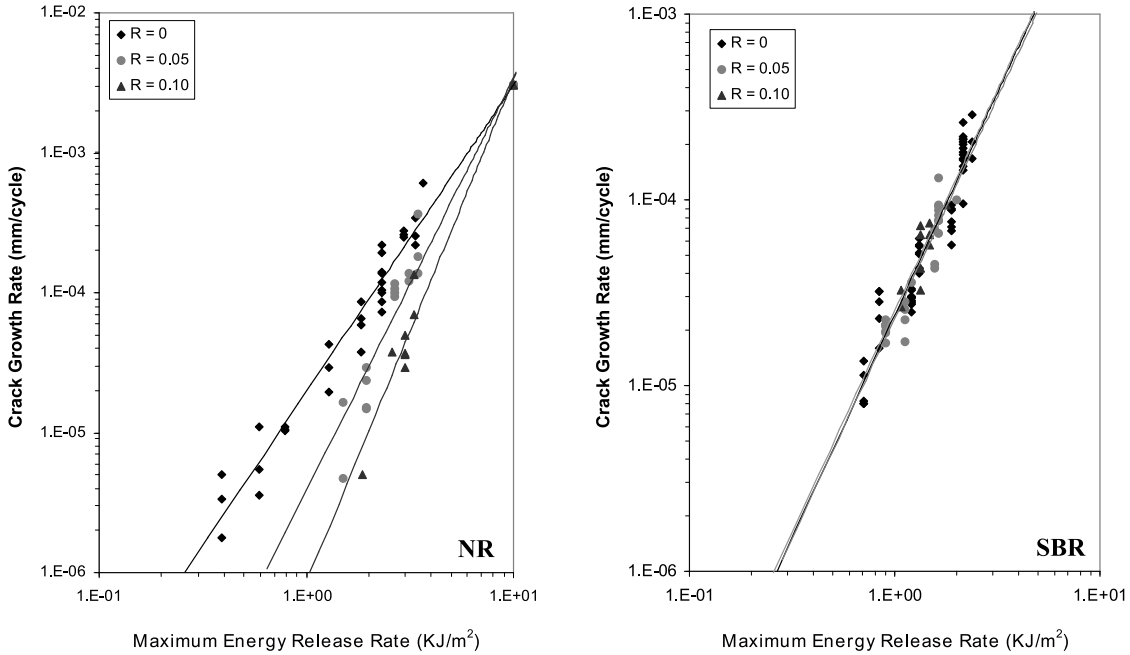


FIGURE 2.15 – Influence du rapport $R_G = G_{min}/G_{max}$ sur la vitesse de propagation de fissure d'un NR non chargé, d'après Mars et Fatemi (2003) rapportant les résultats expérimentaux de Lindley (1973).



(a) (b)

FIGURE 2.16 – Influence du rapport $R_G = G_{min}/G_{max}$ sur la propagation de fissure dans un NR chargé à 60 pce de noir de carbone (a) et dans un SBR chargé à 75 pce de noir de carbone (b), d'après Harbour *et al.* (2007b).

Conclusion

La cristallisation sous tension, qui apparaît notamment en pointe de fissure, est largement évoquée dans la littérature pour expliquer le comportement remarquable du caoutchouc naturel en fissuration par fatigue, notamment dans le cas d'un chargement cyclique non relaxant. La zone cristallisée en pointe de fissure, de par son caractère à la fois durcissant et dissipatif, s'opposerait en effet à la propagation de la fissure. Ceci étant dit, le peu d'études existantes sur le sujet permet difficilement d'étayer cette hypothèse. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de doctorat, qui a pour but d'analyser par diverses méthodes expérimentales la zone située en pointe de fissure, en gardant à l'esprit qu'en cette zone a lieu le phénomène de cristallisation sous tension. Le chapitre suivant décrit en détails les matériaux de l'étude ainsi que l'ensemble des moyens et protocoles expérimentaux mis en œuvre pour mener à bien ce projet.

Chapitre 3

Matériaux de l'étude et techniques expérimentales

Le présent chapitre décrit les matériaux qui ont été utilisés dans cette étude ainsi que les techniques expérimentales mises en œuvre tout au long du projet. Nous décrirons notamment en détails le protocole expérimental qui a permis de mesurer des vitesses de propagation de fissure pour chacun de ces matériaux, mais aussi les deux méthodes expérimentales majeures de ce travail que sont la mise en place de deux expériences de fatigue *in situ*, l'une dans un microscope électronique à balayage et l'autre au sein de la « ligne de lumière » DiffAbs du synchrotron SOLEIL.

Sommaire

3.1 Matériaux de l'étude 52
3.2 Mise en place des essais de mesure de vitesses de propagation 53
3.2.1 Machine de fatigue et éprouvettes 54
3.2.2 Protocole expérimental 54
3.2.3 Différences avec le protocole interne à l'entreprise Michelin . . . 57
3.3 Mise en place d'un essai in situ au MEB 60
3.3.1 La microscopie électronique à balayage 61
3.3.2 Expérience de fatigue in situ 63
3.3.3 Mise en place d'essais ex situ 67
3.4 Mise en place d'un essai in situ au synchrotron SOLEIL . . . 68
3.4.1 Montage expérimental 68
3.4.2 Essais quasi-statiques uniaxiaux 71
3.4.3 Essais de fatigue et mesures en pointe de fissure 73
3.4.4 Méthode d'analyse des clichés WAXD 77

3.1 Matériaux de l'étude

Ce travail de doctorat se concentre presque exclusivement sur des mélanges de caoutchouc naturel, représentatifs des caoutchoucs utilisés dans les applications industrielles mais avec une formulation simplifiée, et qui se différencient seulement par la quantité de noir de carbone qui est incorporée lors de l'étape de mélangeage. Ceci doit permettre à terme de quantifier un effet du taux de charge sur le comportement du NR. Le taux de charge est ici défini comme souvent dans la littérature par le terme *pce* (part pour cent parts d'élastomère) ou *phr* en anglais, relatif au rapport en masse des constituants. A titre d'exemple, un mélange chargé à 50 pce de noir de carbone aura vu lors du mélangeage une incorporation de 50 grammes de noir de carbone pour 100 grammes de matrice élastomère. Ceci ne doit pas être confondu avec la fraction volumique de charge parfois employée (Mzabi, 2010), dont l'estimation se fait en considérant la contribution volumique de chaque ingrédient. Quatre mélanges de caoutchouc naturel sont donc chargés dans des proportions différentes (0, 30, 50 et 70 pce) avec du noir de carbone de type N347. Tous les autres constituants sont en revanche incorporés dans les mêmes proportions. La vulcanisation est réalisée avec 1,6 pce de soufre et 1,6 pce de CBS (n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide), qui agit en tant qu'accélérateur. Chaque mélange contient également de l'oxyde de zinc ZnO (activateur de la vulcanisation), de l'acide stéarique (qui permet de solubiliser le ZnO) et du 6PPD (paraphénylènediamine) utilisé comme antioxydant. Les proportions de ces constituants sont rappelées dans le Tableau 3.1. On notera qu'il n'a pas été choisi d'étudier ici l'influence du taux de réticulation, régi par la quantité de soufre incorporée (identique dans notre cas pour tous les mélanges).

	NR0	NR30	NR50	NR70	IR50
Ingrédients	Teneur (pce)				
NR	100	100	100	100	-
IR	-	-	-	-	100
Noir de carbone N347	0	30	50	70	50
Acide stéarique	2	2	2	2	2
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
6PPD	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Soufre	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6

TABLE 3.1 – Composition des différents mélanges de l'étude.

Par ailleurs, de manière à pouvoir comparer le comportement du NR à son homologue synthétique, nous avons également considéré un mélange de polyisoprène synthétique (IR) présentant un faible taux de chaînes polymériques en configuration *cis*-1,4 (autour de 89% selon les mesures effectuées au centre technique de Ladoux de l'entreprise Michelin). Ce faible taux a pour but avoué d'inhiber fortement le phénomène de cristallisation sous tension pour ainsi pouvoir évaluer l'influence de la SIC par comparaison directe du NR et de l'IR. Nous aurions pu choisir en lieu et place de l'IR un mélange de copolymère de styrène butadiène (SBR) connu pour ne pas cristalliser lorsqu'il est sous tension mais la structure macromoléculaire diffère beaucoup de celle du NR (avec notamment le cycle de styrène dans le monomère) ce qui pourrait induire des différences de comportement autres que celles imputées au phénomène de cristallisation. Le mélange IR est chargé à 50 pce de noir

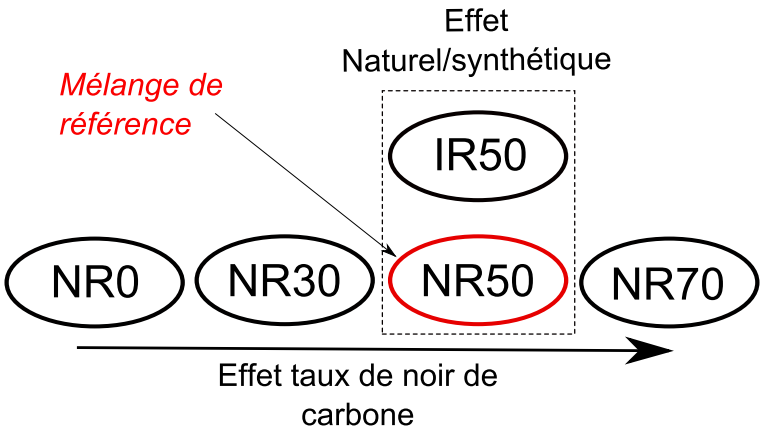


FIGURE 3.1 – Mélanges de l'étude.

de carbone N347 et doit donc permettre par comparaison au NR chargé dans les mêmes proportions, choisi comme mélange de référence, de discuter l'effet de la SIC. De manière très simple, la nomenclature des mélanges dans ce rapport se fera par l'abréviation de la nature de l'élastomère (NR pour le caoutchouc naturel et IR pour le caoutchouc polyisoprène synthétique) suivi du taux de charge en pce (cf. Tableau 3.1). La Figure 3.1 résume succinctement les choix évoqués précédemment. Les différentes démarches expérimentales mises en place que nous allons décrire dès à présent doivent ainsi permettre de souligner les différences de comportement de ces cinq mélanges, et de mettre en évidence à la fois un effet taux de charge, mais également un effet matrice d'élastomère (et indirectement étudier la contribution de la cristallisation sous tension).

Remarque : l'ensemble des éprouvettes utilisées durant ce projet ont été cuites et mises en forme au centre technique de Michelin, suivant une procédure particulière de température et de temps de cuisson, classiquement déterminée à partir des rhéogrammes relatifs à chaque mélange, et sur laquelle nous ne nous attarderons pas dans ce manuscrit.

3.2 Mise en place des essais de mesure de vitesses de propagation

Il est avant tout primordial d'évaluer la capacité de nos matériaux à résister à la propagation de fissure par fatigue, de manière à distinguer un éventuel effet de la charge et un effet de la matrice d'élastomère (NR50 *vs.* IR50). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, un certain nombre d'études se sont intéressées dans le passé aux mesures de vitesses de propagation de fissures par fatigue dans les élastomères, et notamment dans le caoutchouc naturel chargé (Young, 1985, 1986; Kaang *et al.*, 2006; Harbour *et al.*, 2007a; Papadopoulos *et al.*, 2008; Nie *et al.*, 2010) ou non chargé (Lake et Lindley, 1965; Gent *et al.*, 1965; Papadopoulos *et al.*, 2008). En s'intéressant à cette liste d'études, très certainement non exhaustive, on se rend compte rapidement qu'aucun consensus sur le protocole expérimental ne fait foi (différences notables sur la fréquence de sollicitation, le type d'éprouvette, le type de signal, la température d'essai, ou encore la plage de G sur laquelle sont évaluées les vitesses de propagation). En rajoutant le fait que la composition des mélanges étudiés diffère parfois sensiblement, toute tentative de comparaison des résultats devient dès lors très hasardeuse. Cette section va donc permettre de décrire en

détail le protocole expérimental qui a été adopté dans notre cas, ce dernier se rapprochant fortement de celui décrit dans l'article de Young (1986).

3.2.1 Machine de fatigue et éprouvettes

Les essais de fissuration ont été réalisés au centre technique de Michelin sur une machine de fatigue servo-hydraulique MTS. L'appareil est composé d'une partie supérieure mobile, directement reliée au vérin hydraulique, qui va permettre d'imposer un déplacement à l'échantillon (la course maximale du vérin étant de 60 mm, et la fréquence maximale de l'ordre de 80 Hz). La partie inférieure est fixe, et reliée à une cellule de force de 2000 N, suffisante pour tester l'ensemble des échantillons aux extensions souhaitées. Tous les essais ont été pilotés à déplacement imposé. Cette machine est intégrée dans un environnement de travail comprenant notamment une loupe binoculaire montée sur une platine mobile pour suivre optiquement la pointe de fissure pendant la propagation, ainsi qu'une enceinte hermétique permettant de solliciter l'éprouvette à température et atmosphère contrôlées. Un analyseur d'oxygène est utilisé dans le cas où l'essai est effectué sous atmosphère inerte azotée (dans le cas des essais effectués en température), pour contrôler précisément la teneur en oxygène résiduel et éviter l'oxydation de l'échantillon. La machine de fatigue et son environnement sont présentés sur la Figure 3.2.

Les mors ont été adaptés aux éprouvettes « Pure Shear » utilisées pour les essais. Cette géométrie, que nous avons déjà abordée précédemment, a l'avantage de permettre une estimation relativement simple du taux de restitution d'énergie (cf. partie 2.1.2). Les dimensions de ces éprouvettes sont présentées sur la Figure 3.3. Les « bourrelets » situés sur les bords de la bande de caoutchouc garantissent une meilleure prise et évitent le glissement dans les mors en acier.

3.2.2 Protocole expérimental

Le protocole qui est présenté ci-après diffère quelque peu du protocole mis en place originellement il y a un certain nombre d'années chez Michelin, de manière à ce qu'il puisse être répété à l'identique sur la machine de traction du laboratoire GeM avec laquelle sont réalisés les essais de fatigue in situ au synchrotron SOLEIL (cf. partie 3.4). Nous détaillons dans un premier temps ici chaque étape de ce protocole expérimental et les différences avec le protocole de l'entreprise seront ensuite commentées. Ce protocole est valable pour les essais à température ambiante (réalisés sous air) et pour des températures plus élevées (sous atmosphère azotée). Les spécificités d'un essai en température seront évoquées à chaque fois qu'il le sera nécessaire. La consigne de déplacement imposée à l'éprouvette est un signal sinusoïdal de fréquence 2 Hz.

Accommodation de l'éprouvette

L'éprouvette non fissurée est montée dans les mors après tarage de la cellule de force. Un retour à force nulle est ensuite classiquement effectué. Dans le cas d'un essai en température, l'essai est ensuite piloté en force avec une consigne à 0 N pour laisser le temps à l'éprouvette de monter en température et pour prendre en compte la dilatation pendant environ 15 minutes. Il s'ensuit une étape d'accommodation de 300 cycles et pour un déplacement maximal de 12 mm, correspondant à une élongation λ_{max} de 1,92. Ce premier essai cyclique permet d'éliminer l'effet Mullins que nous avons évoqué dans le chapitre 1 et de diminuer le fluage cyclique de l'éprouvette dû au caractère viscoélastique inhérent au

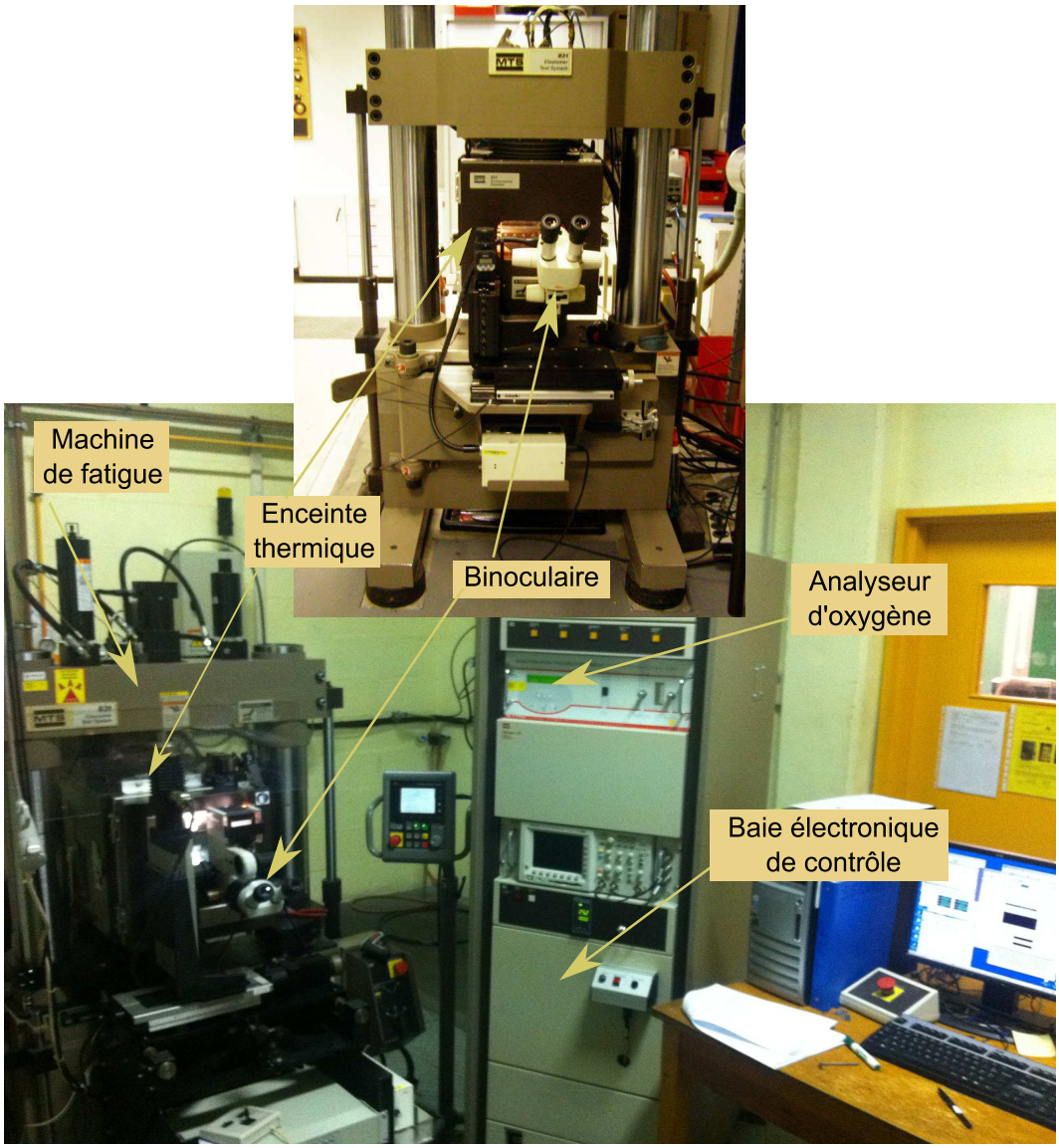


FIGURE 3.2 – Machine de fatigue MTS et son environnement. La photo supérieure présente la machine de fatigue vue de face.

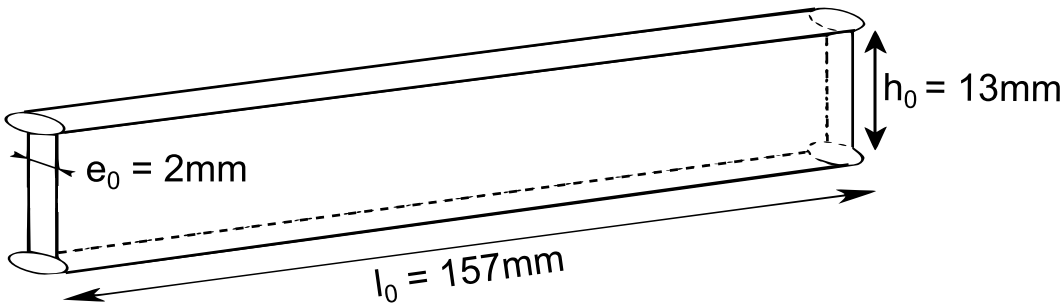
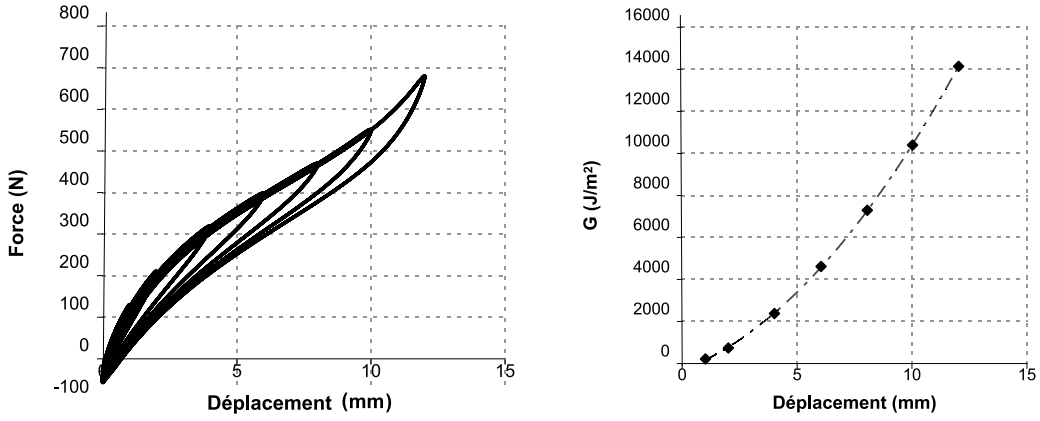


FIGURE 3.3 – Géométrie et dimensions de l'éprouvette PS utilisée.

caoutchouc. L'élongation maximale atteinte durant les cycles ($\lambda_{max} = 1,92$) est choisie de sorte à ce qu'elle ne soit pas dépassée durant l'essai de fissuration et de manière à ce que toutes les éprouvettes tolèrent une telle étape d'accommodation sans rompre, même lors d'essais en température. Enfin, après 10 minutes à force nulle, le déplacement est remis à zéro.

Caractérisation énergétique : détermination du taux de restitution d'énergie G

Vient ensuite l'étape de caractérisation énergétique de l'éprouvette. Elle consiste à cycler cette dernière pendant un certain nombre de cycles pour différentes élongations globales appliquées successivement dans l'ordre croissant, et à enregistrer simultanément les données de force-déplacement du cycle stabilisé (affranchi de l'effet Mullins), comme le montre la Figure 3.4a. L'intégration conventionnelle de la courbe de charge contrainte nominale-extension σ_n-λ, correspondant à l'aire sous la courbe, permet de déterminer la densité d'énergie de déformation W en J/m^3. Connaissant la hauteur h_0 non déformée de l'éprouvette, la formule démontrée par Rivlin et Thomas (2.8) évoquée dans le chapitre 2 permet alors de calculer la valeur de G pour chaque déplacement appliqué à l'éprouvette. On obtient finalement la courbe de caractérisation énergétique de l'éprouvette G en fonction du déplacement tracée à titre d'exemple sur la Figure 3.4b. Notons que la caractérisation est effectuée à la température à laquelle l'essai de fissuration sera mené.



(a) (b)

FIGURE 3.4 – Etape de caractérisation énergétique (matériau NR50, température ambiante) : (a) Cycle force-déplacement stabilisé pour différentes élongations globales appliquées, (b) Courbe de caractérisation énergétique G en fonction du déplacement correspondante. Les données sont interpolées par un polynôme de second degré.

Entaillage de l'éprouvette et émoussement

Une nouvelle éprouvette est mise en place dans les mors et subit la même étape d'accommodation que l'éprouvette ayant servi à la caractérisation énergétique. On impose ensuite un déplacement statique de 2 mm, de manière à pouvoir entailler l'éprouvette avec une lame de rasoir. Deux entailles d'une longueur de 2 cm sont effectuées à la lame de rasoir sur les bords de l'échantillon, tandis qu'une troisième de 3 cm de longueur est effectuée au centre. Quatre pointes de fissure sont donc créées manuellement. Dans un premier temps, il est nécessaire d'émousser ces quatre pointes de fissure en appliquant un certain

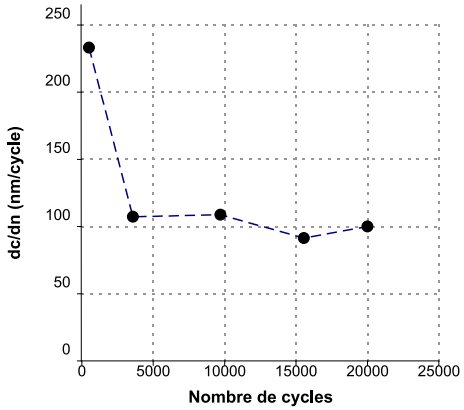


FIGURE 3.5 – Vitesse de propagation de fissure en fonction du nombre de cycles effectués lors de l'émoussement de la fissure (matériau : NR50).

nombre de cycles jusqu'à ce que la vitesse mesurée de la fissure se stabilise. Cette dernière, initialement très rapide, tend à se stabiliser à une valeur inférieure avec l'émoussement, comme rapporté par la Figure 3.5.

Mesures de vitesse de propagation de fissure

Une fois le régime de propagation quasi-stationnaire atteint, il est alors possible de mesurer une vitesse de propagation de fissure pour chaque déplacement cyclique imposé à l'éprouvette, auquel correspond une valeur de taux de restitution d'énergie G, en arrêtant l'essai à divers moments et en évaluant, par le biais de la loupe binoculaire montée sur une platine millimétrique, l'avancée des quatre entailles pendant le nombre de cycles considéré. L'essai de fatigue est arrêté plusieurs fois à même valeur de G pour pouvoir prendre en compte plusieurs points de mesure sur les quatre entailles et ainsi s'assurer de l'établissement du régime stationnaire. La valeur de la vitesse de propagation retenue dc/dn est alors la moyenne des différentes vitesses relevées pour les quatre fissures. Plusieurs élongations maximales sont ainsi imposées successivement, dans l'ordre croissant, et pour chacune d'elle une valeur de dc/dn est mesurée. Lorsque les fissures ont propagé de façon importante, de sorte que la distance entre deux pointes de fissure soit inférieure à 3 cm (ce qui engendre une interaction importante entre les fissures et affecte ainsi l'état de cisaillement pur recherché), l'échantillon est alors remplacé par un autre, qui subira de la même manière l'étape d'accommodation. Finalement, la vitesse de propagation dc/dn exprimée en nm/cycle est reportée sur un graphe à échelle logarithmique en fonction du G auquel la mesure a été effectuée. La Figure 3.6 présente à titre d'exemple des résultats issus d'un essai de fissuration sur une éprouvette de NR50. Une loi puissance permet alors classiquement d'interpoler les points de mesure, la pente de la droite en échelle logarithmique représentant l'exposant β de la loi puissance $dc/dn = CG^{\beta}$.

3.2.3 Différences avec le protocole interne à l'entreprise Michelin

De manière à adapter l'essai de fissuration à notre projet d'étude, plusieurs paramètres du protocole en vigueur depuis plusieurs années au sein de l'entreprise Michelin ont été modifiés. Le protocole expérimental utilisé au centre technique de l'entreprise doit en effet être intégralement transposable à la machine de fatigue du laboratoire GeM sur laquelle

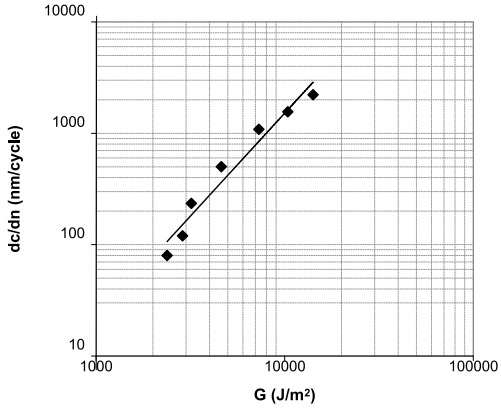


FIGURE 3.6 – Vitesse de propagation dc/dn en fonction de G (matériau : NR50). La droite représente l'interpolation par une loi puissance $dc/dn = CG^{\beta}$ (ici : $\beta = 1.85$).

sont effectués les essais *in situ* au synchrotron. Il nous semble important ici de préciser les différences entre ces deux protocoles, en expliquant notamment la raison des modifications, dans la mesure où, comme nous le verrons par la suite, la démarche expérimentale semble se répercuter sur les résultats de mesure de vitesse de propagation de fissure.

Type de signal

Le signal utilisé habituellement au centre technique de Michelin est un signal de type « Haversine tangent », qui peut s'apparenter à un signal sinusoïdal alterné dont seule la partie positive serait conservée, la partie négative étant remplacée par un temps de repos à déplacement nul, comme le montre la Figure 3.7a. Ce signal permet tout d'abord de simuler la déformation réelle vue par une partie du flanc du pneumatique lorsque le véhicule roule (le « pulse » correspond alors au moment du contact avec la route). Dans ce cas, le temps de repos devrait être allongé (de cinq à six fois la période du « pulse ») de manière à simuler encore plus efficacement le roulement, mais cela induit fatalement des essais beaucoup plus longs (Young, 1985). Parallèlement, le signal Haversine limite aussi l'auto-échauffement de l'éprouvette pour des fréquences de sollicitation élevées, en lui permettant d'évacuer par transfert thermique l'énergie lors du temps de repos. Il a été choisi pour nos essais de fissuration d'utiliser en lieu et place un signal sinusoïdal positif conventionnel (cf. Figure 3.7b) car largement utilisé par les études de fissuration de la littérature (Lake et Lindley, 1965; Lake, 1995; Legorju-Jago et Bathias, 2002; Papadopoulos *et al.*, 2008; Nie *et al.*, 2010) et de manière à simplifier le protocole expérimental des essais *in situ* sous rayonnement synchrotron que nous aborderons dans la suite de ce mémoire. On rappelle qu'il a été montré que le type de signal peut influencer la résistance à la fissuration dans le NR (cf. Figure 2.13).

Fréquence d'essai et vitesse de déformation

Les essais de fissuration internes à l'entreprise sont effectués à une vitesse de déformation constante d'une valeur de 10 s^{-1}. Dans ce cas précis, la fréquence d'essai varie lorsque la déformation maximale du cycle de fatigue varie. C'était notamment le parti pris de Young à la fin des années 1980 (Young, 1985, 1986, 1990). Une autre manière d'effectuer ces essais est de travailler à fréquence imposée constante. Dans ce cas, la vitesse de déformation évolue lorsque la déformation maximale varie. La plupart des études de la

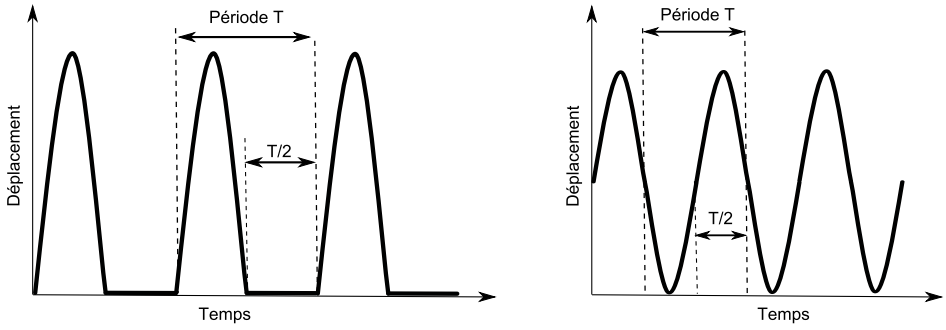


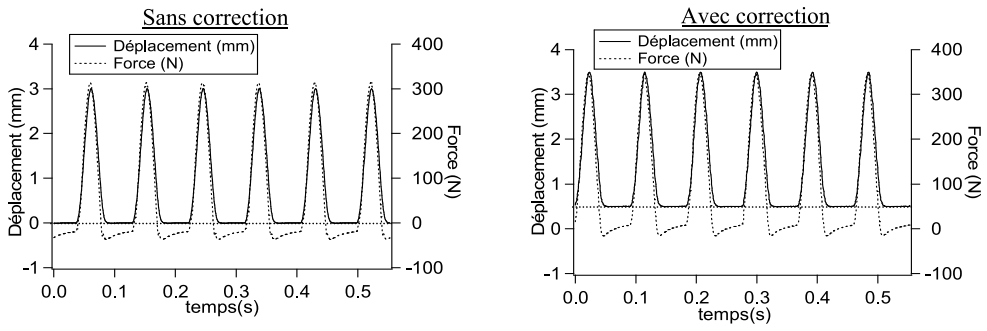
FIGURE 3.7 – Type de signal utilisé : (a) signal Haversine classiquement utilisé dans les études internes à l'entreprise, (b) signal sinusoïdal conventionnel utilisé dans ces travaux de thèse.

littérature s'intéressant à la propagation de fissure dans les élastomères mentionnent des essais réalisés à fréquence constante, et ce pour deux raisons principales. La première est que les machines de fatigue ne pouvaient généralement pas atteindre des fréquences assez élevées pour maintenir une vitesse de déformation constante pour les différentes extensions globales appliquées. Par ailleurs, une autre raison réside dans le fait que l'hypothèse d'un véhicule roulant à vitesse constante est souvent avancée, comme le souligne Young dans son article (Young, 1986). Nous avons choisi ici d'imposer une fréquence constante de 2 Hz essentiellement du fait de la première raison évoquée, dans la mesure où la fréquence maximale atteinte par la machine de fatigue du laboratoire GeM avant une dérive importante par rapport à la consigne d'entrée est assez faible (de l'ordre de 4 à 5 Hz). Cette fréquence maximale ne nous permet alors pas d'effectuer les essais pour la totalité de la plage d'extensions investiguée pour une vitesse de déformation raisonnable (*i.e.* pas trop lente). La valeur de 2 Hz est choisie pour correspondre à l'ordre de grandeur de la fréquence des essais de fatigue et de fissuration de la bibliographie.

Correction du passage en compression

Une dernière différence est également à noter entre les deux protocoles ; elle concerne la correction ou non du passage en compression lors de l'essai de fatigue. Malgré la phase d'accommodation de l'éprouvette évoquée précédemment, la relaxation cyclique de cette dernière, correspondant à une baisse progressive du signal de force, est toujours présente lors de l'essai. Ainsi, lorsque l'échantillon est sollicité à déplacement imposé comme c'est le cas ici, en bas du cycle de fatigue correspondant à un déplacement nul, le signal de force devient négatif, traduisant une compression de l'éprouvette plus ou moins significative selon le chargement ou le type de matériau (les matériaux les plus chargés présentant une relaxation cyclique plus importante). Le parti pris au centre technique de Michelin était alors d'augmenter manuellement pendant l'essai, la consigne en déplacement par l'intermédiaire d'un oscilloscope, de manière à ramener le signal de force à 0 N en bas des cycles de chargement, comme présenté sur la Figure 3.8. Dans la mesure où le pilotage de la machine utilisée lors du projet au synchrotron ne nous autorisait pas à corriger en temps réel la consigne de déplacement, il a été décidé d'autoriser lors des essais ce passage en compression.

Remarque : nous n'avons pas pris en compte dans cette étude le phénomène d'auto-



(a) (b)

FIGURE 3.8 – Correction pendant l'essai du passage en compression : (a) signaux de déplacement et de force non corrigés avec passage en compression, (b) signaux après correction et décalage de la consigne de déplacement, d'après Mzabi (2010).

échauffement de l'éprouvette lors de l'essai de fatigue. Nous supposons toutefois que celui-ci est limité dans le cas d'une fréquence de 2 Hz.

Ces travaux de thèse ont pour objectif de relier les résultats macroscopiques de mesure des vitesses de propagation de nos matériaux avec des observations de la pointe de fissure, zone où est supposée intervenir la cristallisation sous tension. Deux techniques expérimentales *in situ* ont alors été mises en place pour cette observation :

- La première consiste à observer le fond de fissure au microscope électronique à balayage durant un essai de fatigue, de manière à éventuellement distinguer des différences de faciès entre les matériaux.
- La seconde est une expérience sous rayonnement synchrotron, qui doit permettre de caractériser, par des mesures de diffraction aux grands angles, la zone cristallisée au voisinage de la pointe de fissure.

Nous revenons dès à présent sur ces deux méthodes expérimentales originales.

3.3 Mise en place d'un essai in situ au MEB

L'étude microscopique de la propagation de fissures de fatigue dans le caoutchouc naturel est à notre connaissance relativement peu documentée dans la littérature. Les études qui se sont intéressées à cette méthode expérimentale sont celles de Le Cam *et al.* (2004), Hainsworth (2007) et Beurrot *et al.* (2010) qui ont toutes rapporté une microstructure caractérisée par la présence de « ligaments ». Le Cam *et al.* (2004) ont notamment proposé un mécanisme de propagation de fissure dans le NR, par l'intermédiaire d'un procédé d'endommagement par le faisceau d'électrons incidents, en évoquant la formation puis la coalescence de cavités issues de la décohésion des oxydes de zinc et de la matrice d'élastomère. Les surfaces elliptiques lisses, séparées par des ligaments qui seraient cristallisés selon les auteurs, constitueraient des zones de propagation privilégiées. Les ligaments, au contraire, seraient un frein à l'avancée de la fissure. Beurrot *et al.* (2010) en observant les mécanismes en fatigue directement à l'intérieur de la chambre du MEB, ont proposé un autre mécanisme de propagation, évoquant également la formation de ligaments qu'induirait le phénomène de cristallisation sous tension en pointe de fissure. La comparaison avec

un mélange SBR non cristallisable ne présentant pas la même structure ligamentaire a d'ailleurs conforté l'idée d'une corrélation entre la présence de ligaments en fond de fissure et la SIC. C'est sur ces bases bibliographiques qu'est mise en œuvre la procédure expérimentale suivante, qui doit notamment permettre d'observer dans le MEB les mécanismes de propagation à chaud de nos mélanges, et ainsi valider les hypothèses de ligaments cristallisés selon Le Cam *et al.* (2004), ou induits par la cristallisation selon Beurrot *et al.* (2010), évoquées précédemment (la cristallisation sous tension étant sérieusement diminuée voire annihilée à haute température, comme nous l'avons rappelé dans le chapitre 1, la microstructure pourrait en subir les conséquences).

3.3.1 La microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie électronique à balayage étant largement utilisée aujourd'hui, nous ne détaillerons pas son principe. En revanche, il nous semble important de revenir sur un point particulier : les interactions électrons-matière.

Lorsqu'un faisceau électronique pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions élastiques et inélastiques, comme le montre la « poire » d'interactions classiquement schématisée sur la Figure 3.9. Ces interactions entre les électrons incidents et le matériau observé conduisent globalement aux émissions suivantes :

- Une émission électronique secondaire de faible énergie issue principalement de l'éjection d'électrons de valence arrachés aux atomes par ionisation. Du fait de cette faible énergie, même s'ils sont engendrés plus en profondeur dans l'échantillon, seuls les électrons secondaires (SE pour « secondary electrons » en anglais) émis très près de la surface (profondeur de l'ordre de la dizaine de nanomètres) ont assez d'énergie pour s'échapper et être détectés par le capteur. Ils proviennent donc d'une zone étroite située au point d'impact du faisceau primaire (cf. Figure 3.9), et sont de par le fait très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. Il en résulte des informations topographiques de grande résolution spatiale.

- Une émission électronique rétrodiffusée, constituée d'électrons primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs quasi-élastiques avec les noyaux atomiques, retrouvent la surface et ressortent du matériau, avec une énergie plus ou moins proche de l'énergie incidente du faisceau d'électrons. Cette énergie étant beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés (BSE pour « back-scattered electrons » en anglais) proviennent d'une plus grande profondeur dans l'échantillon (cf. Figure 3.9), ce qui diminue inévitablement la résolution spatiale. La quantité de ces électrons capturés par le détecteur (différent du détecteur d'électrons secondaires) dépend de la nature chimique des couches traversées et peu du relief. Les informations sur la topographie de l'échantillon sont donc moins importantes que pour une observation en électrons secondaires.

- Une émission de photons très énergétiques (rayons X), issus du freinage des électrons incidents dans le champ électrique du noyau d'une part (spectre continu) et de l'ionisation de chaque espèce d'atome par les électrons incidents (émission caractéristique). Ces émissions permettent d'avoir notamment des informations sur la nature chimique des constituants, ce sur quoi nous ne nous étendrons pas.

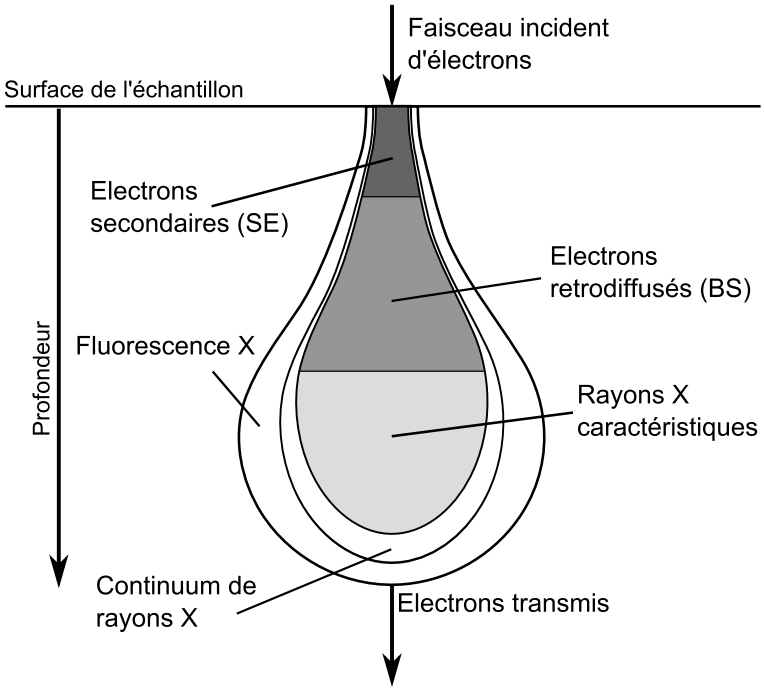


FIGURE 3.9 – Poire de diffusion. Schématisation des zones où ont lieu les différentes émissions de particules ou rayonnements suite à l'impact d'un faisceau électronique sur un matériau.

Si un échantillon est peu conducteur, comme cela est le cas avec certains de nos matériaux, les électrons primaires s'accumulent à la surface et ne sont pas évacués, ce qui provoque une surbrillance (on dit communément que l'échantillon « charge ») et gêne considérablement l'observation. Il est alors possible de métalliser l'éprouvette avec le dépôt d'une fine couche d'or ou de carbone conductrice en surface, mais cette technique n'est pas adaptée à une observation dynamique du fond de fissure comme cela est le cas dans notre étude. Une autre méthode réside dans le fait de fonctionner en vide partiel, *i.e.* avec une pression de quelques Pa à quelques milliers de Pa (contre 10^{-3} à 10^{-4} Pa en conditions de vide secondaire). Les électrons accumulés en surface de l'échantillon sont ainsi neutralisés par les charges positives de gaz engendrées par le faisceau incident. L'observation devient alors possible mais seulement par détection d'électrons rétrodiffusés, car le détecteur correspondant à ce type de particule reste utilisable en vide partiel, contrairement au détecteur d'électrons secondaires qui de par son fonctionnement est incompatible avec un MEB fonctionnant en vide partiel. Nous avons recours lors de cette étude à l'observation en vide partiel pour les mélanges les moins chargés (NR0 et NR30) qui ne sont pas assez chargés en noir, contrairement aux autres mélanges, pour atteindre le seuil de percolation qui permet une conduction et donc une évacuation du faisceau d'électrons. L'observation en électrons secondaires est ainsi impossible pour ces deux mélanges, d'où des clichés BSE moins précis en terme de topographie du faciès de la pointe de fissure. En observation BSE comme en observation SE, la tension d'accélération utilisée pour la prise des clichés est de 15 kV.

Le microscope que nous avons à notre disposition dans les locaux du laboratoire GeM est un MEB JEOL JSM 6360LV à filament de tungstène, caractérisé par une gamme de

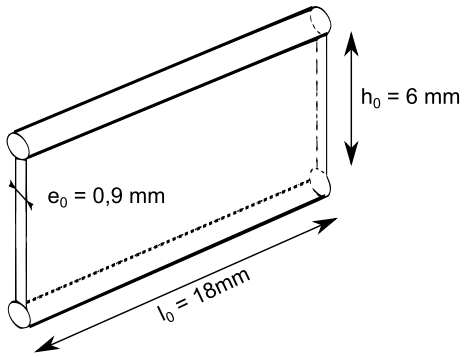


FIGURE 3.10 – Géométrie et dimensions des éprouvettes miniPS utilisées pour l'observation du fond de fissure dans le MEB.

grandissement allant de 8 X à 300000 X, et une gamme de tension d'accélération comprise entre 0,3 et 30 kV.

3.3.2 Expérience de fatigue in situ

Eprouvettes et machine de fatigue

Les éprouvettes utilisées sont référencées par l'entreprise Michelin en tant que « miniPS », dont la géométrie et les dimensions sont rappelées sur la Figure 3.10. Ce type d'éprouvette correspond en quelque sorte à l'homologue miniature de l'éprouvette PS présentée précédemment, et dont les petites dimensions permettent son installation dans l'appareil de fatigue *in situ* évoqué ci-après. On rappellera la présence des bourrelets en bordure facilitant le serrage de l'éprouvette.

Ces dernières sont montées sur une platine de traction-compression développée par Deben UK, utilisée précédemment lors des travaux de Beurrot-Borgarino (Beurrot *et al.*, 2010; Beurrot-Borgarino, 2012), à laquelle ont été adaptés des mors spécialement conçus pour accueillir leur géométrie particulière. La platine Deben, de taille suffisamment petite pour être montée à l'intérieur de la chambre du MEB, est présentée sur la Figure 3.11. Elle est pilotée par un ordinateur relié à la machine par un connecteur étanche (la chambre étant sous vide). Un système de double vis sans fin situé en dessous de l'échantillon permet de générer la sollicitation en déplaçant simultanément les deux mors, de manière à garder une zone d'observation immobile. La course relative maximale est de 20 mm tandis que la cellule de force est de 150 N. Il faut souligner cependant la faible vitesse relative maximale des mors de 20 mm/min qui constitue l'inconvénient majeur de ce montage expérimental, de par les faibles fréquences des essais de fatigue qui en découlent.

Notons enfin que deux systèmes de mors ont été conçus de manière à observer le fond de fissure de deux façons différentes. Le premier système positionne l'axe dans la longueur de l'éprouvette parallèlement à l'axe du faisceau incident, permettant d'observer le front de fissure, tandis que le second positionne l'échantillon perpendiculairement à ce même faisceau incident pour une observation du profil de fissure. On notera dans ce deuxième cas qu'un léger tilt de la platine permet d'observer tout de même une partie du fond de fissure. Ces deux configurations sont représentées schématiquement sur la Figure 3.12.

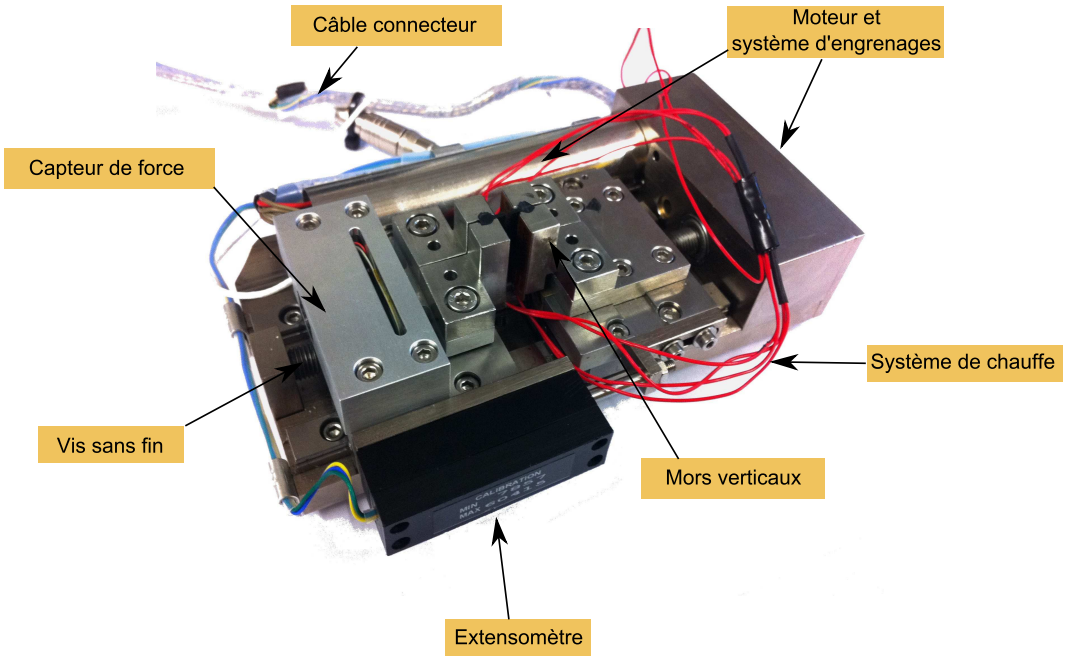


FIGURE 3.11 – Platine de traction-compression Deben utilisée pour les essais de fatigue *in situ* au MEB.

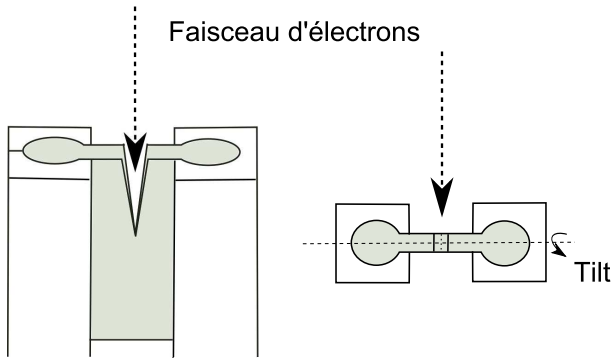


FIGURE 3.12 – Configurations des mors de la platine Deben. Configuration verticale (à gauche) et configuration horizontale (à droite).

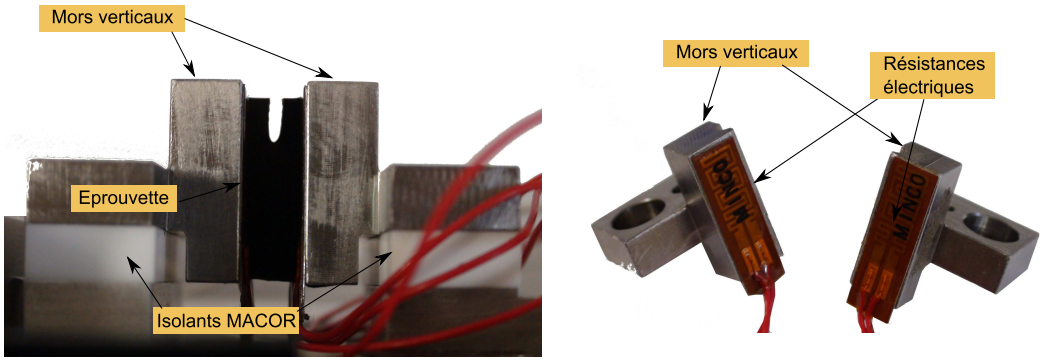


FIGURE 3.13 – Dispositif de chauffage en configuration verticale des mors. Mors montés sur la platine (à gauche) et mors seuls (à droite).

Adaptation d'un système de chauffage

L'objectif initial étant de concevoir un montage expérimental permettant de solliciter de façon cyclique à l'intérieur de la chambre du MEB une éprouvette de caoutchouc en température, il a fallu adapter à la platine Deben un système de chauffage. Dans la mesure où la chambre est sous vide, le chauffage par convection est inenvisageable pour résoudre ce type de problème expérimental. L'option alors retenue est un chauffage indirect par conduction à travers les mors en acier afin d'atteindre une température de 100°C (ce qui implique une puissance et donc une résistance suffisante) avec deux contraintes expérimentales majeures :

- les éléments chauffants doivent être de taille réduite, dans la mesure où la surface d'accueil sur les mors est très limitée,
- ils doivent de plus être solidaires des mors sous vide, ce qui empêche l'utilisation d'une colle classique.

Les éléments chauffants finalement retenus pour satisfaire aux contraintes mentionnées ci-dessus sont des réchauffeurs de la marque MINCO® avec isolant en Kapton (polyimide), une face arrière en aluminium et un adhésif acrylique, conçus notamment pour des utilisations sous vide secondaire. Leur résistance électrique est de 15 Ω et la puissance maximale acceptable à 100 °C est de 1,4 W. L'alimentation des résistances en courant continu est effectuée à partir d'une alimentation réglable de laboratoire 30 V - 1 A, via un connecteur étanche relié à la chambre du microscope. De manière à limiter le chauffage de l'ensemble de la platine, des plaques céramiques isolantes en Macor® ont été placées entre la platine et les mors en acier. Les Figures 3.13 et 3.14 présentent le montage expérimental lorsque les mors sont respectivement en configuration verticale et en configuration horizontale. La mesure de la température lors de l'essai est assurée par un thermocouple classique de type K (Chromel/Alumel) directement placé au sein de l'éprouvette. Le dispositif précédemment décrit permet alors de monter en température jusqu'à 100 °C en environ 10 minutes, comme le rapporte la Figure 3.15 montrant l'évolution de la température lors d'un essai *in situ*.

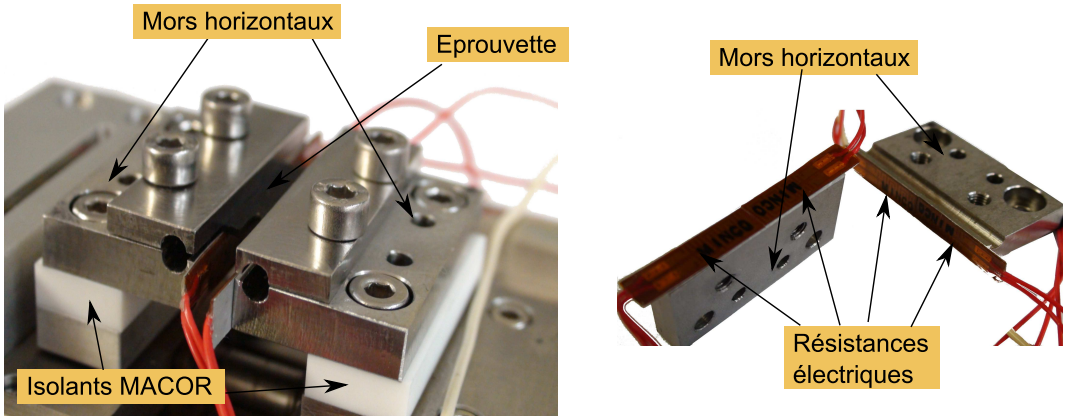


FIGURE 3.14 – Dispositif de chauffage en configuration horizontale des mors. Mors montés sur la platine (à gauche) et mors seuls (à droite).

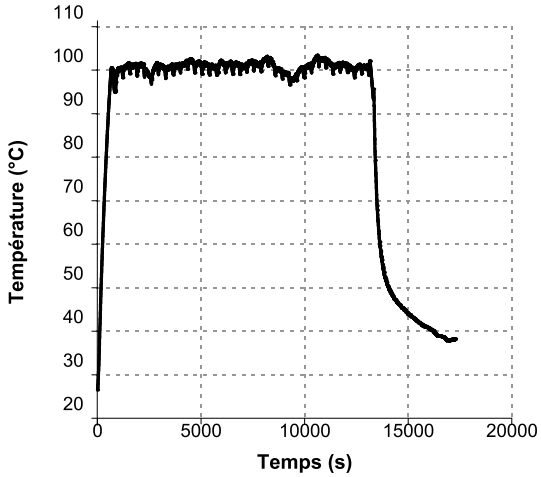


FIGURE 3.15 – Evolution de la température dans le temps lors d'un essai *in situ* au MEB. La température est quasiment stabilisée après environ 10 minutes autour de la consigne de 100°C (±5°C). Les oscillations correspondent aux cycles de fatigue et aux arrêts de l'essai lors de la prise de clichés. A l'arrêt de l'alimentation électrique, la température redescend rapidement aux alentours de 50°C.

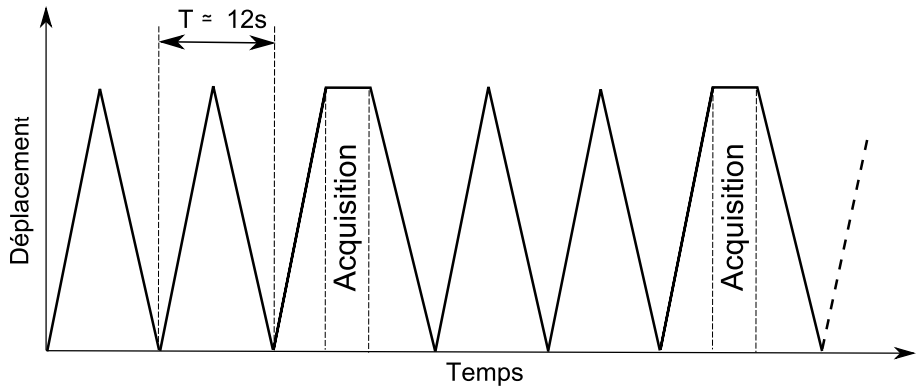


FIGURE 3.16 – Signal triangulaire imposé à l'éprouvette dans le MEB. Le déplacement est arrêté au maximum de certains cycles pour prendre un cliché de la pointe de fissure.

Protocole expérimental

Le protocole des essais de fatigue menés dans le MEB est similaire à celui des essais de fissuration menés sur la machine MTS au centre technique de Michelin, à quelques différences près. L'une des particularités réside dans le fait qu'il n'est pas possible d'appliquer un signal sinusoïdal à l'éprouvette, le pilotage du déplacement se fait alors avec un signal triangulaire, à une vitesse constante de 20 mm/min. Voici les différentes étapes de ce protocole :

- Une phase d'accommodation de 10 cycles à un déplacement maximal de 5 mm ($\lambda = 1{,}84$) est effectuée en dehors de la chambre du MEB. La fréquence est alors d'environ 0,033 Hz. On notera sa faible valeur par rapport aux essais de fissuration *ex situ* (2 Hz).
- Après retour à force nulle, le déplacement est remis à zéro de manière à prendre en compte la déformation rémanente consécutive à l'effet Mullins. Une consigne de déplacement statique de 1 mm permet ensuite d'entailler convenablement avec une lame de cutter un côté de l'éprouvette dans le sens de la longueur (la longueur de l'entaille étant initialement d'environ 5 mm) avant un retour à déplacement nul.
- La platine est ensuite montée dans la chambre du microscope, et on effectue le cas échéant la montée en température. Après stabilisation de la température dans le cas des essais à chaud, l'éprouvette subit ensuite des cycles de fatigue pour un déplacement maximal de 2 mm (*i.e.* une élongation $\lambda = 1,32$), à une fréquence correspondante d'environ 0,08 Hz. Pour prendre les clichés de la pointe de fissure, l'essai est arrêté durant quelques secondes en haut des cycles, la fréquence d'acquisition (nombre de cycles entre deux acquisitions) sera alors mentionnée pour chaque essai. Le signal réel de déplacement vu par l'éprouvette est donc finalement celui présenté sur la Figure 3.16. Un tel protocole doit au final pouvoir permettre de visualiser et comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine de la propagation de la fissure.

3.3.3 Mise en place d'essais ex situ

De manière à confirmer les résultats des essais *in situ*, d'autres essais ont été réalisés en parallèle sur une machine de fatigue Instron E10000 disponible au laboratoire, sur laquelle ont été adaptés des mors en acier pour accueillir les éprouvettes « miniPS ». La

course maximale de la traverse disponible est de 60 mm tandis que la cellule de force est de 1 kN. Le protocole expérimental adopté est alors beaucoup plus proche de celui des essais de fissuration menés au centre technique de Michelin dans la mesure où la machine permet d'imposer un signal sinusoïdal à des fréquences équivalentes de celles de la machine MTS du centre technique, contrairement à la platine de traction-compression Deben. Après une phase d'accommodation de 300 cycles à 2 Hz, pour un déplacement global de 5 mm ($\lambda = 1{,}83$), une étape de caractérisation sur 10 cycles permet de déterminer le taux de restitution d'énergie G correspondant au déplacement appliqué durant l'essai. L'entaillage est ensuite effectué de la même manière que pour les essais *in situ* (déplacement statique imposé de 1 mm) avant de démarrer l'essai de fatigue durant un certain nombre de cycles au déplacement global de 2 mm ($\lambda = 1{,}32$). Une enceinte thermique adaptable à la machine de fatigue permet également de solliciter l'éprouvette à chaud. Lorsque l'essai de fissuration est terminé, l'éprouvette est positionnée dans les mors de la platine Deben pour l'observation au MEB du fond de fissure.

3.4 Mise en place d'un essai in situ au synchrotron SOLEIL

En vue de caractériser le phénomène de cristallisation en pointe de fissure de fatigue de nos matériaux par des mesures de diffraction, un projet de recherche a été mené à bien en décembre 2011 au synchrotron SOLEIL. Depuis la première utilisation de la technique par Katz dans les années 1920 (Katz, 1925), de nombreuses études ont par la suite utilisé la méthode de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD, pour « Wide Angle X-ray Diffraction » en anglais) pour caractériser le phénomène de SIC dans le caoutchouc naturel (cf. Huneau (2011)). La plupart de ces travaux se limitaient à la mesure de la SIC lors d'essais uniaxiaux de traction-rétraction d'une éprouvette de NR (Toki *et al.*, 2000, 2002; Trabelsi *et al.*, 2003a; Poompradub *et al.*, 2005; Rault *et al.*, 2006b; Chenal *et al.*, 2007b, entre autres). Récemment, quelques auteurs ont étudié le phénomène sous des conditions de chargement multiaxiales : Pannier *et al.* (2011) ont réalisé des essais de traction-cisaillement tandis que Beurrot *et al.* (2011) se sont intéressés à la biaxialité. Finalement, seules quelques études ont analysé la SIC au voisinage d'une pointe de fissure ; il s'agit des travaux de Lee et Donovan (1987); Trabelsi *et al.* (2002); Yan *et al.* (2013) que nous avons déjà mentionnés dans le chapitre 2, et pour lesquels les mesures WAXD rapportées ont à chaque fois été réalisées sous des conditions de chargement statique. L'originalité de nos travaux réside alors dans le fait que la méthode expérimentale présentée ci-dessous permet de mesurer la cristallinité dans cette zone de grandes déformations pendant un essai de fatigue non-interrompu, de manière à limiter au maximum l'augmentation de la cristallinité au cours du temps lors d'une extension statique de l'échantillon (cf. chapitre 1).

3.4.1 Montage expérimental

Machine de fatigue

La machine de fatigue utilisée est un montage non commercial, conçu initialement lors de la thèse de Beurrot-Borgarino (2012) pour imposer des sollicitations biaxiales à des éprouvettes de caoutchouc en forme de croix (Beurrot *et al.*, 2011). Elle était donc composée à l'origine de quatre vérins électriques d'une capacité de 500 N et contrôlés par des variateurs numériques individuels. La communication entre les différents éléments de contrôle est assurée par un tableau électrique conçu par une entreprise spécialisée. Le sup-

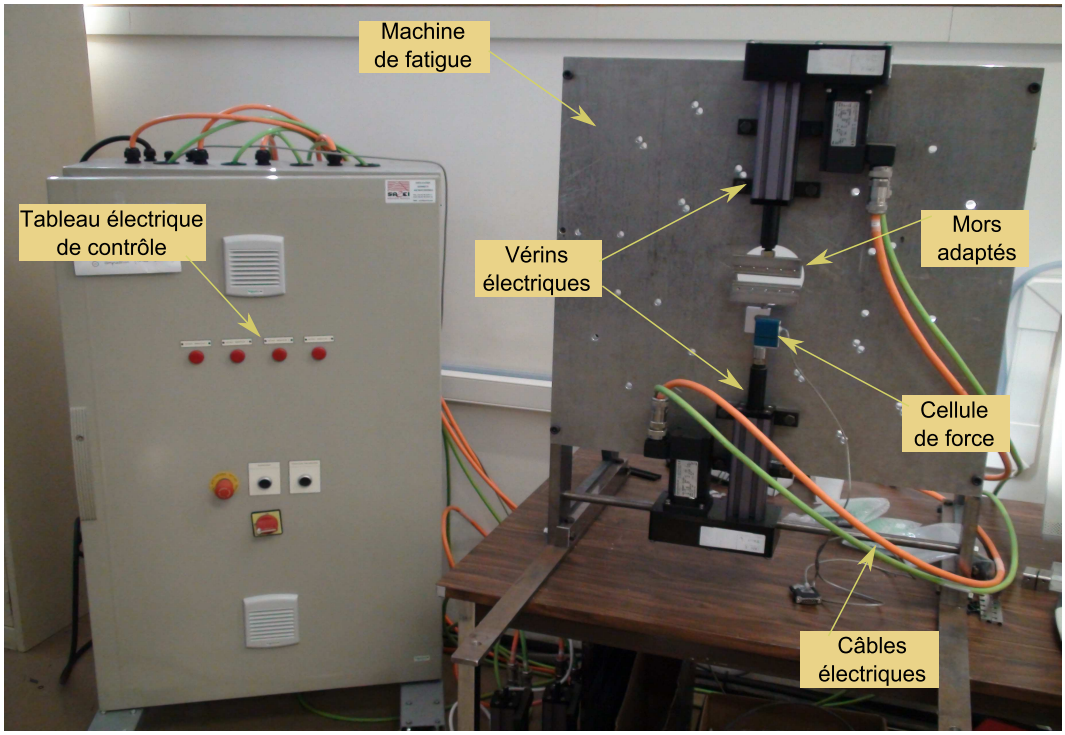


FIGURE 3.17 – Machine de fatigue utilisée au synchrotron et son environnement.

port principal des vérins est une plaque en aluminium (permettant de limiter le poids de la machine), les autres pièces étant réalisées en acier. Par ailleurs, le langage de programmation est propre au système (MotionPerfect®). Dans le cadre de cette étude, seuls deux vérins ont été utilisés. Il a fallu usiner à nouveau la plaque en aluminium du support pour permettre une configuration des vérins adaptée à la géométrie de nos éprouvettes et une nouvelle fois, des mors spécifiques ont été réalisés pour correspondre à cette géométrie. La course maximale disponible dans cette configuration est alors d'environ 60 mm et une cellule de force d'une capacité de 1 kN est montée sur l'un des vérins. La Figure 3.17 montre une photo de la machine et de son environnement. La Figure 3.18 quant à elle, détaille l'organisation du tableau électrique de contrôle. Pour plus d'informations relatives à la conception de cette machine, le lecteur est invité à consulter le mémoire de thèse de Beurrot-Borgarino (2012).

Ligne de lumière DiffAbs et synchrotron SOLEIL

La machine de fatigue évoquée précédemment a été conçue de façon à être installée sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL, à Gif-sur-Yvette (91). En effet, le rayonnement synchrotron permet ici de raccourcir considérablement les temps de pose pour l'acquisition des clichés de diffraction du fait d'une très forte brillance (équivalente à un flux de photons) d'environ 10^{18}. Un banc de rayons X classique induit en effet des temps d'acquisition incompatibles avec le type d'expérimentation mis en place au cours de ce projet. Ce paragraphe est l'occasion de revenir sur le principe de cette technologie.

Le synchrotron est un instrument permettant l'accélération à haute énergie de parti-

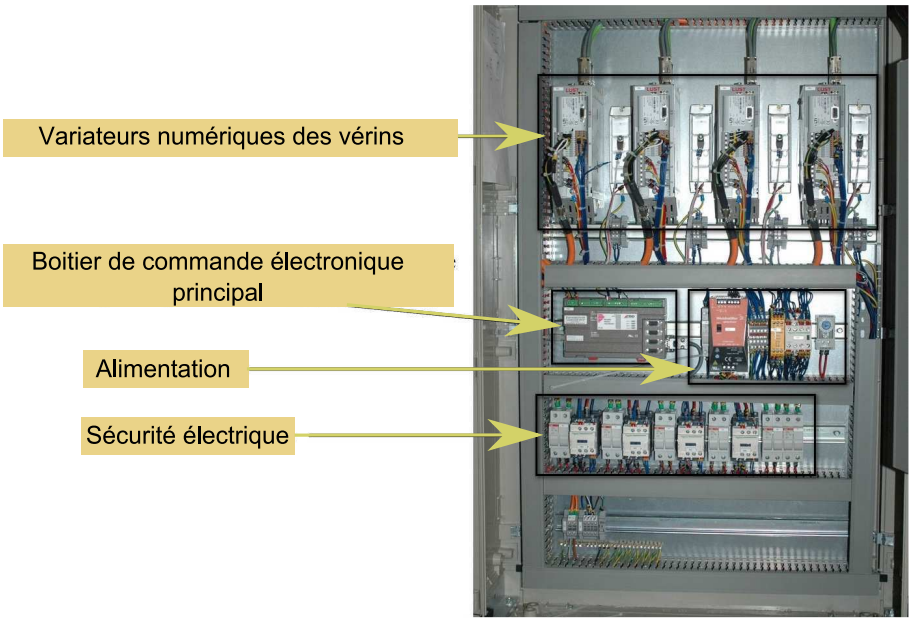


FIGURE 3.18 – Détails de l'organisation du tableau électrique de contrôle.

cules élémentaires. Il sera seulement question dans la suite du fonctionnement général du synchrotron SOLEIL qui est un synchrotron à électrons (c'est également le cas de l'ESRF à Grenoble), résumé schématiquement sur la Figure 3.19. Un faisceau d'électrons très fin, émis par un canon à électrons, est d'abord accéléré dans un accélérateur linéaire : le LINAC (pour « LINear ACcelerator » en anglais). Les électrons atteignent alors quasiment la vitesse de la lumière et un premier niveau d'énergie : 100 MeV. Après cette première accélération, le faisceau d'électrons est dirigé vers un deuxième accélérateur circulaire appelé « booster » qui porte leur énergie à la valeur de fonctionnement de SOLEIL soit 2,75 GeV. Les électrons sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage d'une circonférence de 354 mètres (le diamètre du tube étant d'environ 5 cm) et tournent pendant plusieurs heures. Dans l'anneau de stockage, des dispositifs magnétiques, *i.e.* les aimants de courbure et les onduleurs (succession d'aimants alternés), dévient la trajectoire des électrons ou les font osciller, leur faisant perdre de l'énergie sous forme de lumière : « le rayonnement synchrotron ». L'énergie perdue par les électrons en émettant le rayonnement synchrotron est compensée par des cavités accélératrices, le tout s'effectuant sous vide poussé de manière à éviter les collisions avec d'autres particules. Le rayonnement synchrotron est ensuite dirigé, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière. Chaque équipe de recherche peut alors sélectionner la longueur d'onde adaptée à l'expérience qu'elle conduit.

Remarque : on notera que la perte d'énergie due au rayonnement synchrotron n'est pas limitée aux seules machines dédiées. Ainsi, dans un accélérateur de particules comme le LEP (au Centre Européen de Recherche Nucléaire, CERN - Genève), la déperdition d'énergie est très importante, pour des particules que l'on cherche au contraire à accélérer, ce qui fait de la lumière synchrotron un rayonnement parasite.

La ligne DiffAbs sur laquelle a été conduit le projet est comme son nom l'indique, spécialisée dans les études de diffraction et d'absorption des rayons X. La longueur d'onde

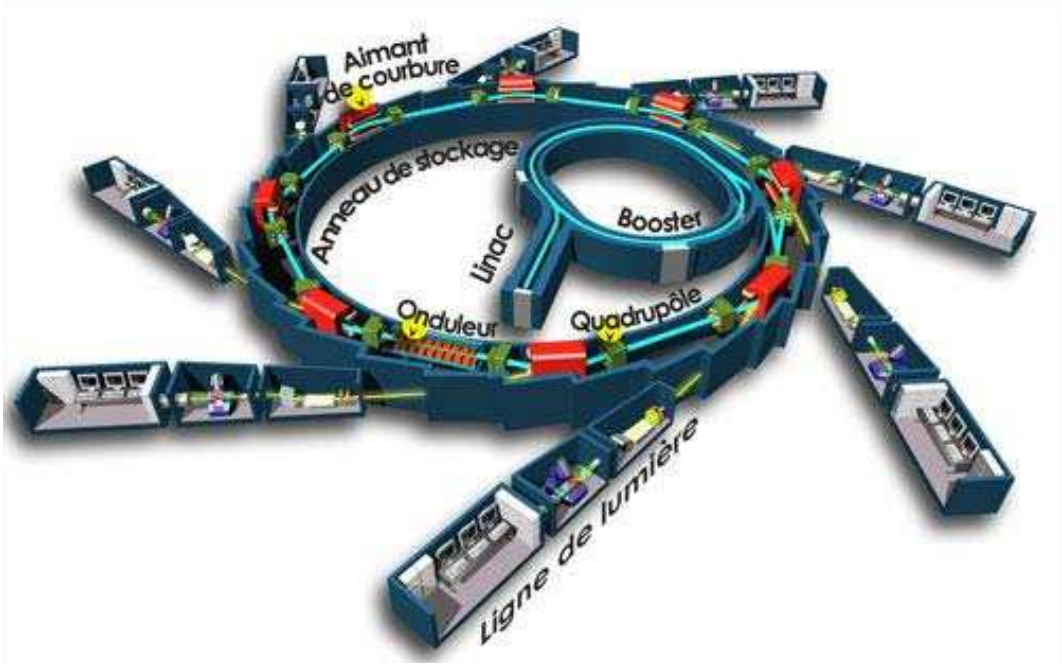


FIGURE 3.19 – Schéma de principe du synchrotron SOLEIL. (Source : http://www.savoirs.essonne.fr/sections/ressources/dessins-schemas/photo).

utilisée pour nos expériences est de 0,1305 nm (correspondant à une énergie d'environ 9,5 keV) et les dimensions du faisceau de forme elliptique sont de l'ordre de 300 μm $\times$ 200 μm (largeur à mi-hauteur). Les clichés de diffraction sont enregistrés par un détecteur MAR CCD (pour « Charged Coupled Device » en anglais, ou dispositif à transfert de charges) SX-165 pendant 1 s. Le faisceau transmis de forte intensité est bloqué par un « beamstop » en plomb et une photodiode en silicium est installée sur ce « beamstop » de manière à enregistrer la valeur de l'intensité transmise à travers l'éprouvette de caoutchouc. On verra par la suite que la connaissance de cette intensité transmise permet de déterminer l'épaisseur de l'éprouvette qui a été traversée par le faisceau. La machine de fatigue est directement installée sur le diffractomètre de la ligne de lumière. Ce dernier est pilotable via la cabine de commande dans les trois directions de l'espace et autorise ainsi le déplacement de l'éprouvette par rapport au faisceau, qui reste fixe. La Figure 3.20 montre la machine montée sur le diffractomètre de DiffAbs. On notera notamment les fortes contraintes liées à l'encombrement.

Deux types d'expériences ont été menés à l'aide de ce montage expérimental : des essais quasi-statiques uniaxiaux et des essais de fissuration avec mesures WAXD simultanées en pointe de fissure. La suite de ce chapitre décrit en détails les deux protocoles expérimentaux.

3.4.2 Essais quasi-statiques uniaxiaux

Le premier type d'essai envisagé est un test relativement classique dans le cas des études de la SIC au synchrotron, puisqu'il consiste à effectuer un cycle de traction-rétraction sur une éprouvette de type « haltère » à une vitesse de déformation relativement faible, de manière à mesurer l'évolution simultanée de la réponse mécanique (contrainte) et du phé-

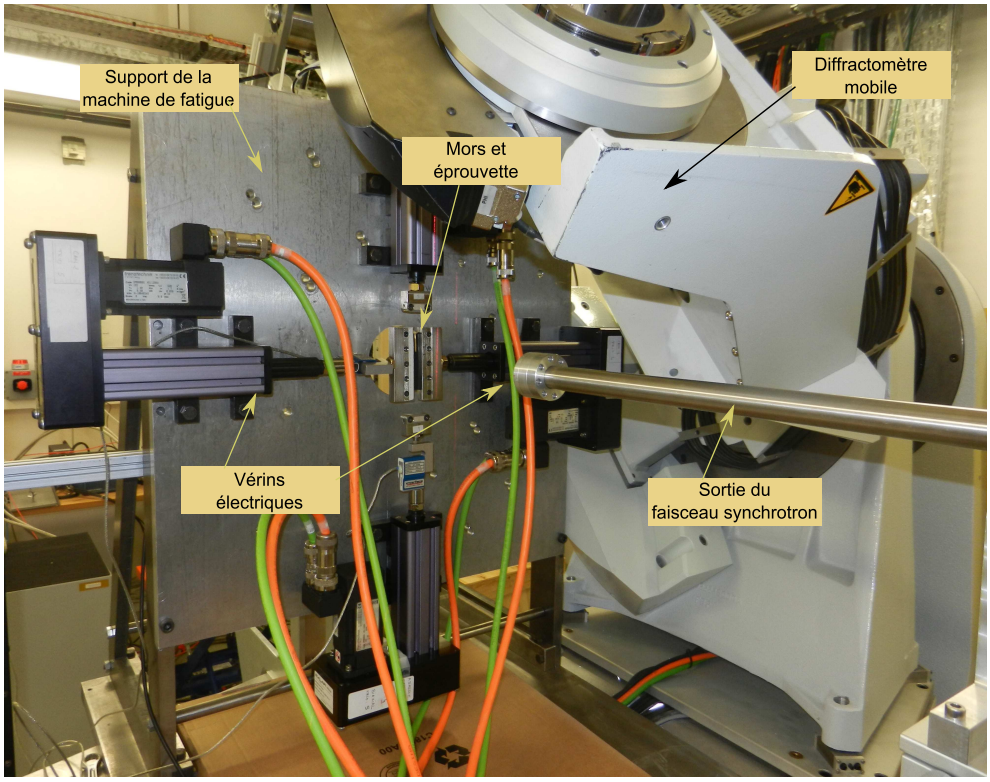


FIGURE 3.20 – Machine de fatigue montée sur la ligne DiffAbs de SOLEIL.

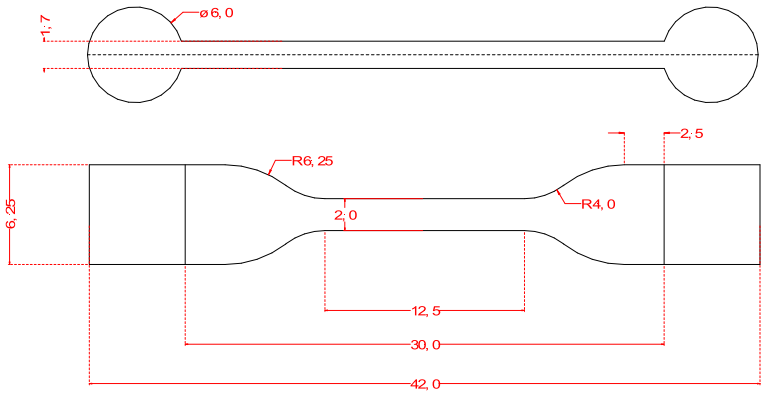


FIGURE 3.21 – Géométrie de l'éprouvette TR30. Les distances sont indiquées en mm.

nomène de cristallisation sous tension en fonction de la déformation imposée au matériau. La géométrie de l'éprouvette TR30 utilisée (découpée au jet d'eau) est rappelée sur la Figure 3.21. L'éprouvette est centrée par rapport au faisceau en réalisant un balayage horizontal (on rappelle que c'est le diffractomètre qui met l'éprouvette en mouvement par rapport au faisceau) et en enregistrant la valeur de l'intensité transmise (lorsque celle-ci est minimale, le faisceau traverse l'échantillon). Pour ce type d'essai, les deux vérins sont placés en position verticale sur le support. Dans un premier temps, ils imposent à l'éprouvette, en guise d'étape d'accommodation, cinq cycles pilotés en déplacement à une vitesse de 6 mm/s qui correspond à une vitesse de déformation de 0,2 s^{-1}. Après la prise en compte de la déformation résiduelle (tarage du déplacement à force nulle), l'essai consiste alors à imposer un nouveau cycle de traction-rétraction à une vitesse de déformation beaucoup plus faible de l'ordre de 10^{-3} s^{-1}, et à effectuer en continu les mesures de diffraction. La force est également enregistrée en continu pendant l'essai, par un système de mesure annexe relié à la cellule de force, à une fréquence de 1 Hz. Le programme réalisé à partir du logiciel MotionPerfect® est codé de sorte à ce qu'une communication s'établisse avec le système de contrôle Tango® de la ligne DiffAbs, pour une synchronisation entre l'essai mécanique et l'acquisition des données. Finalement, l'essai se déroule comme suit :

- un premier cliché WAXD de l'éprouvette non étirée est enregistré et le système de contrôle de la ligne de lumière transmet ensuite un signal à la machine de fatigue qui lance l'essai mécanique,
- les clichés WAXD sont alors enregistrés en continu toutes les 55 secondes environ pendant l'essai (temps de pose de chaque acquisition : 1 s),
- la prise de clichés s'arrête lorsqu'un signal est renvoyé au système de contrôle de la ligne de lumière depuis le programme qui contrôle la machine de fatigue.

Par ailleurs, de manière à connaître la véritable déformation locale de la partie utile de l'éprouvette, des essais sont réalisés dans les mêmes conditions au laboratoire GeM, après avoir préalablement appliqué un mouchetis de peinture blanche à l'éprouvette. Un logiciel de suivi de points TEMA Automotive® permet alors de déterminer *a posteriori* la déformation locale en fonction du déplacement imposé. C'est cette déformation qui sera reportée en abscisse des courbes de traction-rétraction présentées dans le chapitre suivant.

3.4.3 Essais de fatigue et mesures en pointe de fissure

Le protocole de mesure de la cristallinité autour d'une pointe de fissure de fatigue est moins aisé que celui de l'essai quasi-statique présenté précédemment. Tâchons alors ici de décrire précisément toutes les étapes de ce protocole expérimental. Dans le cas de ces essais, les deux vérins sont placés en position horizontale sur le support de la machine.

Préparation de l'éprouvette

Les éprouvettes PS abordées précédemment sont ici coupées en deux avec un cutter dans le sens de la hauteur. Une seule moitié d'éprouvette, que l'on nommera communément « demi-PS » par la suite, est alors utilisée de manière à ne pas réaliser des mors trop encombrants pour la taille de la machine et également pour respecter la faible capacité maximale de 500 N des vérins. La géométrie de cette dernière est reportée sur la Figure 3.22.

Le protocole de préparation de l'échantillon est alors similaire en tout point à celui présenté dans le cas des essais de mesures de vitesse de propagation. Tout comme pour

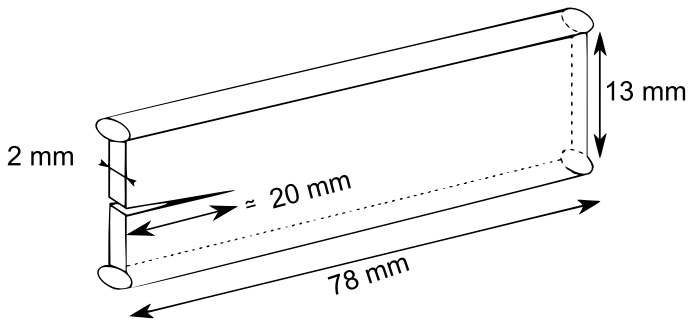


FIGURE 3.22 – Géométrie de l'éprouvette demi-PS.

ces essais, le signal de déplacement imposé est un signal sinusoïdal de fréquence 2 Hz. Une fois insérée dans les mors, l'éprouvette subit d'abord une accommodation de 300 cycles à rapport de déformation nul et pour une élongation maximale $\lambda_{max} = 1,92$ (correspondant à un déplacement de 12 mm). Après retour à une valeur nulle de la force et tarage du déplacement, une entaille d'une longueur de 2 cm environ est introduite sur un côté de la fissure à la lame de cutter (on ne fait ici qu'une seule entaille contrairement aux essais de mesure de vitesses de propagation). Plusieurs centaines de cycles sont ensuite réalisés au déplacement maximal auquel sera réalisé l'essai, de manière à émousser la pointe de fissure en transformant l'incision très pointue en une fissure de fatigue, et à stabiliser la vitesse de propagation de la fissure. On s'assure à chaque fois que l'on a bien eu une propagation de l'ordre d'au moins 1 mm pour valider l'entrée dans le régime de vitesse établi et l'émoussement de la pointe de fissure.

Positionnement de la pointe de fissure

Une fois la pointe de fissure émoussée et la vitesse de propagation stabilisée, une procédure particulière est mise en œuvre pour localiser la pointe de fissure à partir des données du faisceau transmis. Cette procédure est résumée sur la Figure 3.23. Elle consiste tout d'abord à imposer un léger déplacement de 2 mm à l'éprouvette fissurée (de manière à écarter les lèvres de la fissure), et à la translater par rapport au faisceau (par le biais du diffractomètre mobile sur lequel la machine de fatigue est placée) selon les chemins décrits sur la Figure 3.23. En enregistrant simultanément l'intensité transmise du faisceau grâce à la photodiode, il est alors possible d'avoir une indication de la présence ou non de matière dans l'alignement du faisceau synchrotron. L'éprouvette est initialement placée dans les mors de manière à ce que le point d'impact du faisceau soit dans le voisinage de la pointe de fissure. L'éprouvette est alors translatée verticalement jusqu'à ce que l'intensité transmise atteigne une valeur maximale correspondant à un faisceau complètement transmis (étape 1 sur la Figure 3.23). L'échantillon est ensuite translaté horizontalement jusqu'à ce que le faisceau irradie complètement le matériau (étape 2 sur la Figure 3.23). Un autre scan dans la direction opposée est ensuite réalisé pour atteindre l'autre lèvre de la fissure (étape 3 sur la Figure 3.23) ; le milieu du plateau sur la courbe d'évolution de l'intensité transmise fournit alors l'axe de symétrie de la fissure. Enfin, un dernier scan en direction de la pointe de fissure le long de cet axe de symétrie permet d'obtenir le point de référence de la position de la pointe de fissure quand le faisceau irradie de nouveau complètement le matériau (étape 4 sur la Figure 3.23). On notera que cette méthode de localisation induit l'hypothèse sous-jacente d'une symétrie parfaite de la fissure, ce qui n'est jamais totalement le cas.

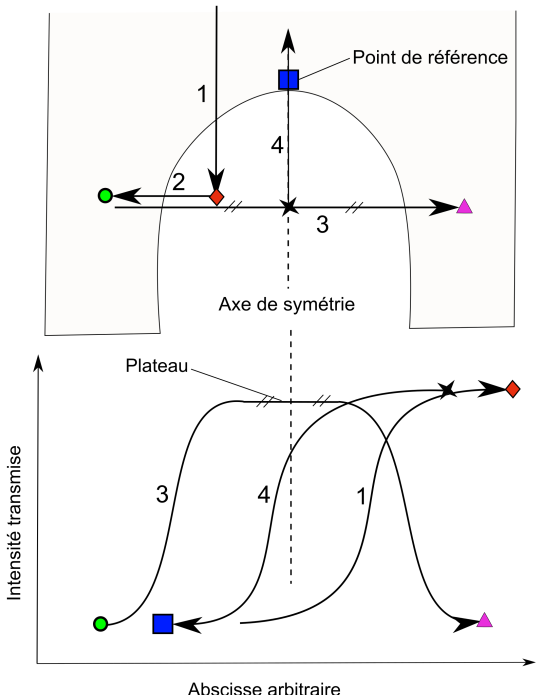


FIGURE 3.23 – Procédure de localisation de la pointe de fissure. En haut : chemins de scan suivis par le faisceau synchrotron. En bas : évolution correpondante de l'intensité transmise.

Cartographie en temps réel de la pointe de fissure

Ces différentes étapes préparatoires permettent ensuite de réaliser les mesures de diffraction en pointe de fissure. La méthode expérimentale originale, qui consiste à cartographier par des mesures WAXD le voisinage de la pointe de fissure de fatigue pendant la sollicitation cyclique, est résumée sur la Figure 3.24. La taille approximative de la zone cristallisée pour chaque matériau à chaque élongation est déterminée *a priori* par différents tests préliminaires. Les dimensions de la zone de mesure, *i.e.* sa hauteur H et sa largeur L dépendent alors à la fois du matériau et de l'élongation maximale appliquée. Cette zone de mesure est positionnée de sorte à ce que le point de référence évalué par la méthode décrite dans le paragraphe précédent soit à un tiers de H et à la moitié de L, comme illustré sur le bas de la Figure 3.24.

Après 100 cycles réalisés à une fréquence de 2 Hz, une méthode automatisée de couplage entre le système de contrôle de DiffAbs (Tango®) et le logiciel de contrôle de la machine de fatigue (MotionPerfect®), permet l'acquisition des mesures de diffraction aux grands angles. Chaque cliché WAXD est alors enregistré au maximum de déplacement de chaque cycle du déplacement sinusoïdal imposé, l'éprouvette étant translatée par rapport au faisceau synchrotron entre deux cycles pour atteindre le prochain point de mesure de la cartographie prédéfinie, comme décrit sur la Figure 3.24. La photodiode de silicium et le « beamstop » en plomb sont également translatés en conséquence pour compenser le déplacement de l'éprouvette. Ils restent ainsi centrés en permanence sur le faisceau. Pour permettre la translation de l'éprouvette et l'enregistrement des clichés pendant 1 s, il est cependant nécessaire d'imposer une fréquence très faible, à savoir 0,1 Hz. En considérant

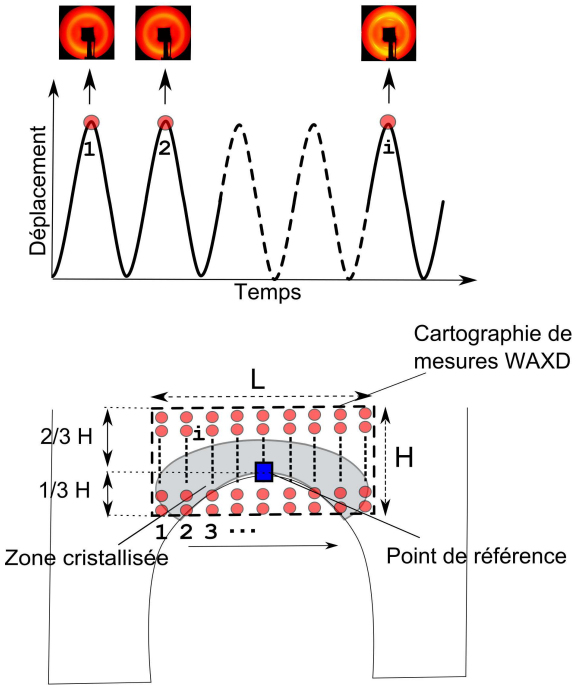


FIGURE 3.24 – Procédure d'acquisition des clichés de diffraction pendant l'essai de fatigue. En haut : les clichés de diffraction sont enregistrés au maximum de déplacement de chaque cycle. En bas : cartographie du voisinage de la pointe de fissure

un temps d'exposition d'une seconde en haut de chaque cycle, un signal est envoyé à la ligne de lumière 0,5 seconde avant chaque maximum. Il est alors légitime de considérer le cliché de diffraction obtenu comme représentatif de l'élongation maximale, du fait de la très faible variation de déplacement pendant la seconde d'enregistrement en haut du cycle (moins de 2,5 %). A la fin de chaque enregistrement, le diffractomètre est déplacé pendant les 10 secondes séparant deux maxima, et attend le prochain signal de la machine de fatigue pour déclencher l'acquisition suivante. Chaque cartographie contient 90 points (9 dans le sens de la largeur L, 10 dans le sens de la hauteur H). Il est alors supposé que pendant ces 90 cycles, l'avancée de la fissure est négligeable face à la taille de la zone de mesure, et que la pointe de fissure peut donc être considérée comme immobile. Nous verrons par la suite que cette hypothèse est confirmée par la réalisation de mesures de vitesses de propagation à 0,1 Hz. Cette méthode expérimentale est décrite en détail dans Rublon *et al.* (2013).

Remarque : il faut noter que, dans la mesure où le nombre de points de mesure de chaque cartographie est constant, le pas de mesure entre deux points change avec les dimensions de la zone de mesure.

Cartographie statique de la pointe de fissure

A la fin des 90 points de mesure à 0,1 Hz, le test est interrompu à une élongation correspondant à l'élongation maximale atteinte pendant les cycles de fatigue. L'éprouvette est ainsi maintenue à une déformation constante et relaxe pendant une durée de 20 minutes. Une autre séquence de mesure de 90 points est alors lancée à déformation statique. Ces cartographies « statiques » doivent en effet permettre d'analyser l'influence d'un temps de

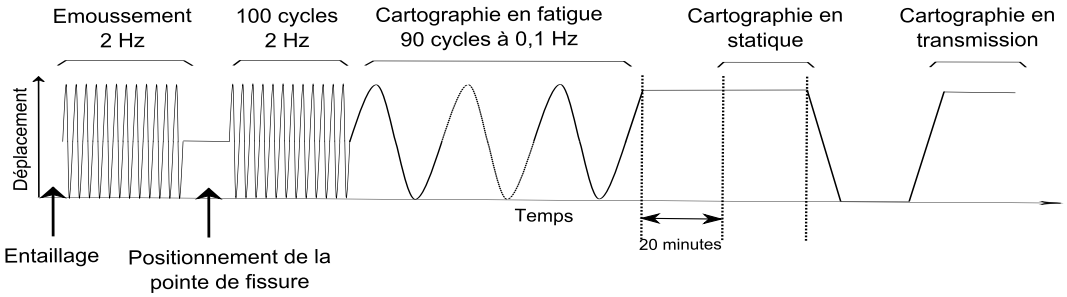


FIGURE 3.25 – Différentes étapes de mesures des essais de fissuration à Soleil.

relaxation sur l'évolution de la zone cristallisée en pointe de fissure. En prévision d'une expansion de la zone due à l'évolution de la cristallinité lors d'un maintien à déformation donnée (cf. chapitre 1), les dimensions de la zone de mesure sont plus grandes que dans le cas des mesures effectuées pendant l'essai de fatigue.

Cartographie en transmission de la pointe de fissure

A la toute fin de la procédure décrite dans les paragraphes précédents, une dernière cartographie est réalisée en pointe de fissure, mais cette fois avec les données de transmission du faisceau de rayons X, donnant ainsi des informations sur l'épaisseur locale traversée par ce dernier. La résolution spatiale de cette cartographie est beaucoup plus importante que les précédentes (33×33, soit 1089 points). Elle est réalisée immédiatement après la cartographie de diffraction en statique. Le déplacement est d'abord ramené à une valeur nulle pendant quelques minutes pour rétablir les conditions de chargement initiales, puis on impose la même déformation constante que précédemment pour la prise de mesures. Le protocole décrit ci-dessus est résumé sur la Figure 3.25.

3.4.4 Méthode d'analyse des clichés WAXD

Nous ne reviendrons pas dans cette partie sur le principe de diffraction des rayons X par les matériaux cristallins et semi-cristallins, car il est déjà largement documenté dans la littérature. On pourra se référer par exemple pour un passage en revue de la technique à l'ouvrage de Guinier (1964). Aujourd'hui, il n'y a pas de consensus sur la méthode d'analyse des clichés de diffraction WAXD. Nous choisissons donc dans cette partie de présenter en détail la méthode qui a été adoptée dans le cadre de nos travaux. L'équipe de recherche au sein de laquelle cette thèse de doctorat a été effectuée n'est pas familière de ce type d'analyse et seule la thèse précédente de Beurrot-Borgarino (2012) s'était penchée sur ce sujet. La démarche adoptée a donc ici été similaire, avec le développement direct d'outils d'analyse à partir du code Matlab®, qui permet de maîtriser l'ensemble des étapes du dépouillement, ce qui n'est pas le cas des différents logiciels libres ou commerciaux du marché (Fityk ou Fit2D entre autres).

Ce chapitre revient sur les différentes étapes d'analyse qui, à partir d'un cliché de diffraction brut, permettent d'obtenir différentes informations sur la phase cristalline, et notamment l'index de cristallinité qui doit permettre de quantifier au mieux le volume de la phase cristalline au sein du matériau.

Cliché de diffraction brut

La Figure 3.26a montre un exemple type de cliché de diffraction obtenu sur le détecteur circulaire MAR CCD de diamètre 165 mm. Il s'agit d'une matrice d'intensité, de taille 2048 × 2048 pixels. Ce cliché laisse apparaître de façon nette les taches de diffraction rapportées dans la littérature comme étant celles des plans cristallographiques (200), (120) et (201). On notera aussi un anneau isotrope bien visible dont l'origine nous est inconnue. On rappelle sur la Figure 3.26b la définition de l'angle de Bragg 2θ et de l'angle azimuthal β. L'analyse des différentes taches de diffraction permet de mesurer les caractéristiques de la phase cristalline. Elle conduit notamment à la définition d'un index de cristallinité que nous aborderons dans la suite, mais aussi à diverses caractéristiques cristallographiques :

- L'angle azimuthal β du centre des taches par rapport à la direction de traction donne l'orientation moyenne des cristallites dans le matériau tandis que l'angle de Bragg 2θ permet de calculer la distance interréticulaire d_{hkl} des plans de diffraction (hkl) associés.
- La largeur à mi-hauteur en 2θ des taches ($l_{2\theta}$) mène à la mesure de la taille des cristallites, et la largeur à mi-hauteur en β (l_β) renseigne sur la variation de l'orientation des cristallites.

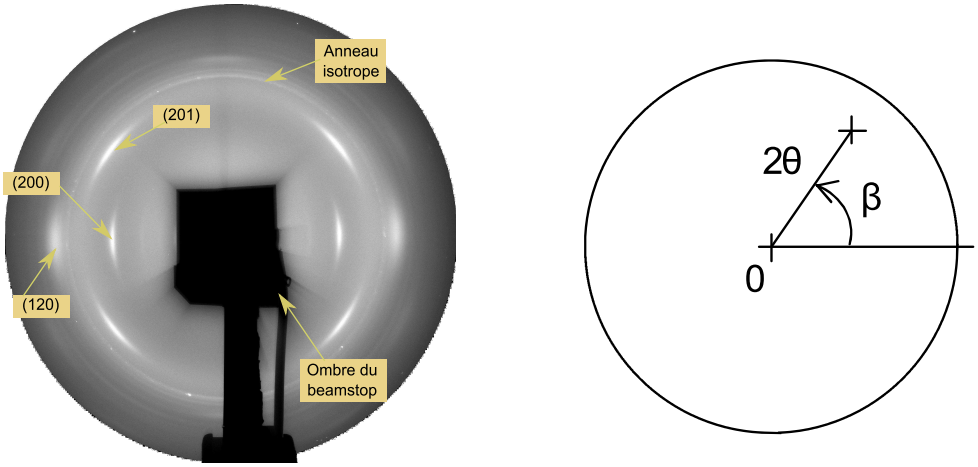
Nous nous sommes principalement intéressés dans cette étude à l'index de cristallinité et à l'orientation moyenne des cristallites. Le lecteur pourra se référer au mémoire de thèse de Beurrot-Borgarino (2012) pour plus de détails sur les autres paramètres cristallographiques. Ces clichés bruts subissent ensuite plusieurs traitements successifs avant d'obtenir les différentes informations sur la phase cristallisée du NR.

Remarque : on notera la forme quelque peu inhabituelle de l'ombre du beamstop de plomb sur le cliché de diffraction. Cette forme rectangulaire devait permettre initialement de protéger le détecteur d'un éventuel débordement du faisceau synchrotron. Avec le recul cependant, une forme circulaire aurait été préférable esthétiquement et pour faciliter le post-traitement des images.

Correction des clichés

Outre les caractéristiques cristallographiques de l'éprouvette que l'on cherche à déterminer, d'autres facteurs influencent l'intensité perçue par le détecteur MAR CCD. Il peut s'agir notamment de l'intensité du faisceau de photons incidents, de la diffusion par l'air ou de l'épaisseur du matériau traversée par le faisceau. Ces facteurs peuvent varier d'une acquisition à l'autre, il est donc primordial de corriger en amont les clichés de manière à pouvoir les comparer pour des essais différents. Nous tâchons ici de décrire précisément les différentes corrections apportées aux clichés bruts enregistrés par le détecteur. Elles sont valables pour les essais quasi-statiques comme pour les essais en pointe de fissure, à quelques exceptions près que nous détaillerons.

1. Il convient en premier lieu de déterminer la position du faisceau incident sur chaque cliché de diffraction, par l'intermédiaire de l'anneau isotrope (cf. Figure 3.26a). Il n'est pas nécessaire d'effectuer cette opération pour chaque cliché un par un. Dans le cas des essais quasi-statiques, la position relative du faisceau reste inchangée, tandis que dans le cas des essais en pointe de fissure, les coordonnées du diffractomètre enregistrées à chaque acquisition permettent de recaler chaque image sur une image de



(a) (b)

FIGURE 3.26 – (a) Cliché de diffraction type obtenu lors des essais (matériau : NR30). La direction de traction est verticale. (b) Rappel de la définition des angles de Bragg 2θ et azimuthal β.

référence (en connaissant la taille du pixel). Dans tous les cas, un seul cliché est nécessaire pour déterminer la position du faisceau pour l'ensemble des images de l'essai.

2. Une fois les clichés recentrés par rapport au faisceau, la méthode de correction de la variation d'épaisseur, de la diffusion des photons dans l'air et de la fluctuation du faisceau incident, est presque similaire à celle utilisée dans les travaux de Beurrot-Borgarino (2012), qui est elle-même largement inspirée de l'étude de Ran *et al.* (2001). Nous ne revenons pas ici sur les détails des calculs qui sont présentés en Annexe A, mais seulement sur les données initiales et les résultats du problème de la démarche corrective. Il s'agit de considérer les intensités mesurées par deux photodiodes PIN (pour « Positive Intrinsic Negative » en anglais). La première (diode PIN 1) mesure la quantité de photons arrivant du faisceau primaire en amont de l'éprouvette. Une autre photodiode (diode PIN 2) mesure la quantité transmise de ces photons incidents en aval de l'éprouvette. Les photons qui n'arrivent pas sur la diode PIN 2 ont été diffractés par le matériau ou diffusés dans l'air. La Figure 3.27 résume schématiquement l'expérience de diffraction. En considérant trois expériences différentes, l'une sans éprouvette (SE), les deux autres avec éprouvette déformée (AE) et non déformée (NE), on obtient alors l'intensité diffractée corrigée $S(q)$ en chaque point q du détecteur :

$$S(q) = \frac{\ln\left(\frac{I_2^{SE}/I_1^{SE}}{I_2^{NE}/I_1^{NE}}\right)}{\ln\left(\frac{I_2^{SE}/I_1^{SE}}{I_2^{AE}/I_1^{AE}}\right)}\left[\frac{I_d^{AE}(q)}{I_2^{AE}} - \frac{I_d^{SE}(q)}{I_2^{SE}}\right] \tag{3.1}$$

où les indices $|_1$ et $|_2$ sont relatifs aux intensités mesurées respectivement sur les photodiodes 1 et 2, tandis que les exposants $|^{SE}$, $|^{NE}$ et $|^{AE}$ correspondent aux expériences réalisées respectivement sans éprouvette, avec une éprouvette non étirée et avec une éprouvette étirée. $I_d^{SE}(q)$ et $I_d^{AE}(q)$ sont respectivement les intensités mesurées au point q du détecteur dans le cas d'une expérience sans éprouvette et avec éprouvette. Le facteur multiplicatif dans l'équation 3.1 représente la variation

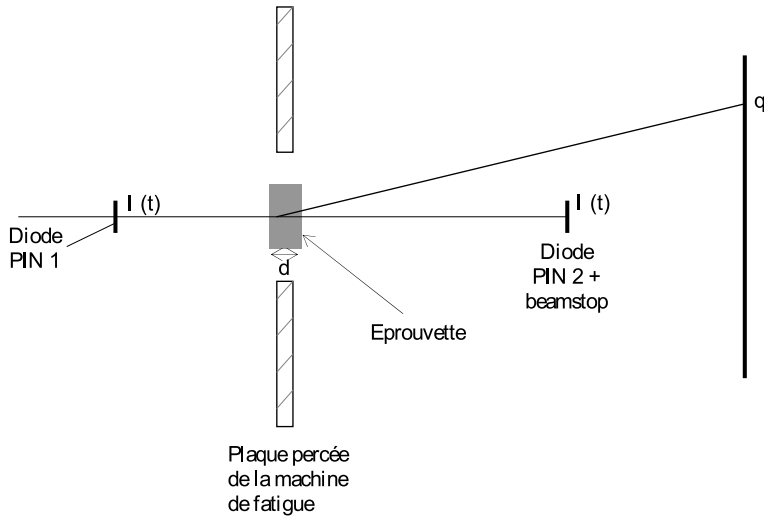


FIGURE 3.27 – Schéma de l'expérience de diffraction WAXD, d'après Beurrot-Borgarino (2012).

d'épaisseur de l'éprouvette d_0/d, avec d_0 l'épaisseur initiale et d l'épaisseur instantanée au moment de l'acquisition. Il faut noter que ce facteur tient compte de la fluctuation du faisceau incident. L'équation précédente peut donc être réécrite comme suit :

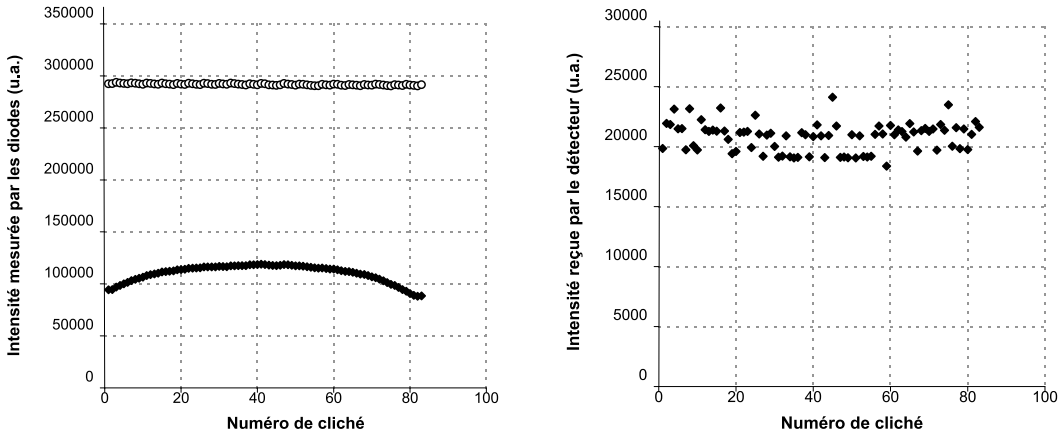
$$S(q) = \frac{d_0}{d}\left[\frac{I_d^{AE}(q)}{I_2^{AE}} - \frac{I_d^{SE}(q)}{I_2^{SE}}\right] \tag{3.2}$$

Le terme $-I_d^{SE}(q)/I_2^{SE}$ quant à lui traduit la soustraction de la diffusion par l'air aux données brutes. Dans la mesure où il n'est pas possible de déterminer le centre du faisceau par rapport à l'anneau isotrope sur une image sans éprouvette, nous recentrons indirectement pour chaque essai en pointe de fissure le cliché obtenu de la diffusion par l'air par rapport à l'ombre du beamstop d'un cliché avec éprouvette dont le centre est connu. Cette étape n'est pas nécessaire dans le cas des essais uniaxiaux où la position relative du faisceau est la même pour chaque acquisition.

3. Finalement, une dernière correction est à prendre en compte dans le cas précis de notre matériau. Il semble en effet que celui-ci soit très hétérogène (avec un VER, *i.e.* Volume Elémentaire Représentatif, de grande dimension par rapport à la taille du faisceau), et que suivant la zone impactée par le faisceau, le nombre de photons reçus par le détecteur fluctue de façon importante, alors que les intensités incidente et transmise mesurées respectivement par les diodes PIN 1 et 2 sont stables. La Figure 3.28 illustre ce phénomène lors d'un essai quasi-statique uniaxial réalisé sur une éprouvette de NR50. De manière à corriger cette fluctuation importante ($\pm$ 15%), nous avons alors choisi d'introduire un facteur correctif α dans l'équation 3.2 :

$$S(q) = \frac{1}{\alpha}\frac{d_0}{d}\left[\frac{I_d^{AE}(q)}{I_2^{AE}}\right] - \frac{d_0}{d}\left[\frac{I_d^{SE}(q)}{I_2^{SE}}\right] \tag{3.3}$$

Ce facteur correctif α est défini comme le rapport de l'intensité totale diffractée enregistrée sur un quart du détecteur (en utilisant les symétries) pour chaque cliché



(a) (b)

FIGURE 3.28 – Evolution des intensités mesurées lors d'un essai de traction-rétraction quasi-statique sur une éprouvette de NR50 : (a) intensité incidente (points creux) et transmise (points pleins) mesurées par les photodiodes PIN 1 et 2. On notera que l'intensité transmise évolue proportionnellement à l'inverse de l'épaisseur de l'éprouvette lors de l'essai. (b) Somme des intensités mesurées en chaque pixel du détecteur (somme réalisée sur un quart du cliché compte tenu des symétries).

et de la moyenne de cette intensité sur l'ensemble des clichés de l'essai :

$$\alpha = \frac{\sum_{q} I_d^{AE}(q)}{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{i=N}\sum_{q} I_d^{AE}(q)} \tag{3.4}$$

avec N le nombre de clichés de l'essai. On remarquera que le facteur correctif dans l'équation (3.3) n'est pas appliqué au facteur de correction de l'air qui lui est constant pour chaque acquisition. Cette ultime équation (3.3) est celle qui permet donc de corriger chaque cliché brut avant son analyse.

Remarque : l'angle de Bragg des clichés est recalé à partir d'un essai effectué sur une poudre d'oxyde de chrome (III) Cr_20_3 de référence dont l'angle de Bragg de l'anneau isotrope est connu pour une longueur d'onde donnée.

Définition d'un index de cristallinité

Un index de cristallinité (ou indice de cristallinité) doit permettre de quantifier au mieux la fraction massique de la phase cristallisée du matériau. L'intervalle de 2θ considéré est cependant limité aux petits angles d'une part, du fait de la présence du beamstop, et aux grands angles d'autre part à cause de la taille limitée du détecteur. L'index défini n'est alors qu'un indice proportionnel au vrai taux de cristallinité, bien que le coefficient de proportionnalité reste inconnu.

Un large éventail d'indices de taux de cristallinité sont en fait utilisés dans la littérature. Certains auteurs ne mesurent que l'intensité de la phase cristallisée du matériau sans calculer de ratio par rapport à la phase amorphe (Toki *et al.*, 2000; Murakami *et al.*, 2002; Poompradub *et al.*, 2005; Ikeda *et al.*, 2007). D'autres études utilisent la méthode dite

« de Mitchell » ou « de Mitchell simplifiée » consistant à évaluer la variation d'intensité de la phase amorphe entre un état totalement amorphe et un état semi-cristallin (Dumbleton et Bowles, 1966; Lee et Donovan, 1987; Trabelsi *et al.*, 2002, 2003a,b, 2004; Chenal *et al.*, 2007a,b). La méthode la plus courante consiste cependant à calculer le rapport de l'intensité de la phase cristallisée avec l'intensité totale (phase amorphe et cristallisée), au vu des nombreux travaux qui calculent un index de cette manière (Tosaka *et al.*, 2004; Albouy *et al.*, 2005, 2012; Rault *et al.*, 2006b,a; Rouvière *et al.*, 2007; Toki *et al.*, 2009, 2011; Saintier *et al.*, 2011; Beurrot *et al.*, 2011; Beurrot-Borgarino *et al.*, 2012, 2013; Candau *et al.*, 2012). C'est cette dernière méthode que nous avons choisi d'utiliser dans ces travaux, la démarche ayant cependant évolué significativement au cours des trois années de thèse, nous revenons en détails sur celle-ci dès maintenant.

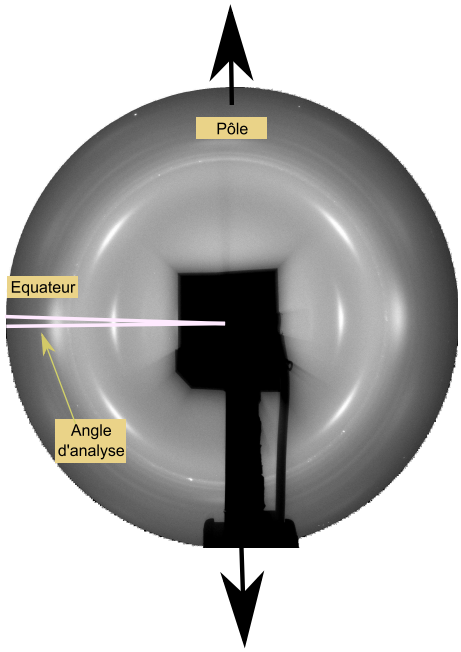
Un premier index a tout d'abord été défini durant l'étude, et sur lequel nous estimons important de revenir brièvement dans la mesure où cet index a été utilisé dans diverses communications écrites et orales, et notamment dans Rublon *et al.* (2013). La méthode consiste à extraire le long d'un rayon 2θ correspondant à l'angle azimuthal des taches de diffraction (120) et (200), l'intensité totale $I_{totale}(2\theta)$. L'angle considéré β est de 2° en azimuthal (cf. Figure 3.29a). Une fois le spectre $I_{totale}(2\theta)$ extrait, il est modélisé par des fonctions de Pearson VII, de façon similaire à Trabelsi *et al.* (2003a); Chenal *et al.* (2007b); Saintier *et al.* (2011); Albouy *et al.* (2012). Ces fonctions sont de la forme :

$$p(x) = \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{2^{2/m}(x - position)}{largeur}\right)^2\right)^m} \tag{3.5}$$

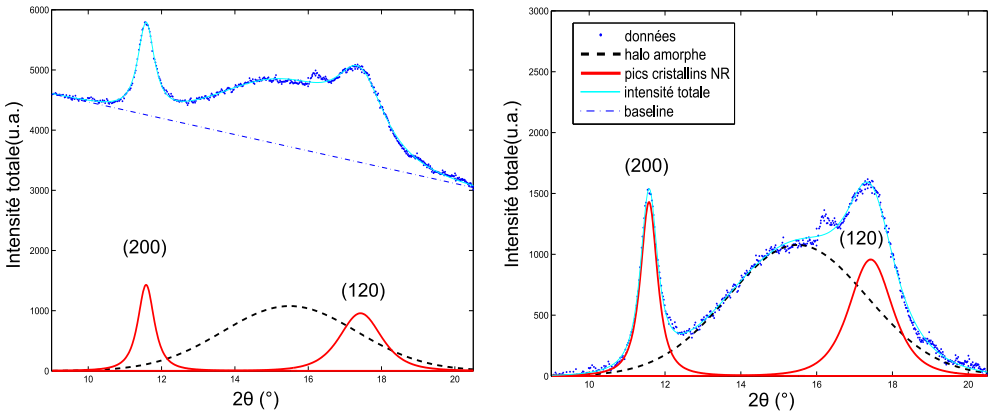
où $position$ est l'abscisse du centre de la fonction, $largeur$ est la demi-largeur de la fonction et m est un paramètre de forme (qui détermine notamment la forme du pied de la fonction). Dans un premier temps, il a été décidé de manière à s'affranchir du problème de fluctuation d'intensité diffractée totale abordé précédemment, de supprimer sur chaque spectre une ligne de base affine (ou « baseline » en anglais) comme illustré sur la Figure 3.29b. L'index initial de cristallinité défini suite à cette déconvolution est alors :

$$\chi_{initial} = \frac{I_{200}}{I_{200} + I_{amorphe}} \tag{3.6}$$

où I_{200} est l'intensité maximale du pic (200) (*i.e.* la hauteur du pic) et $I_{amorphe}$ l'intensité maximale du pic de la phase amorphe. Cette forme d'index de cristallinité est choisie du fait des très faibles taux de cristallinité observés notamment en pointe de fissure, qui induisent deux conséquences notables. Premièrement, pour des faibles taux de cristallinité, le pic (120) est très difficile à déconvoluer de la phase amorphe, d'où l'éviction du terme relatif à l'intensité de la tache (120) dans la formule du calcul de $\chi_{initial}$. Deuxièmement, toujours pour le cas des faibles taux, la déconvolution du pic (200) induit un élargissement excessif de la fonction de Pearson associée, ce qui a tendance à surestimer la valeur de l'index si l'on prend en compte l'aire intégrée des pics. Une façon de surmonter cette difficulté consiste à ne prendre en compte que la hauteur de chaque pic dans le calcul de l'index. La formule 3.6 est finalement très simpliste, mais a permis de déterminer rapidement la distribution de cristallinité au voisinage de la pointe de fissure dans le cas d'un seul matériau (Rublon *et al.*, 2013). Néanmoins, la définition de cet index se révèle trop grossière pour la finalité de ces travaux de doctorat. Très rapidement, une autre définition plus précise a donc été adoptée.



(a)



(b)

FIGURE 3.29 – Extraction du spectre d'intensité totale pour le calcul de l'index initial $\chi_{initial}$. (a) Extraction de l'intensité totale sur le cliché de diffraction le long d'un rayon correspondant à l'angle azimuthal des taches (120) et (200) (équateur). Les flèches indiquent la direction de traction. (b) Déconvolution du spectre d'intensité totale par des fonctions de Pearson VII avant (à gauche) et après (à droite) la suppression de la baseline.

Les nombreuses simplifications décrites dans le paragraphe précédent pour la définition de l'index $\chi_{initial}$ entraînent diverses erreurs que nous essayons de limiter en modifiant la manière de calculer cet index.

1. Tout d'abord, la suppression de la ligne de base pour s'affranchir du phénomène de fluctuation d'intensité diffractée altère la relation de proportionnalité nécessaire entre l'index et le taux volumique réel de cristallinité dans le matériau. L'introduction du facteur correctif α (cf. équation 3.3) a alors permis de corriger le phénomène de fluctuation sans avoir à recourir à la suppression de la ligne de base.

2. Deuxièmement, le fait de ne considérer que la hauteur et non l'aire du pic dans le calcul de l'index fausse non seulement la relation de proportionnalité évoquée précédemment entre l'index et le taux réel de cristallisation, mais suppose une taille de cristallites constante qui ne dépend ni du matériau, ni de l'élongation. Cette hypothèse est en partie justifiée dans Rublon *et al.* (2013) par les résultats de Trabelsi *et al.* (2003b) qui rapportent une taille de cristallite l_{200} constante au cours d'un cycle de traction-rétraction d'un NR chargé. En revanche, il faut pouvoir à terme justifier la comparaison des différents matériaux. L'index en question doit donc prendre en compte les intégrales de l'intensité, *i.e.* les aires des pics, et pas seulement leur hauteur.

3. Il est également nécessaire de prendre en compte l'influence du noir de carbone lors de la déconvolution des spectres pour le cas des mélanges chargés. Si aucun essai n'a été réalisé en ce sens lors du projet (acquisition d'un cliché sur un échantillon de poudre de noir de carbone par exemple), il a fallu situer le halo de diffusion dû à la charge d'une autre manière. Des échanges avec l'équipe de recherche PVMH du laboratoire MATEIS à Lyon, travaillant sur les mêmes matériaux dans le cadre d'une thèse Michelin (cf. Candau *et al.* (2012)) nous a finalement permis de connaître l'angle de Bragg du halo en question et donc de l'imposer dans le programme de déconvolution.

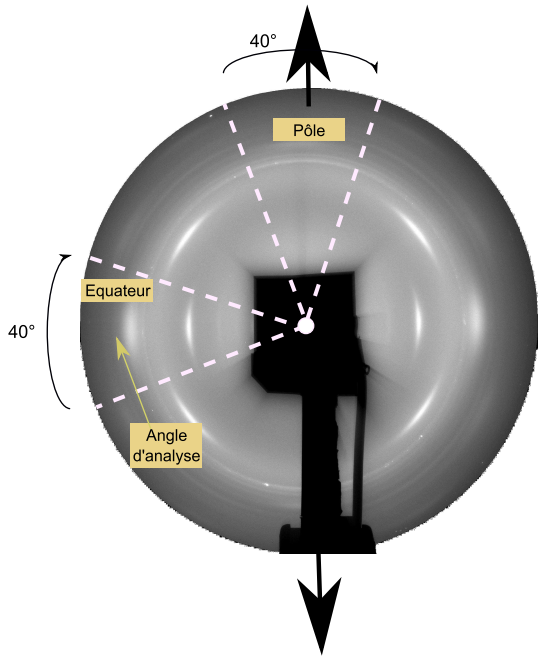
4. Enfin, l'angle d'intégration azimuthal de l'index initial défini précédemment (β=2°) est trop limité pour deux raisons majeures. La première est que la largeur azimuthale des taches, caractérisant la dispersion de l'orientation des cristallites, varie suivant l'élongation mais aussi suivant le matériau, l'addition de charge ayant en effet tendance à augmenter la désorientation des cristallites, *i.e.* à augmenter la largeur des taches de diffraction en azimuthal. Il est ainsi nécessaire d'augmenter l'angle du domaine d'intégration de manière à intégrer l'intensité sur toute la largeur azimuthale des taches (nous avons choisi ici un angle de 40°, suffisant pour intégrer toute la largeur des taches pour tous les matériaux). Par ailleurs, il faut également tenir compte de l'orientation de la partie amorphe avec l'élongation. Cette dernière a en effet tendance à s'orienter préférentiellement dans une direction entraînant une anisotropie azimuthale de l'intensité du halo amorphe, conformément à ce qui est rapporté dans la littérature, notamment par Toki *et al.* (2004a). De façon à considérer ce phénomène, il a été choisi d'intégrer la contribution de l'amorphe pour deux angles azimuthaux différents, correspondant aux zones équatoriale et polaire, et d'en faire la moyenne.

Toutes ces remarques ont alors conduit à la définition d'un nouvel index, illustrée sur

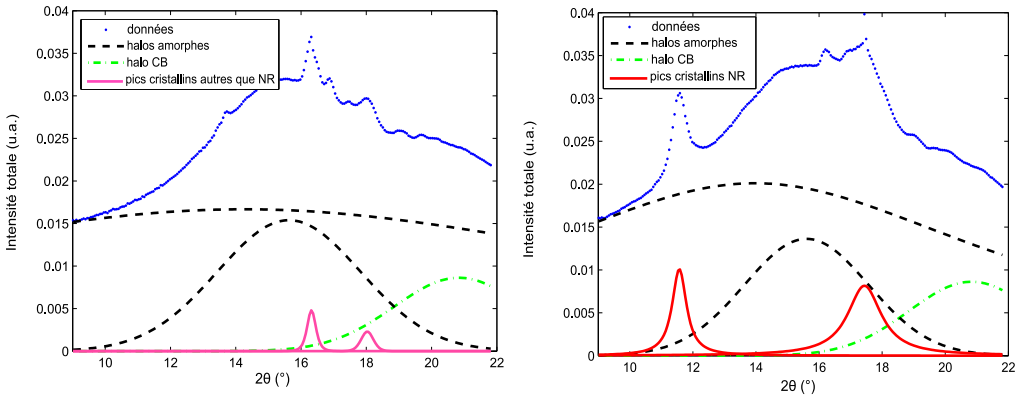
la Figure 3.30. Cet index s'écrit :

$$\chi = \frac{\int I_{200}}{\int I_{200} + \left(\int I_{amorphe-p} + \int I_{amorphe-eq}\right)/2} \tag{3.7}$$

où $\int I_{200}$, $\int I_{amorphe-p}$ et $\int I_{amorphe-eq}$ sont les intensités intégrées sur 2θ respectivement de la tache (200), de la phase amorphe à l'angle azimuthal moyen correspondant au pôle du cliché de diffraction et à l'équateur (cf. Figure 3.30a).



(a)



(b)

FIGURE 3.30 – Extraction du spectre d'intensité totale pour le calcul de l'index χ. (a) Domaines d'extraction de l'intensité totale sur le cliché de diffraction, pour deux angles azimuthaux moyens différents (correspondant au pôle et à l'équateur). Les flèches indiquent la direction de traction. (b) Déconvolution du spectre d'intensité totale par des fonctions de Pearson VII au pôle (à gauche) et à l'équateur (à droite). On notera la présence de pics parasites (notés « autres » dans la légende), déconvolués seulement dans le cas du spectre de l'intensité extraite au pôle. Leur déconvolution dans le cas de la direction équatoriale entraînant une hausse importante du temps de calcul compte tenu du grand nombre de pics.

Conclusion

Ce chapitre conclut la première partie de ce rapport qui a permis à la fois de préciser le contexte de la présente étude et de décrire les moyens expérimentaux de cette dernière. Nous avons décrit notamment en détails deux techniques expérimentales innovantes, réalisées *in situ* dans un MEB et dans un synchrotron à électrons, qui doivent permettre de caractériser à différentes échelles la zone située en pointe de fissure. La seconde partie s'attachera donc à décrire les différents résultats obtenus à partir de ces deux méthodes expérimentales, ce qui constitue sans nul doute le cœur de ce rapport. Toutefois, nous présenterons en premier lieu les résultats des caractérisations mécaniques uniaxiales et en propagation de fissure par fatigue des différents matériaux de l'étude.

Deuxième partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 4

Caractérisation des matériaux de l'étude

Ce chapitre présente les résultats de caractérisation des matériaux de l'étude. Le comportement uniaxial est d'abord abordé, avec d'une part les mesures de cristallinité lors des essais de traction réalisés au synchrotron et d'autre part la réponse mécanique lors d'essais de traction monotone et cyclique sur éprouvettes haltères. La caractérisation de la résistance à la propagation de fissures est ensuite présentée. Le tout doit alors permettre de cerner l'influence du taux de noir de carbone et du type d'élastomère sur à la fois la réponse mécanique, la cristallisation sous tension et l'aptitude à résister à la propagation de fissure.

Sommaire

4.1 Comportement uniaxial 92
4.1.1 Caractérisation de la cristallinité lors d'un cycle charge-décharge 92
4.1.2 Sollicitations monotones à rupture 95
4.1.3 Sollicitations cycliques 101
4.2 Caractérisation de la propagation de fissures en fatigue 108
4.2.1 Discussion sur l'importance du protocole expérimental 108
4.2.2 Résultats de fissuration 113
4.2.3 Bilan 119

4.1 Comportement uniaxial

4.1.1 Caractérisation de la cristallinité lors d'un cycle charge-décharge

Cas des mélanges de caoutchouc naturel

De manière à caractériser l'évolution de la cristallinité en fonction de l'élongation pour chacun de nos matériaux, des essais de charge et décharge sont réalisés au synchrotron SOLEIL suivant la méthode expérimentale décrite dans le chapitre 3. Nous choisissons de présenter dès maintenant ces mesures car elles vont permettre entre autres de discuter le comportement mécanique uniaxial présenté dans la suite. On rappelle qu'il s'agit ici d'un sixième cycle de charge-décharge, chaque éprouvette ayant préalablement subi cinq cycles d'accommodation pour s'affranchir de l'effet Mullins. L'élongation maximale est différente pour chaque matériau car égale à environ 90 % de l'allongement à rupture de chacun, ce dernier étant déterminé par des tests préliminaires à rupture sur les éprouvettes TR30.

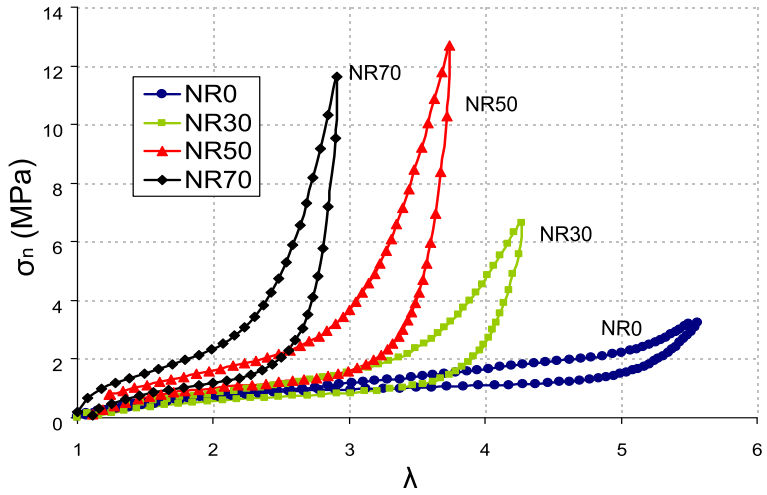
La Figure 4.1 présente les évolutions simultanées de la contrainte nominale $\sigma_n = F/S_0$, rapport de la force F et de la section initiale S_0, et de l'index de cristallinité χ en fonction de l'élongation λ pour les quatre caoutchoucs à matrice naturelle. Ces résultats sont globalement cohérents avec ceux rapportés dans la littérature concernant l'évolution de la SIC durant un essai quasistatique uniaxial et ont déjà été largement commentés par le passé (Trabelsi *et al.*, 2003b; Rault *et al.*, 2006a; Marchal, 2006; Beurrot-Borgarino, 2012). Quelques commentaires majeurs, déjà abordés dans le chapitre 1, sont cependant à rappeler. Premièrement, on constate que le début de la cristallisation et la fin de la fusion des cristallites se font à deux élongations différentes λ_C (pour « crystallization ») et λ_M (pour « melting ») (avec $\lambda_C > \lambda_M$). Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 4.1. Par ailleurs, l'addition de noir de carbone a tendance à augmenter à la fois la contrainte au sein du matériau et la cristallinité pour un λ donné. On note également qu'un taux de cristallinité plus important est atteint dans le cas de la matrice non chargée. Enfin, il apparait que le noir de carbone diminue les valeurs de λ_C et λ_M.

Mélange	NR0	NR30	NR50	NR70
λ_C	3,82	2,66	2,27	1,84
λ_M	2,61	2	1,66	1,5

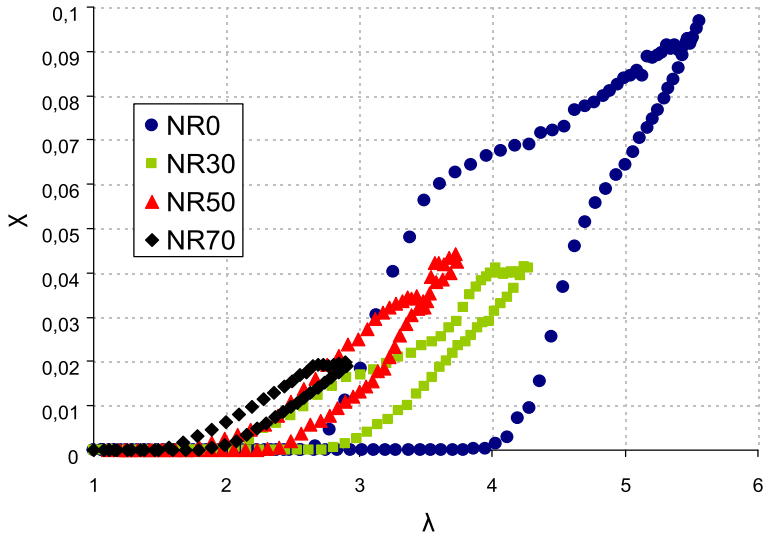
TABLE 4.1 – λ de début de cristallisation et de fin de fusion dans le cas des différents mélanges sollicités à température ambiante.

Remarque : on notera sur la Figure 4.1b l'apparition d'un plateau de cristallinité lors de la décharge du NR0. Ce phénomène est probablement dû au phénomène de « striction inverse » ou « inverse yielding effect », dû à une déformation inhomogène dans l'éprouvette, et étudié par différents auteurs (Trabelsi et al., 2003a; Albouy et al., 2005; Marchal, 2006).

Cette diminution des valeurs de λ_C et λ_M avec le taux de noir de carbone est à relier à une élongation locale des chaînes plus importante dans le cas d'un matériau chargé. La formule 4.1 de Bueche (1961), également connue sous le nom de « formule de Nielsen », évoquée dans le chapitre 1 permet alors de prendre en compte d'une manière relativement simple ce phénomène.

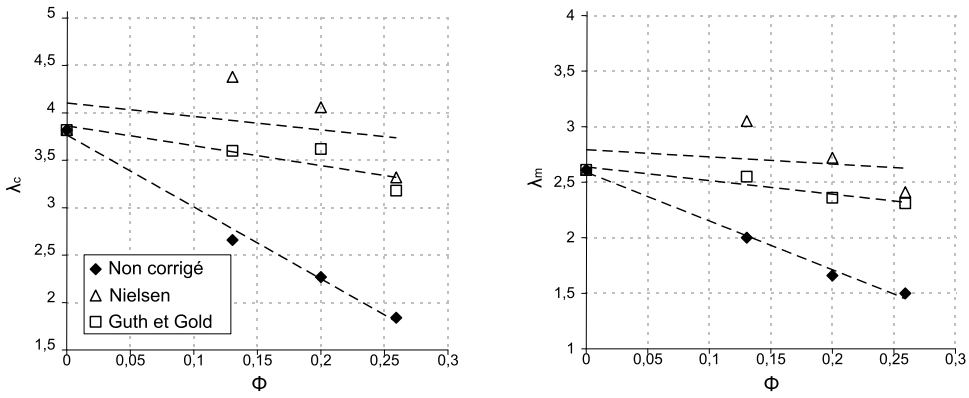


(a)



(b)

FIGURE 4.1 – Evolution de (a) la contrainte nominale σ_n et de (b) l'index de cristallinité χ, en fonction de λ lors de tests de charge-décharge uniaxiaux sur les mélanges de caoutchoucs naturels chargés à différents taux de noir de carbone.



(a) (b)

FIGURE 4.2 – Evolution de (a) λ_C et (b) λ_M, non corrigés et corrigés par les formules de Nielsen (1967) (ou Bueche (1961)) et de Guth et Gold (1938) en fonction de la fraction volumique de charge ϕ.

$$\lambda_{loc} = (\lambda_{glob} - 1)\frac{1}{1 - \phi^{\frac{1}{3}}} + 1 \tag{4.1}$$

avec λ_{loc} et λ_{glob} respectivement les élongations locale et globale et ϕ la fraction volumique de charge. En prenant en considération cette correction, on se rend compte sur la Figure 4.2 que les valeurs corrigées de λ_C et de λ_M, sans être totalement identiques, se rapprochent pour les différents matériaux à taux de charge différents. Etant données les incertitudes de mesure, on peut ainsi raisonnablement affirmer que les élongations de début et de fin de cristallisation sont principalement pilotées par l'amplification des déformations au sein du matériau et donc indirectement par le taux de charge. Les mêmes conclusions sont rapportées notamment par Chenal *et al.* (2007a) au vu des résultats similaires obtenus dans leur cas sur un NR chargé et un NR non chargé. On remarquera aussi sur la Figure 4.2 qu'une correction équivalente par la formule 1.3 de Guth et Gold (1938) mène aux mêmes conclusions. Ce modèle paraît d'ailleurs *a priori* plus efficace, sans que nous puissions en donner l'explication. De plus, la Figure 4.3 présente les résultats de la Figure 4.1b en fonction cette fois du λ_{loc} de l'équation 4.1. Il apparait sur cette dernière que les courbes des trois mélanges chargés semblent se superposer, ou tout du moins se rapprocher significativement, ce qui sous-entendrait encore une fois que la SIC serait pilotée par l'élongation locale sur l'ensemble du cycle de charge-décharge pour les matériaux chargés, et ce quel que soit le taux de charge pour un même taux de réticulation. En revanche, les conclusions semblent différentes pour le cas du NR0, ce qui marque ici les limites des modèles de Nielsen (1967) et de Guth et Gold (1938).

Cas du mélange de caoutchouc synthétique IR

Rappelons tout d'abord que la formulation à relativement faible taux de chaînes en configuration *cis*-1,4 (environ 89%) du mélange de caoutchouc synthétique IR50 a été choisie en début de thèse de sorte à inhiber partiellement ou totalement le phénomène ce cristallisation sous tension pour ce matériau. Une extension uniaxiale constante d'environ $\lambda = 3,6$ a cependant été imposée à éprouvette TR30 de ce mélange au synchrotron de manière à évaluer son aptitude à cristalliser. Contrairement à ce qui était attendu, le cliché de

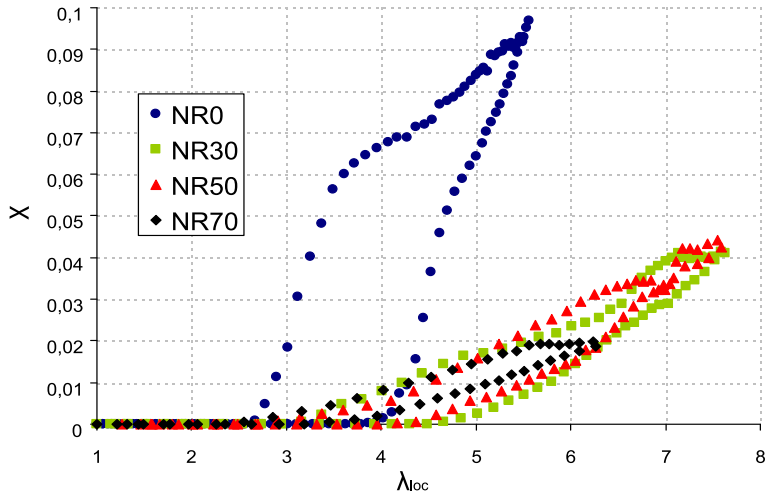


FIGURE 4.3 – Evolution de l'index de cristallinité χ en fonction de l'élongation locale λ_{loc} calculée à partir de l'équation 4.1.

diffraction de l'éprouvette IR50 à cette extension présente des taches de diffraction, relativement peu intenses toutefois, témoignant de la présence du phénomène de SIC même dans le cas d'un faible taux de chaînes de monomères en configuration *cis*-1,4. La quantification du cliché en termes d'index de cristallinité fournit alors une valeur χ= 0,0115. A titre de comparaison, le caoutchouc naturel chargé de la même quantité de noir de carbone (NR50) présente, pour la même extension $\lambda = 3,6$, un index de cristallinité χ= 0,039. On constate donc que le phénomène de SIC est fortement inhibé dans le cas de l'IR50 par comparaison directe au mélange NR50, tout du moins pour cette extension (de l'ordre d'un facteur 4 sur les index). Cependant, nous ne sommes pas en mesure de présenter dans ce rapport l'évolution de χ en fonction de λ dans le cas du mélange synthétique, étant donné que nous avons jugé initialement lors de la réalisation du projet que ce mélange ne cristallisait pas assez pour quantifier l'index sur l'ensemble d'un cycle de charge-décharge.

La mesure de la cristallinité lors d'un cycle charge-décharge, et notamment l'estimation des paliers λ_C et λ_M de début et de fin de cristallisation, permet d'évaluer *a priori* l'influence de la SIC sur les courbes de traction à rupture et sur la réponse mécanique à une sollicitation cyclique présentées dans les paragraphes suivants. On attend en effet un raidissement du comportement du matériau lors de l'apparition du phénomène de cristallisation.

4.1.2 Sollicitations monotones à rupture

Les essais de traction à rupture, classiquement utilisés pour caractériser la résistance d'un matériau à une déformation monotone imposée, sont dans cette étude réalisés au centre technique de Michelin sur une machine électromécanique de marque ZWICK, dotée d'une cellule de force d'une capacité maximale de 1 kN. Les échantillons sollicités sont des éprouvettes haltères de norme AFNOR H2. La vitesse de sollicitation est de 500 mm/min, correspondant à une vitesse de déformation d'environ 0,2 s^{-1}. Une étuve permet d'imposer une température d'essai variant de -40 °C à 150°C sous air. Enfin, un extensomètre optique permet de mesurer la déformation effective de la partie utile de l'éprouvette.

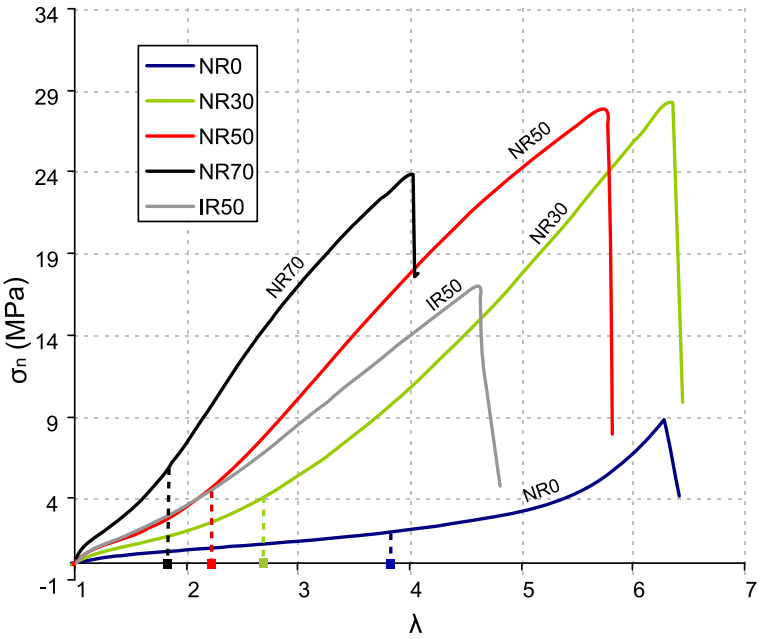


FIGURE 4.4 – Courbes de première traction à rupture des différents matériaux de l'étude à température ambiante. La chute brutale de contrainte marque le point de rupture de l'éprouvette. Les pointillés verticaux indiquent quant à eux les valeurs de λ_C mesurées lors des essais de diffraction.

Remarque : le protocole diffère sensiblement des essais uniaxiaux réalisés au synchrotron décrits dans la partie précédente. La différence de type d'échantillon (AFNOR H2 ≠ TR30) et de vitesse de déformation (0,2 s^{-1} ≠ 10^{-3} s^{-1}) notamment peuvent induire des différences non négligeables sur les courbes de traction.

Sollicitations à température ambiante

La Figure 4.4 présente les courbes de première traction à rupture réalisées sur les matériaux de l'étude à température ambiante. Nous représentons ici comme précédemment l'évolution de la contrainte nominale σ_n en fonction de λ jusqu'à rupture de l'échantillon. On note l'effet important de l'incorporation de noir de carbone qui augmente le module sur toute la courbe de traction, provoquant un renforcement du matériau, comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1. Les propriétés à rupture de chacun des mélanges (élongation à rupture $\lambda_{rupture}$, contrainte à rupture $\sigma_{n,rupture}$ et densité d'énergie de déformation à rupture $W_{rupture}$) sont répertoriées dans le Tableau 4.2, et leur évolution en fonction du taux de noir de carbone incorporé à la matrice est représentée sur les graphes de la Figure 4.5. Chaque essai de traction est répété trois fois et les valeurs des propriétés sont moyennées sur les trois essais. Rappelons avant toute chose la définition de la densité d'énergie de déformation à rupture :

$$W_{rupture} = \int_0^{\lambda_{rupture}} \sigma_n(\lambda) d\lambda \tag{4.2}$$

Cette énergie est classiquement déterminée par intégration de la courbe $\sigma_n - \lambda$ (*i.e.* l'aire sous la courbe). On relève sur les courbes de la Figure 4.5 un optimal pour les différentes propriétés à rupture aux alentours de 30 pce de noir, ce qui semble cohérent avec les ré-

Mélange	NR0	NR30	NR50	NR70	IR50
$\lambda_{rupture}$	6,4	6,4	5,8	4,1	4,8
$\sigma_{n,rupture}$ (MPa)	10,2	29,2	28,3	24,5	18
$W_{rupture}$ (MJ/m^3)	55,2	158,4	136,1	76,6	68,3

TABLE 4.2 – Propriétés à rupture des différents matériaux de l'étude à température ambiante.

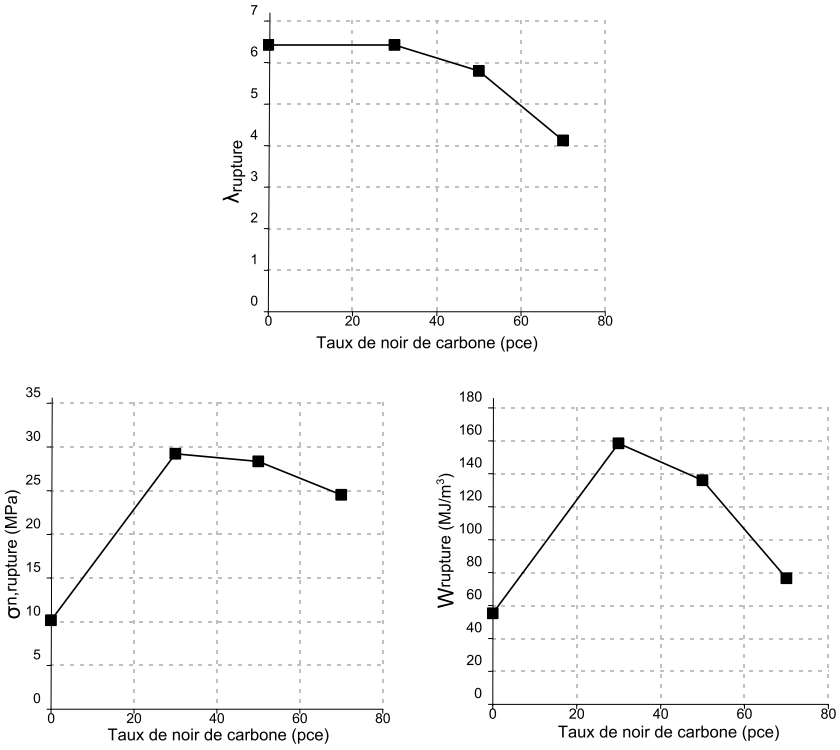


FIGURE 4.5 – Evolution des propriétés à rupture des mélanges naturels en fonction du taux de noir de carbone à température ambiante.

sultats rapportés par Holownia (1974) (cf. Figure 1.12).

La contrainte nominale présentée sur la Figure 4.4 est amplifiée au-delà d'une certaine extension pour les différents matériaux. On dit classiquement dans la littérature que les courbes présentent un « stress upturn ». Ce raidissement se produit à une extension λ correspondant approximativement à λ_C, ce qui conduit légitimement certains auteurs à voir derrière ce phénomène les conséquences du renforcement du matériau par les cristallites, qui agissent comme de nouveaux nœuds de réticulation au sein de la matrice de caoutchouc (Trabelsi *et al.*, 2003b; Marchal, 2006; Chenal *et al.*, 2007a). Ce phénomène est en effet visible dans le cas du NR non chargé, où il est maintenant bien reconnu que le raidissement observé pour des extensions supérieures à $\lambda = 4$ provient de l'effet renforçant des cristallites (Trabelsi *et al.*, 2003a; Albouy *et al.*, 2005; Rault *et al.*, 2006b). Dans le cas des caoutchoucs naturels chargés cependant, il est plus difficile de faire la distinction entre le durcissement provenant de la SIC et celui provenant de l'addition de charges et de l'extensibilité limite des chaînes (Flory, 1953). Il est alors possible de réduire et même de supprimer le phénomène de cristallisation en augmentant la température de l'essai, comme dans les études de Marchal (2006) ou de Rault *et al.* (2006a), la température permettant comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 de réduire la SIC.

Sollicitations à chaud

La Figure 4.6 présente les courbes de première traction à rupture de chaque matériau pour quatre températures d'essai différentes (ambiante, 60°C, 100°C, 120°C). En se basant sur les études précédentes de la littérature (Trabelsi, 2002; Marchal, 2006; Albouy *et al.*, 2005; Rault *et al.*, 2006a), on peut raisonnablement estimer qu'il n'y a plus (ou pratiquement plus) de cristallisation à 100°C. A 60°C, en revanche, il est probable qu'il reste des cristallites mais en quantité bien moindre qu'à température ambiante. Nous n'avons cependant pas pu confirmer ces hypothèses par des mesures de diffraction WAXD comme il aurait été nécessaire. Différents commentaires peuvent alors être faits sur les courbes de la Figure 4.6. Ces dernières marquent notamment l'effet de la cristallisation sur la réponse mécanique. On remarque en effet un adoucissement des contraintes avec l'élévation de la température dans le cas des trois caoutchoucs naturels chargés (NR30, NR50 et NR70), traduisant l'action durcissante des cristallites plus nombreuses à température ambiante. On notera également que le raidissement (« stress upturn ») dans les cas de ces matériaux apparait à une extension plus élevée lors d'un essai en température par rapport à l'essai réalisé à température ambiante. La validité des commentaires précédents est en partie confortée par les courbes de traction des mélanges NR0 (Figure 4.6a) et IR50 (Figure 4.6e). L'adoucissement avec l'augmentation de la température n'est pas constaté dans le cas du NR0 et est moins prononcé dans le cas du mélange IR50. Dans le cas du NR0, ceci s'explique par la rupture de l'échantillon qui intervient de manière précoce à chaud avant l'apparition de la cristallisation ($\lambda_C = 3,82$ à l'ambiante, cf. Tableau 4.1). Dans le cas du mélange synthétique IR50, l'adoucissement moins prononcé avec la température s'explique par un phénomène de SIC beaucoup moins important que dans le cas du caoutchouc naturel, d'après l'estimation de l'index évoqué précédemment. Ces différents résultats tendent à confirmer l'hypothèse avancée dans Rault *et al.* (2006a), à savoir que même dans le cas des mélanges chargés, le durcissement constaté sur la courbe de traction au dessus du λ_C est en majeure partie dû à la cristallisation sous tension.

Par ailleurs, on constate classiquement une dégradation des différentes propriétés à rupture avec l'augmentation de la température d'essai. Ces différentes propriétés à rupture

	Mélange	NR0	NR30	NR50	NR70	IR50
60°C	$\lambda_{rupture}$	4,5	7,1	6,1	4,2	3,6
	$\sigma_{n,rupture}$ (MPa)	2,2	25,3	25,1	20,4	11
	$W_{rupture}$ (MJ/m^3)	7,8	154,5	127,7	64,9	28,9
100°C	$\lambda_{rupture}$	3,4	5	5,8	3,9	3,1
	$\sigma_{n,rupture}$ (MPa)	1,6	10	18,8	15,9	7,1
	$W_{rupture}$ (MJ/m^3)	3,9	40,5	90,7	46,8	14,7
120°C	$\lambda_{rupture}$	2,9	5,3	5,1	3,8	3,2
	$\sigma_{n,rupture}$ (MPa)	1,4	10,7	13,7	14,1	7,6
	$W_{rupture}$ (MJ/m^3)	2,7	46,6	56	40	17

TABLE 4.3 – Propriétés à rupture des différents matériaux de l'étude pour différentes températures d'essai.

sont répertoriées dans le Tableau 4.3 et leur évolution en fonction de la température est tracée sur les graphes de la Figure 4.7. On notera que les valeurs rapportées dans le Tableau 4.3 sont moyennées sur trois essais, alors que les courbes de la Figure 4.6 sont issues d'un seul essai.

Effet d'un vieillissement thermique

Une partie des éprouvettes à notre disposition a subi une étape préliminaire de vieillissement thermique pendant cinq jours à 130°C. Une atmosphère inerte est cependant indispensable de manière à éviter tout risque de thermo-oxydation. Dans la mesure où nous n'avions pas à ce moment accès à une enceinte thermique à atmosphère contrôlée, les éprouvettes en question ont été regroupées au préalable dans un sachet en polyamide transparent et résistant à la température, rempli d'azote, comme illustré sur la Figure 4.8. Un joint résistant aux hautes températures assure alors l'étanchéité du dispositif. Une partie de ces éprouvettes a ensuite été testée par gonflement au solvant au centre technique de Michelin, dans le but de révéler les caractéristiques du réseau de vulcanisation, et notamment la proportion de ponts monosulfures, disulfures et polysulfures. La comparaison avec d'autres mesures effectuées sur des éprouvettes vierges de tout vieillissement thermique permet finalement de déterminer l'impact d'une telle étape de vieillissement sur le réseau de vulcanisation. Comme souligné sur les diagrammes de la Figure 4.9, il apparait que cette étape a pour conséquence de raccourcir sensiblement les longueurs pontales, comme en témoigne la nette augmentation des ponts monosulfures pour l'ensemble des mélanges, et la chute du nombre de ponts disulfures et polysulfures (on notera d'ailleurs que la baisse du nombre de ponts disulfures est la plus significative). Le taux de noir de carbone par ailleurs, ne semble pas affecter sensiblement les effets de ce vieillissement.

Le comportement mécanique uniaxial d'une éprouvette TR30 du mélange NR50 ayant subi ce vieillissement thermique est alors confronté à celui d'une éprouvette vierge (cf. Figure 4.10), et laisse apparaitre une chute très importante des propriétés à rupture. Cependant, l'observation de l'éprouvette de traction durant le test montre que la surface de cette dernière est parsemée d'une multitude de microfissures perpendiculaires à la direction de traction, caractéristiques d'une attaque oxydante (Li et Koenig, 2005). Malgré toutes les précautions prises lors de la confection du sachet à atmosphère azotée (avec notamment différents balayages d'azote avant fermeture du sachet), il semble donc que la présence

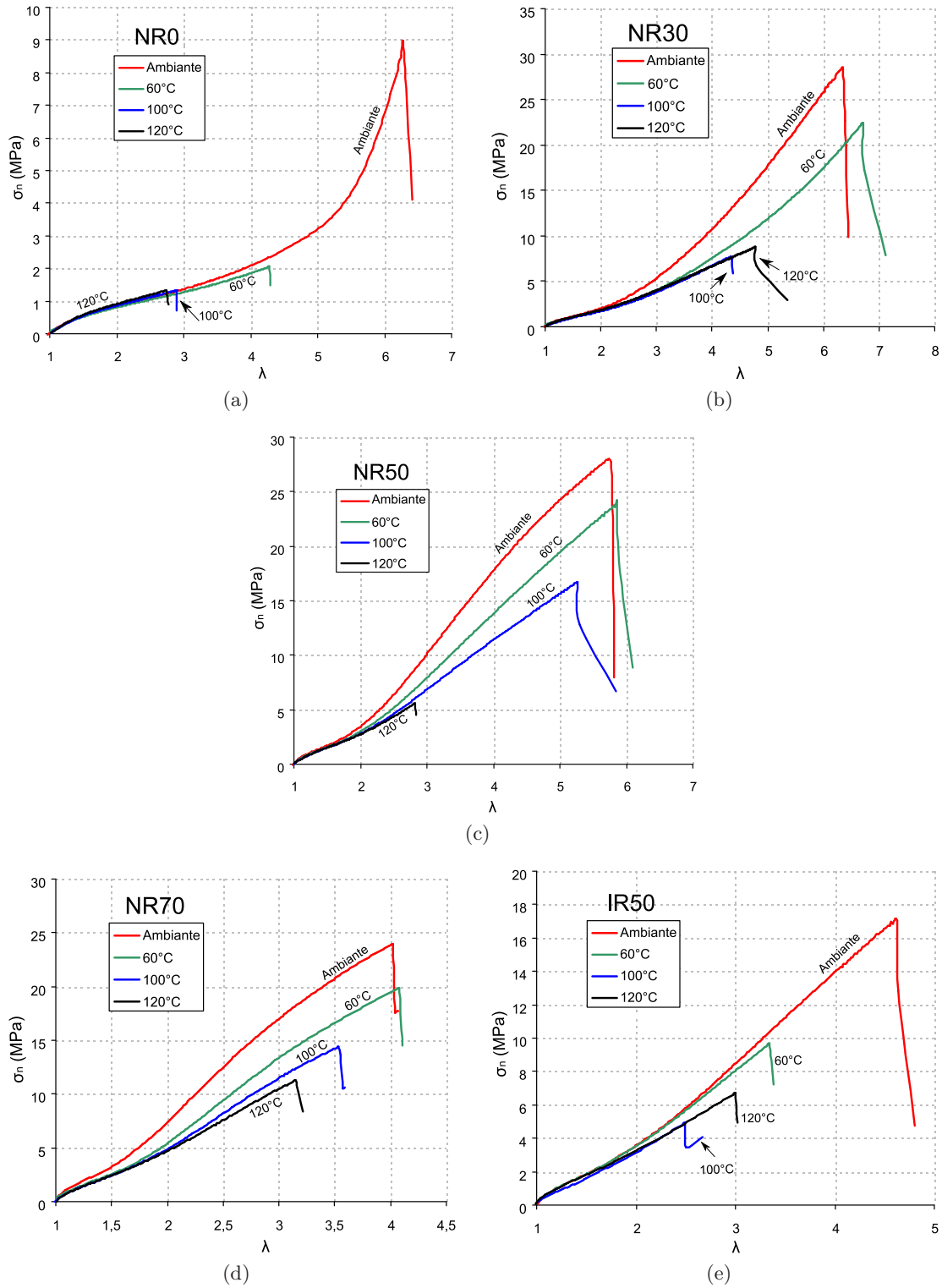


FIGURE 4.6 – Courbes de première traction à rupture à température ambiante, 60°C, 100°C et 120°C, pour les différents matériaux de l'étude. (a) NR0, (b) NR30, (c) NR50, (d) NR70, (e) IR50. Les échelles des axes peuvent varier d'un graphique à l'autre. La chute brutale de contrainte marque le point de rupture de l'éprouvette.

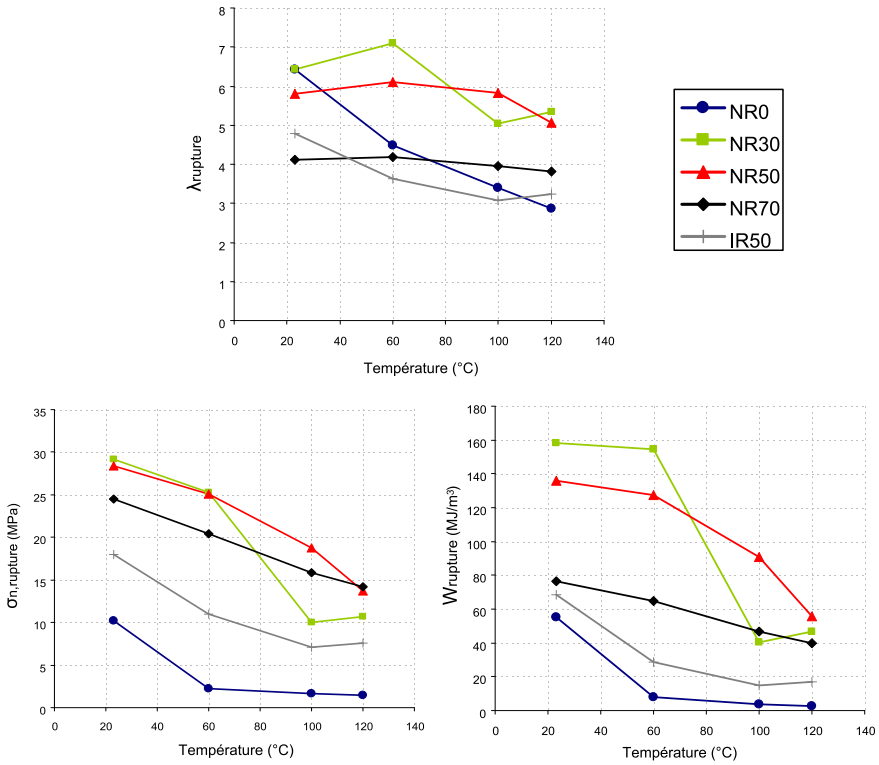


FIGURE 4.7 – Evolution des propriétés à rupture en fonction de la température d'essai pour les différents matériaux de l'étude.

d'une petite quantité d'oxygène ait subsisté durant les cinq jours de traitement thermique, qui s'avérerait finalement être de nature thermo-oxydante, expliquant ainsi la rupture précoce de l'éprouvette de traction. Aucune mesure WAXD de cristallinité n'a ainsi pu être envisagée sur une telle éprouvette vieillie compte tenu de la rupture précoce intervenant avant même l'extension limite λ_C de début de cristallisation. En revanche, nous verrons par la suite que des mesures WAXD ont pu être réalisées au voisinage d'une pointe de fissure d'une éprouvette demi-PS ayant subi cette même étape de vieillissement thermique (cf. partie 6.2.3).

4.1.3 Sollicitations cycliques

De manière à évaluer la réponse mécanique lors de chargements cycliques, les éprouvettes AFNOR H2 (non vieillies) ont été sollicitées en charge et décharge à différentes extensions. La machine ZWICK précédente n'étant pas disponible pour la réalisation de ces essais, ces derniers ont été réalisés sur une machine de traction différente de marque INSTRON, équipée du même capteur de 1 kN que la ZWICK, et possédant une course maximale de 550 mm. La vitesse de sollicitation est toujours de 500 mm/min. La différence majeure est qu'ici la déformation de l'éprouvette est seulement évaluée en fonction du déplacement de la traverse car la machine n'est pas équipée d'un extensomètre optique. Cela introduit une erreur notable sur la déformation réelle de la partie utile de l'éprouvette, mais les discussions qualitatives qui vont suivre restent valables.

FIGURE 4.8 – Sachet en polyamide contenant les éprouvettes sous atmosphère azotée, pour le vieillissement thermique de cinq jours à 130°C.

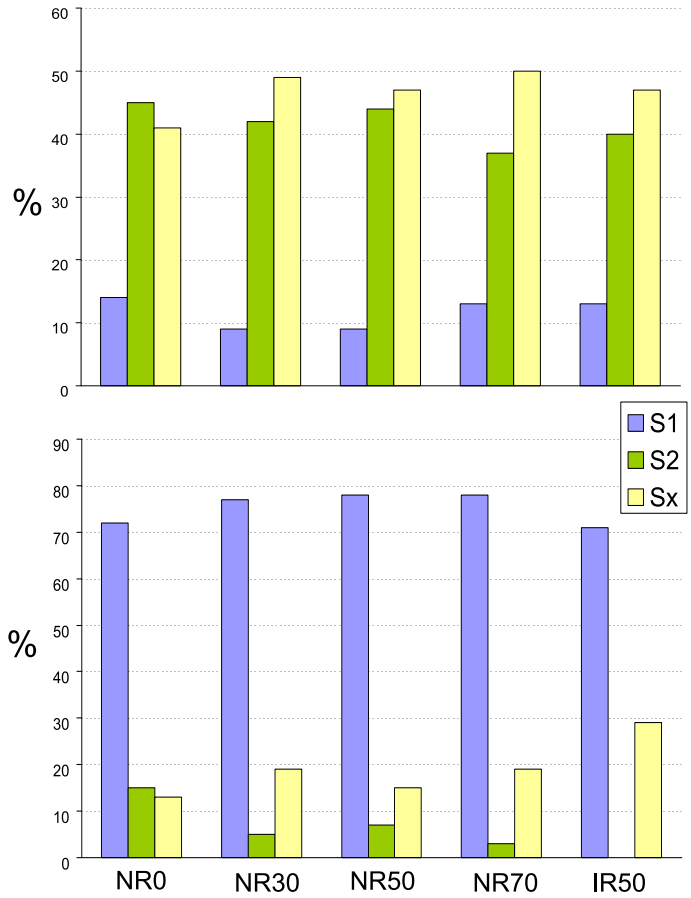


FIGURE 4.9 – Impact du vieillissement thermique (cinq jours à 130°C dans un sachet d'azote) sur les longueurs de ponts de soufre (S1 : ponts monosulfures. S2 : ponts disulfures. Sx : ponts polysulfures). En haut : avant vieillissement. En bas : après vieillissement.

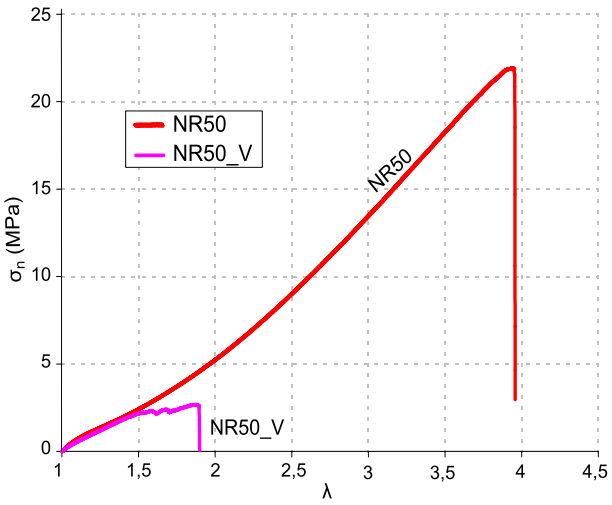


FIGURE 4.10 – Impact du vieillissement thermique sur le comportement en traction du mélange NR50. NR50-V correspond à l'essai sur éprouvette vieillie. Type d'éprouvette : TR30. Vitesse de déformation : 0,2 s^{-1}. La chute brutale de contrainte marque le point de rupture de l'éprouvette.

Sollicitations à température ambiante

La Figure 4.11 présente les réponses mécaniques des différents matériaux pour des sollicitations cycliques selon un chemin de chargement spécifique. Cinq cycles sont effectués pour trois extensions différentes successives à $\lambda = 2,45$, $\lambda = 3,9$ et $\lambda = 5,36$ (qui correspondent respectivement à 25%, 50% et 75% de l'élongation globale à rupture d'une éprouvette du mélange de référence NR50), comme schématisé sur la Figure 4.11a. L'éprouvette est ensuite amenée à rupture. Ce chargement permet ainsi de différencier les réponses mécaniques des différents matériaux. On note tout d'abord la différence de dissipation d'énergie matérialisée par l'aire d'hystérèse entre les courbes de charge et de décharge d'un cycle donné. Comme attendu, plus le taux de noir de carbone est élevé, plus l'hystérèse mécanique est importante. Dans le cas du mélange non chargé (cf. Figure 4.11b), la faible hystérèse est presque exclusivement due à la SIC, comme avancé dans la revue biliographique en début de mémoire (cf. partie 1.2.1). Dans le cas des autres mélanges en revanche, il est difficile de séparer les contributions des charges et de la cristallisation. La différence importante d'hystérèse entre le premier cycle à extension donnée et les suivants est due à l'effet Mullins.

Un autre aspect important à noter réside dans l'écart observé avec la courbe de première charge à rupture, également tracée sur les courbes de la Figure 4.11. Cet écart est significatif dans le cas des quatre matériaux à matrice naturelle (NR0, NR30, NR50 et NR70). Le phénomène de relaxation structurale complexe qui a lieu lors des transformations de phases (passage d'une phase amorphe à une phase semi-cristalline) peut *a priori* fournir une première explication de l'écart observé. Les courbes de la Figure 4.11f tendent à confirmer cette hypothèse puisque l'écart avec la courbe de première charge semble se réduire dans le cas du caoutchouc synthétique pour lequel le phénomène de SIC est fortement inhibé. D'autres résultats de la littérature vont également dans ce sens, comme l'étude de Merckel (2012) qui compare un caoutchouc naturel chargé à un SBR chargé, et qui montre que dans le cas du SBR non-cristallisable sous tension, la courbe de cyclage

« rattrape » parfaitement la courbe de première charge. L'étude encore plus récente de Demassieux (2012), montrant des courbes de cyclage sur le NR50, l'IR50 (exactement les mêmes matériaux que ceux du présent manuscrit) et un SBR également chargé à 50 pce de noir de carbone semble confirmer ces affirmations (la courbe de cyclage du SBR rattrape parfaitement la courbe de charge, celle du NR montre en revanche un écart important à cette courbe, et celle du mélange synthétique IR présente un comportement intermédiaire). L'observation de la réponse mécanique lors d'un tel chemin de chargement pourrait alors permettre d'identifier le phénomène de cristallisation sous tension dans un élastomère, comme le suggère Merckel (2012) dans son manuscrit de thèse.

Par ailleurs, on retiendra de ces courbes de traction cyclique, d'une part les déformations rémanentes des éprouvettes lors du retour à une contrainte nulle, qui sont d'autant plus importantes que les matériaux sont chargés (de l'ordre de 100% de déformation rémanente dans le cas du NR70) et d'autre part l'augmentation de l'allongement à rupture par rapport à la courbe de première charge (et ceci même en tenant compte de la déformation rémanente).

La Figure 4.12a permet de comparer à même échelle les réponses mécaniques des différents matériaux lors des deux premiers cycles effectués à $\lambda = 5,36$. On constate comme évoqué précédemment une augmentation de la dissipation d'énergie avec l'augmentation du taux de noir de carbone. De manière à quantifier l'effet Mullins, le rapport $\Omega = \sigma_{n,cycle2}/\sigma_{n,cycle1}$ des contraintes nominales maximales atteintes lors des deux premiers cycles est représenté en fonction du taux de charge renforçante sur la Figure 4.12b. En accord avec les données de la littérature (cf. chapitre 1), on observe une augmentation de l'adoucissement des contraintes avec le taux de noir de carbone et avec l'extension maximale. On remarquera toutefois une « incohérence » entre les matériaux NR50 et NR70 à $\lambda = 5,36$, sans que nous puissions être en mesure de l'expliquer.

Sollicitations à chaud

La Figure 4.13 montre les courbes de traction cyclique sur le mélange NR50, issues du même chemin de chargement que celui du paragraphe précédent, mais pour des températures d'essai différentes (température ambiante, 60°C, 100°C et 130°C). Les résultats des essais effectués sur les autres matériaux ne sont pas présentés ici, dans la mesure où les interprétations relatives au NR50 sont transposables aux autres matériaux. On notera avant toute chose que l'installation de l'enceinte thermique sur la machine de traction limite considérablement la course des vérins, ce qui fait que les éprouvettes testées à chaud ne sont pas rompues. Les courbes des Figures 4.13c, 4.13d et 4.13e ne vont donc pas jusqu'à rupture.

Une première constatation étonnante apparait lors de l'observation de ces différentes courbes : l'écart de la courbe de traction cyclique avec la courbe de traction monotone de première charge persiste aux températures les plus élevées. En se basant toujours sur l'hypothèse probable suggérant que la SIC a disparu (ou a très fortement diminué) au delà de 100°C (Trabelsi, 2002; Marchal, 2006; Albouy *et al.*, 2005; Rault *et al.*, 2006a), il n'est alors plus possible d'imputer ce phénomène à la seule cristallisation sous tension. Cette particularité de la réponse mécanique du NR lors d'un tel chemin de chargement pourrait provenir en revanche de la structure moléculaire particulière de ce type de matériau. Le très bon alignement des chaînes de monomères (dû en grande partie à leur conformation *cis*-1,4 majoritaire comme présenté dans le chapitre 1) et leur grande mobilité, à l'origine du

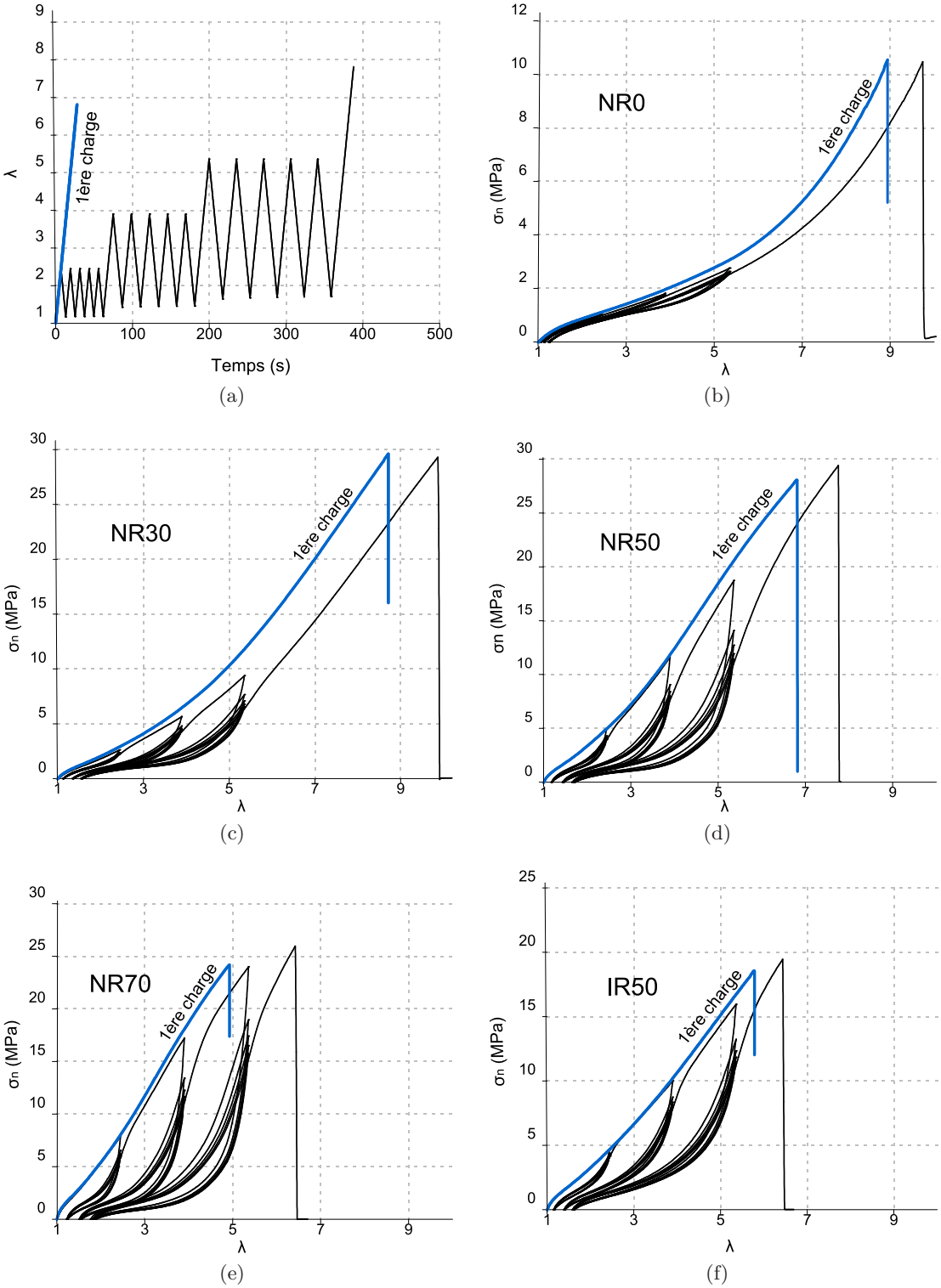
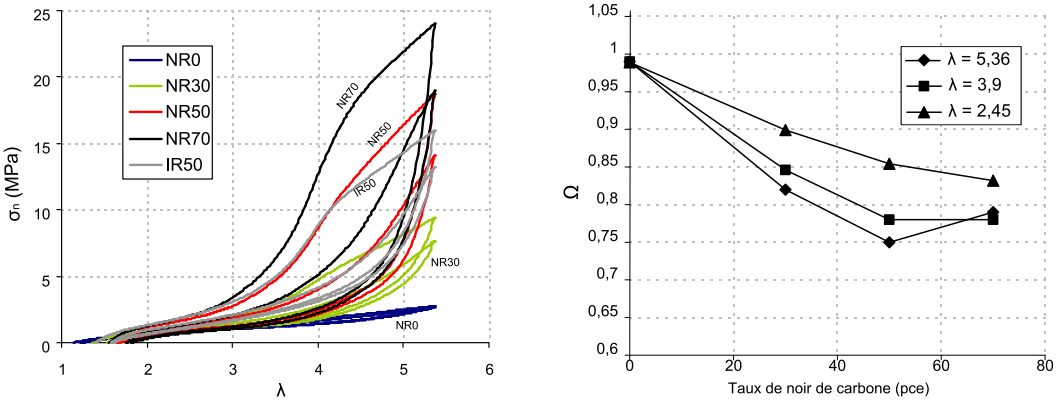


FIGURE 4.11 – Courbes de traction cyclique des différents mélanges à température ambiante. (a) Chemin de chargement, (b) NR0, (c) NR30, (d) NR50, (e) NR70, (f) IR50. Les échelles de l'axe des ordonnées peuvent varier d'un graphe à l'autre. La chute brutale de contrainte marque le point de rupture de l'éprouvette.



(a) (b)

FIGURE 4.12 – Caractérisation de l'effet Mullins pour les différents matériaux : (a) deux premiers cycles à $\lambda = 5,36$. (b) Evolution du rapport $\Omega = \sigma_{n,cycle2}/\sigma_{n,cycle1}$ en fonction du taux de noir de carbone.

phénomène de cristallisation sous tension, étant toujours présents même aux températures élevées. On constate également lors de l'observation des différents graphes que l'hystérèse mécanique tend à diminuer avec l'augmentation de la température, aussi bien en comparant les premiers cycles que les cinquièmes cycles (après atténuation de l'effet Mullins) de chaque palier de déformation. De la même manière, le raidissement (« stress upturn ») apparaît moins prononcé avec l'élévation de la température. Il faut très vraisemblablement voir ici, aussi bien pour la diminution de l'hystérèse mécanique que pour l'adoucissement du « stress upturn », les conséquences de la disparition progressive du phénomène de SIC. Enfin, il semble que les déformations rémanentes ne soient pas affectées par l'augmentation de la température d'essai.

De manière à, comme précédemment, caractériser et quantifier l'effet Mullins, mais cette fois en fonction de la température d'essai, les deux premiers cycles des courbes de la Figure 4.13 au palier d'extension $\lambda = 5,36$ sont reportés pour chaque température à même échelle sur le graphe de la Figure 4.14a. En plus de la diminution bien visible de l'hystérèse entre la courbe de charge et celle de décharge, on note également une baisse de l'adoucissement des contraintes avec la température, comme le souligne la Figure 4.14b. Pour chaque extension maximale, le rapport $\Omega = \sigma_{n,cycle2}/\sigma_{n,cycle1}$ tend à augmenter, traduisant une diminution de l'effet Mullins avec la température, ce qui va dans le sens des mesures déjà rapportées par Amin *et al.* (2010).

Remarque : précisons que les conditions expérimentales, comme la vitesse de déformation relativement rapide de 500 mm/min et l'absence d'extensomètre, peuvent altérer les interprétations décrites précédemment. Il serait intéressant de réaliser de nouveau ces essais dans des conditions de vitesse de chargement quasistatiques avec extensomètre.

Les différents essais mécaniques uniaxiaux présentés précédemment permettent ainsi d'entrevoir le comportement des matériaux de l'étude en grandes déformations. Ils semblent *a priori* s'écarter quelque peu de la démarche scientifique globale de ce travail de doctorat qui s'intéresse plus particulièrement aux fissures de fatigue, mais une telle étape préalable nous a cependant semblé nécessaire pour caractériser divers phénomènes qui peuvent tout à fait survenir dans le voisinage de la pointe de fissure de fatigue, comme l'effet Mullins

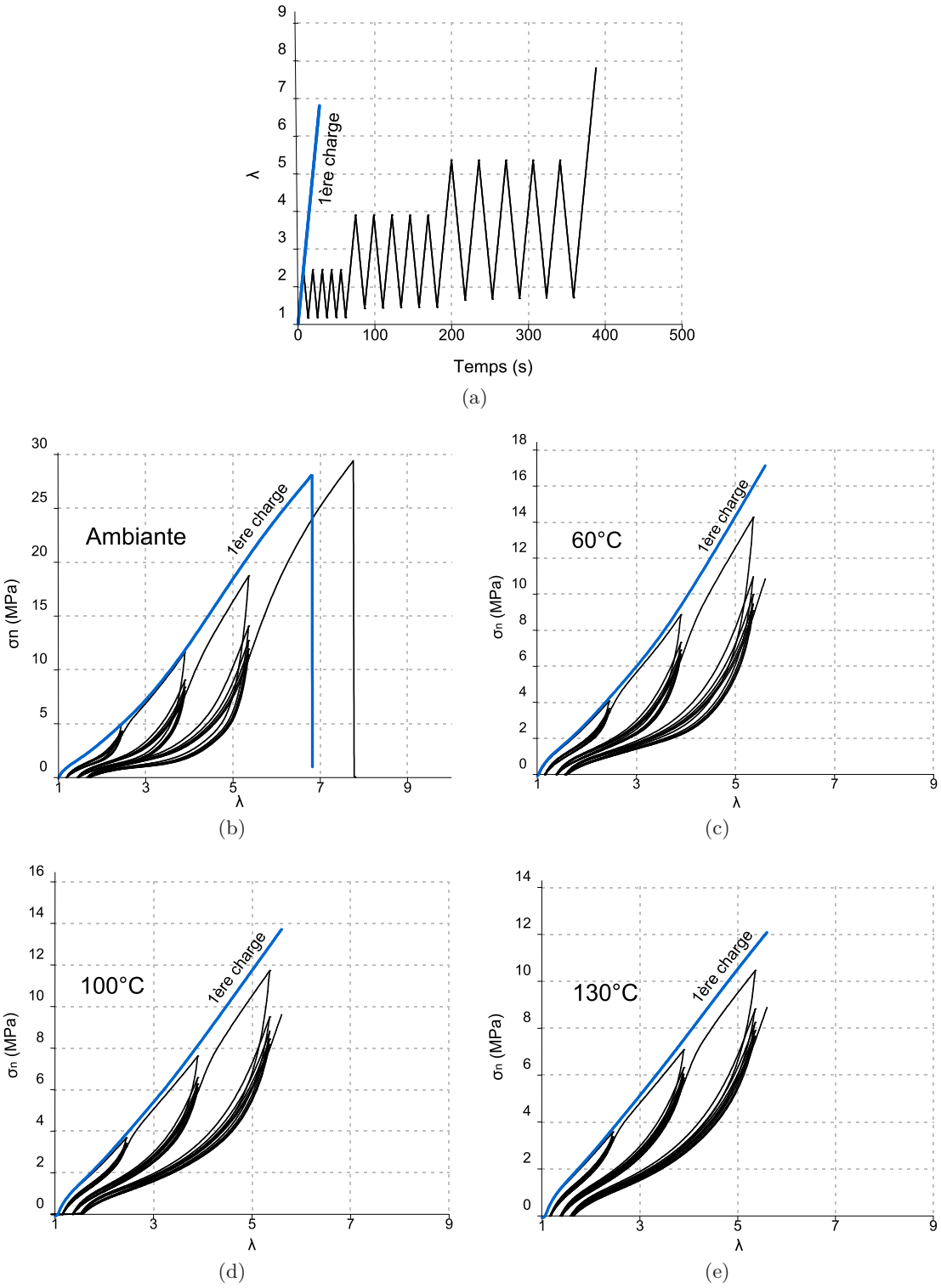
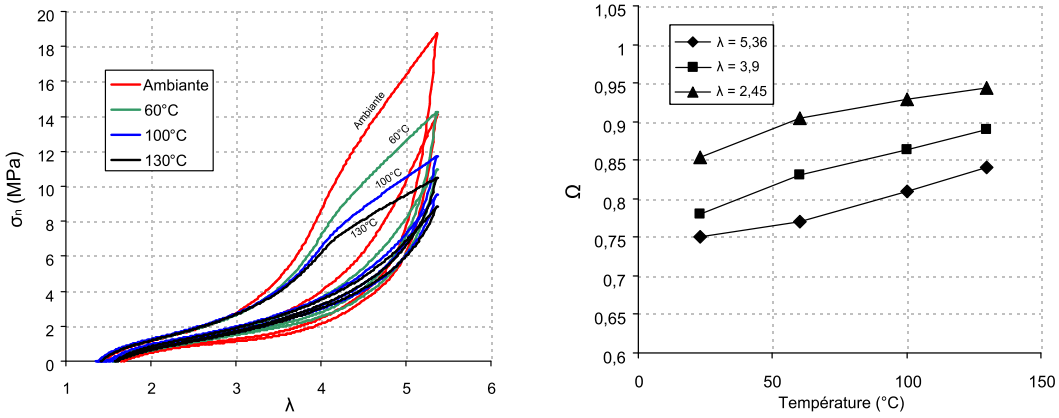


FIGURE 4.13 – Courbes de traction cyclique à différentes températures dans le cas du mélange NR50. (a) Chemin de chargement, (b) température ambiante, (c) 60°C, (d) 100°C, (e) 130°C. Les échelles de l'axe des ordonnées peuvent varier d'un graphe à l'autre. La chute de contrainte dans le cas de (b) marque le point de rupture de l'éprouvette.



(a) (b)

FIGURE 4.14 – Caractérisation de l'effet Mullins pour différentes températures d'essai sur un mélange NR50 : (a) deux premiers cycles à $\lambda = 5,36$ pour différentes températures. (b) Evolution du rapport $\Omega = \sigma_{n,cycle2}/\sigma_{n,cycle1}$ en fonction de la température d'essai.

ou l'hystérèse mécanique (témoin d'une dissipation d'énergie). Ces derniers ont également permis d'estimer les élongations critiques de début de cristallisation et de fin de fusion pour chaque matériau à matrice naturelle, qui sont des paramètres primordiaux pour la suite de l'étude.

4.2 Caractérisation de la propagation de fissures en fatigue

Connaissant maintenant le comportement mécanique uniaxial des cinq matériaux de l'étude, nous présentons et discutons à présent leur comportement en termes de propagation de fissure en fatigue. Toutefois, nous choisissons de débuter cette section par une discussion sur l'influence notable du protocole expérimental sur les mesures de vitesses de propagation. Dans la suite, les différents résultats sont classiquement représentés sur des graphes à échelle logarithmique donnant l'évolution de la vitesse de fissuration dc/dn en nm/cycle en fonction du taux de restitution d'énergie G en J/m^2. On notera également que, dans cette étude, nous nous focalisons uniquement sur le régime de Paris de la loi $dc/dn = f(G)$, abordé dans la revue bilbiographique du chapitre 2. Par conséquent, nous ne nous intéressons pas aux valeurs critiques de G qui entraînent la rupture des éprouvettes PS en quelques cycles.

4.2.1 Discussion sur l'importance du protocole expérimental

Comme nous l'avons spécifié dans le chapitre 3, de manière à ce qu'il soit répétable à l'identique lors du projet au synchrotron, le protocole mis en place dans le cas de ces travaux pour mesurer les vitesses d'avancée des fissures de fatigue dans nos mélanges (« Protocole Synchrotron »), décrit dans le chapitre 3, diffère quelque peu de celui en vigueur depuis un certain nombre d'années dans l'entreprise (« Protocole Michelin »). Le Tableau 4.4 synthétise brièvement les différences entre les deux (en rappelant que l'on pourra se reporter si besoin au chapitre 3 pour plus de détails sur ces protocoles). Les points de mesure reportés sur les graphes de la Figure 4.15 traduisent l'impact du type de protocole employé sur le comportement en fissuration des mélanges NR0, NR50 et IR50. On remarque immédiatement que l'impact est notable dans le cas des matrices chargées, mais que le protocole semble peu influencer les mesures effectuées sur le NR0. Ces résultats,

Paramètre	Protocole Synchrotron	Protocole Michelin
Accommodation	300 cycles	1000 cycles
Type de signal	sinus	Haversine
Fréquence d'essai	2 Hz	variable ($\dot{\lambda}$=10 s^{-1})
Correction du passage en compression	non ($R_F < 0$)	oui ($R_F = 0$)

TABLE 4.4 – Principales différences entre le protocole expérimental utilisé (« Protocole Synchrotron ») avec le protocole en vigueur au sein de l'entreprise depuis plusieurs années (« Protocole Michelin »). $\dot{\lambda}$ désigne la vitesse de déformation globale, et $R_F = F_{min}/F_{max}$ le rapport des valeurs extrêmales du signal de force durant la sollicitation cyclique.

associés aux résultats très dispersés de la littérature, suggèrent alors qu'un ou plusieurs paramètres du protocole expérimental influent de façon non négligeable sur les mesures de vitesses de fissuration, tout du moins dans le cas des mélanges chargés. Divers essais de fissuration sur le mélange NR50 ont alors été envisagés puis mis en œuvre de manière à isoler ce (ces) paramètre(s) en question.

En ce sens, la Figure 4.16 représente les résultats de fissuration pour le mélange naturel chargé à 50 pce (NR50) dans le cas des deux protocoles précédemment évoqués. Une troisième série de mesures a cependant été réalisée à partir du « Protocole Synchrotron », mais en s'attachant cette fois à corriger simultanément le passage en compression, comme dans le cas du protocole « Protocole Michelin », tout autre paramètre restant par ailleurs inchangé. La quasi-superposition de ces points de mesure (compte tenu de la dispersion expérimentale), avec ceux issus du test réalisé en suivant le « Protocole Synchrotron » permet alors raisonnablement de mettre hors de cause le paramètre « correction du passage en compression » en ce qui concerne les différences de vitesses observées sur les Figures 4.15b et 4.15c.

D'autre part, la Figure 4.17 souligne l'influence d'un autre paramètre essentiel, à savoir la fréquence de sollicitation de l'échantillon de caoutchouc. Aux mesures de vitesses obtenues par les protocoles « Protocole Synchrotron » et « Protocole Michelin », sont comparées les mesures issues de deux protocoles hybrides, basés sur les mêmes paramètres que le « Protocole Synchrotron » hormis la fréquence de sollicitation. L'une des séries de mesures est obtenue en imposant une fréquence constante de 8 Hz (valeur choisie car étant environ égale à la moyenne de fréquence des essais réalisés à $\dot{\lambda}$= 10 s^{-1}), tandis que l'autre série de points est réalisée à vitesse de déformation constante $\dot{\lambda}$= 10 s^{-1}. Le fait que les mesures réalisées à $\dot{\lambda}$= 10 s^{-1} se rapprochent sensiblement de celles réalisées en suivant le « Protocole Michelin » tend à démontrer que la vitesse (ou fréquence) de sollicitation est le paramètre influant recherché. On remarquera aussi que les points mesurés à fréquence constante de 8 Hz suivent également la même tendance, traduisant le fait qu'une augmentation de fréquence entraine une diminution de dc/dn dans le cas des faibles G. L'effet paraît en revanche beaucoup moins net dans le cas des fortes valeurs de taux de restitution d'énergie. Il est tout à fait envisageable qu'un autre paramètre (type de signal notamment) intervienne de façon majeure sur cette plage de G mais le manque de temps alloué à la réalisation de ces essais n'a pas permis de conclure sur ce point. Cette diminution de dc/dn avec la fréquence d'essai n'a étonnamment pas été rapportée dans les rares études s'intéressant au sujet sur le caoutchouc naturel chargé (Young, 1986; Kaang *et al.*, 2006). Les différences de composition des matériaux rentrent sans doute en compte dans

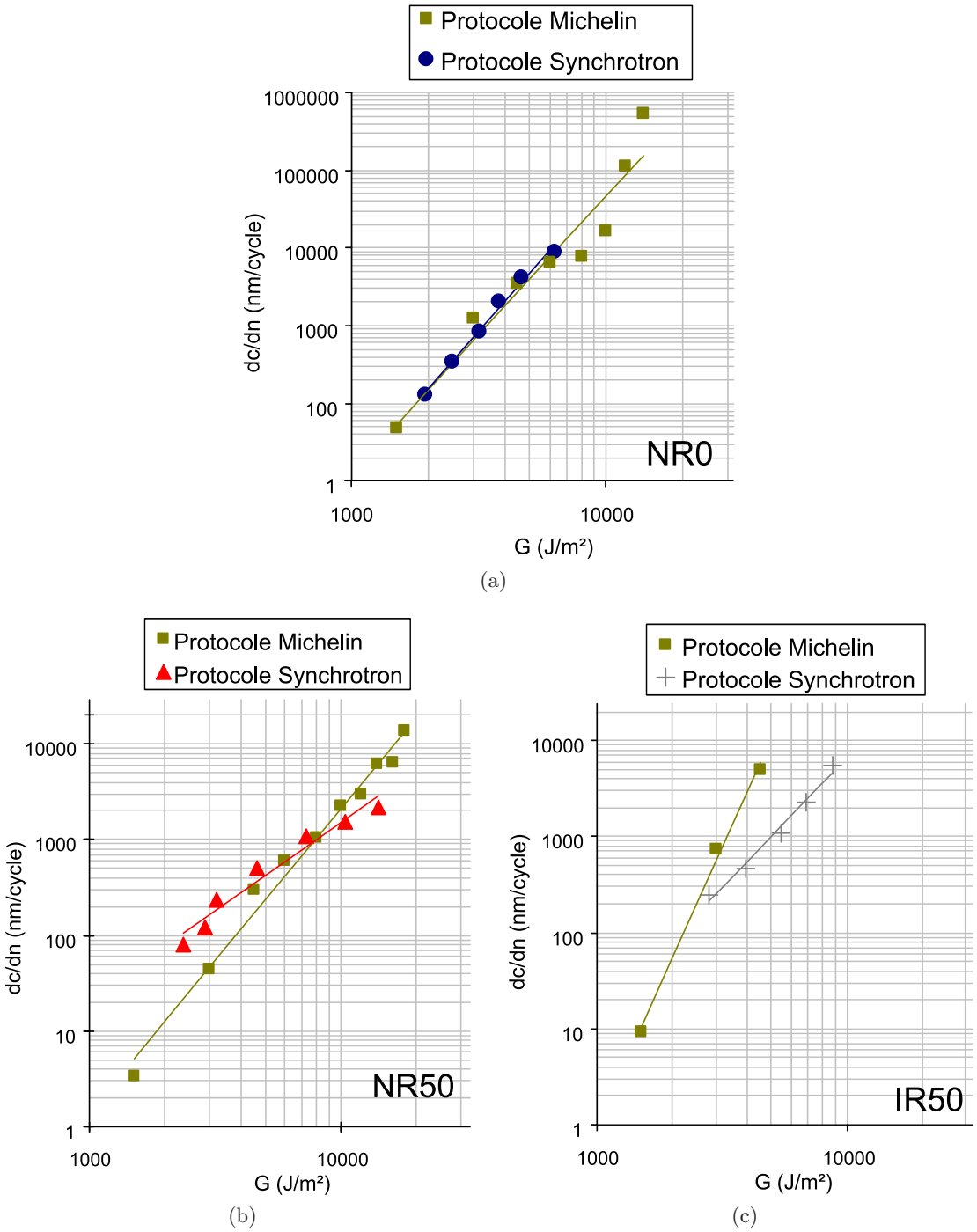


FIGURE 4.15 – Influence du type de protocole expérimental sur le comportement en fissuration dans le cas du mélange (a) NR0, (b) NR50 et (c) IR50. Les droites représentent les ajustements de lois puissances sur les mesures. Pentes des droites dans le cas du protocole Michelin : NR0 ($\beta = 3,57$), NR50 ($\beta = 3,16$), IR50 ($\beta = 5,77$). Pentes des droites dans le cas du protocole Synchrotron : NR0 ($\beta = 3,72$), NR50 ($\beta = 1,85$), IR50 ($\beta = 2,73$).

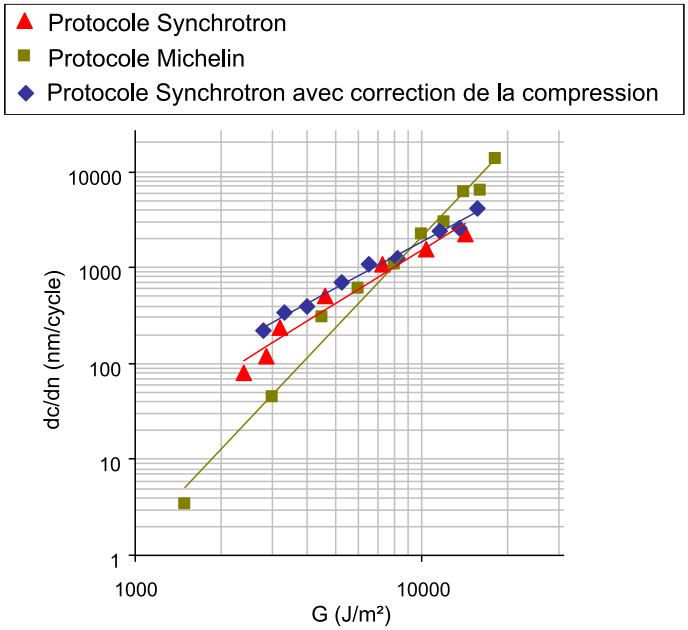


FIGURE 4.16 – Influence du passage en compression sur le comportement en fissuration. Les losanges représentent les mesures obtenues à partir du « Protocole Synchrotron » dans le cas d'une correction simultanée du passage en compression. Les droites représentent les ajustements de lois puissances sur les mesures. Pentes des droites : Protocole Synchrotron ($\beta = 1,85$), Protocole Michelin ($\beta = 3,16$), Protocole Synchrotron avec correction de la compression ($\beta = 1,61$). Mélange : NR50.

l'explication de cette incohérence avec la littérature. Nous serions alors tentés d'expliquer la baisse, sur une certaine plage de G, de la vitesse de fissuration avec l'augmentation de la fréquence d'essai par un effet de couplage entre un endommagement cyclique et un endommagement de type « fluage » (Young, 1986), le second pouvant apparaître de façon plus notable à plus faible fréquence, entrainant ainsi une augmentation de dc/dn. L'hypothèse d'un endommagement environnemental plus important dans le cas des faibles fréquences peut également être évoqué, bien que moins probable compte tenu du fait que les essais sont effectués à température ambiante. L'absence de l'effet de la fréquence dans le cas de la matrice non chargée (cf. Figure 4.15a) reste cependant inexpliquée malgré ces hypothèses. Par ailleurs, la baisse de la cristallinité avec l'augmentation de la vitesse de sollicitation (comme évoquée dans le chapitre 1) n'apparaît pas non plus en mesure d'expliquer le phénomène, ce qui semble prendre le contre-pied de l'hypothèse faisant du phénomène de SIC le principal acteur de la résistance à la propagation de fissures de fatigue. Nous discuterons plus en détail cet aspect dans le chapitre 7.

Remarque : nous avons ainsi observé des différences importantes de mesures de dc/dn entre deux essais réalisés à 2 Hz et 8 Hz. La Figure 4.18 montre alors que de telles différences sont nettement moins visibles entre deux essais de fatigue à 2 Hz et 0,1 Hz. Ces résultats importants permettent de valider, entre autres, l'hypothèse primordiale de l'avancée négligeable de la pointe de fissure à 0,1 Hz durant les 90 cycles nécessaires aux mesures WAXD (cf. chapitre 3)

Il faut donc bien prendre conscience de l'importance des paramètres du protocole

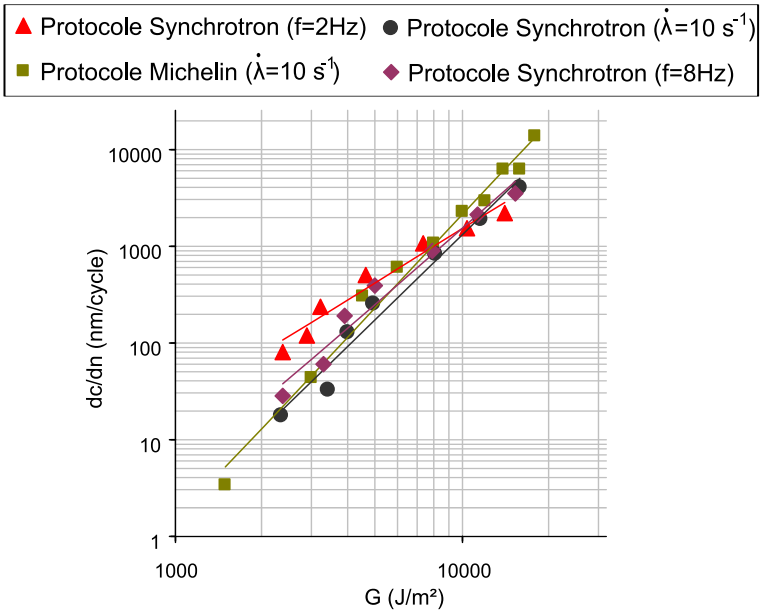


FIGURE 4.17 – Influence de la fréquence (vitesse) de sollicitation sur le comportement en fissuration. Les droites représentent les ajustements de lois puissances sur les mesures. Pentes des droites : Protocole Synchrotron ($\beta = 1,85$), Protocole Michelin ($\beta = 3,16$), Protocole Synchrotron à vitesse de déformation constante $\dot{\lambda}$=10 s^{-1} ($\beta = 2,89$), Protocole Synchrotron à fréquence constante $f = 8$ Hz ($\beta = 2,58$). Matériau : NR50.

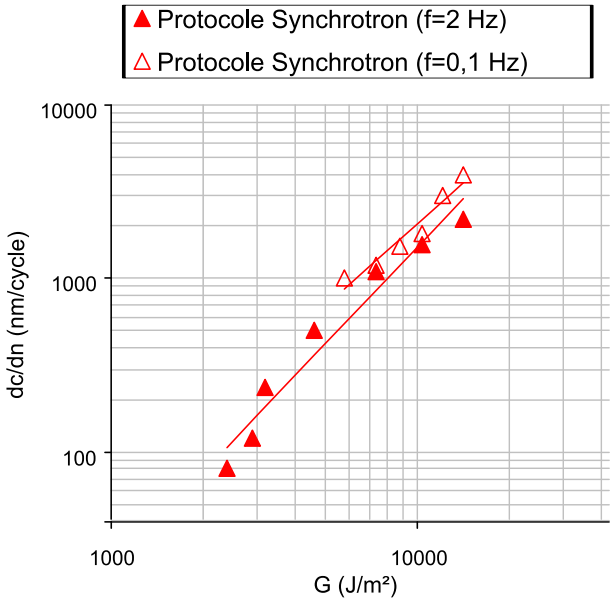


FIGURE 4.18 – Influence de la fréquence (vitesse) de sollicitation sur le comportement en fissuration. Les droites représentent les ajustements de lois puissances sur les mesures. Pentes des droites : Protocole Synchrotron ($\beta = 1,85$), Protocole Synchrotron à fréquence constante $f = 0,1$ Hz ($\beta = 1,57$). Matériau : NR50.

expérimental utilisé sur les mesures de vitesse de propagation des fissures de fatigue, ce qui complique sensiblement la comparaison des différentes mesures expérimentales rapportées par la littérature. Les résultats des essais présentés dans la suite de ce chapitre ont tous été obtenus en suivant le « protocole Synchrotron » décrit dans le chapitre 3. Les différentes mesures peuvent donc être discutées et comparées entre elles, mais la confrontation aux données de la littérature, obtenues avec des conditions expérimentales différentes, reste toutefois périlleuse.

4.2.2 Résultats de fissuration

D'une manière similaire à l'étude du comportement uniaxial, nous évoquerons d'abord dans cette section les résultats des essais à température ambiante, en mettant l'accent sur l'influence du taux de charge, du type de caoutchouc ou des conditions de sollicitation, avant de discuter d'un éventuel effet de la température d'essai et d'un vieillissement thermique préalable.

Influence du noir de carbone

Les vitesses de fissuration mesurées sur les mélanges de caoutchouc naturel de l'étude sont reportées sur le graphe de la Figure 4.19. La charge a un impact plus ou moins notable sur la résistance à la fissuration. La différence entre le mélange non chargé (NR0) et les différents mélanges chargés est importante, l'addition de noir de carbone diminuant nettement la vitesse de propagation, notamment à forts G. En revanche, la différence est moins spectaculaire quand il s'agit de comparer deux matériaux chargés avec différents taux de noir de carbone. Il semble toujours *a priori* que l'addition de charges renforçantes améliore la résistance à l'avancée de fissures en fatigue, mais les écarts constatés à mêmes valeurs de G sont faibles et la discussion qui en résulte est difficile compte tenu de la dispersion des mesures de dc/dn (la dispersion des mesures sur les quatre entailles de l'éprouvette pouvant atteindre parfois jusqu'à 50% de la valeur moyenne). Néanmoins, la nette amélioration constatée pour les matrices chargées par rapport au mélange NR0 est cohérente avec les rares données expérimentales de la littérature. Papadopoulos *et al.* (2008) ont en effet reporté une différence de comportement en fissuration similaire entre un mélange de caoutchouc naturel non chargé et un mélange chargé à 23 pce de noir (cf. Figure 2.11). Les coefficients directeurs β des ajustements de lois puissance $dc/dn = CG^{\beta}$ sur les données expérimentales des mélanges chargés (reportés dans la légende de la Figure 4.19) se rapprochent des résultats de Nie *et al.* (2010) ($\beta \approx 1,78$) et de Soma *et al.* (2010) ($\beta \approx 1,85$). Ils divergent quelque peu en revanche de ceux rapportés par Kaang *et al.* (2006) ($\beta \approx 2,2$), Papadopoulos *et al.* (2008) ($\beta \approx 0,95$) et Andreini *et al.* (2010) ($\beta \approx 2,8$). En ce qui concerne les matrices non chargées, nous rapportons de la littérature les coefficients $\beta \approx 2,50$ (Gent *et al.* (1965)) et $\beta \approx 2,67$ (Lake (1972)). Ces différences avec les paramètres β que nous avons extraits par analyse graphique sur les points de mesure des différents articles de la bibliographie témoignent, au delà des différences de matériaux, de l'importance du protocole expérimental sur les résultats, comme nous l'avons démontré dans la section précédente.

Influence de la matrice élastomère

La Figure 4.20 montre les mesures de fissuration pour le caoutchouc naturel NR50 chargé à 50 pce, et son homologue synthétique polyisoprène IR50 également chargé à 50 pce de noir de carbone. Le mélange naturel présente une meilleure résistance à la fissuration,

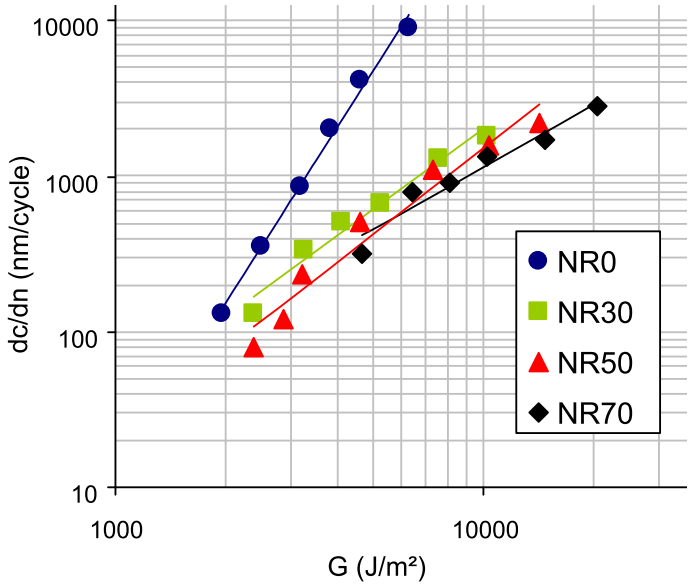


FIGURE 4.19 – Vitesses de propagation de fissure dc/dn en fonction de G à température ambiante pour les quatre caoutchoucs à matrice naturelle. Les droites représentent les ajustements de lois puissances. Pentes des droites : NR0 ($\beta = 3,72$), NR30 ($\beta = 1,73$), NR50 ($\beta = 1,85$), NR70 ($\beta = 1,34$).

et ce d'autant plus que le taux de restitution d'énergie est élevé, comme le traduisent les valeurs des paramètres β des lois puissances ajustées sur les points de mesure. Les valeurs de dc/dn entre les deux matrices ne sont cependant pas significativement distinctes pour des valeurs de G inférieures à 5000 J/m^2, compte tenu de l'incertitude de mesure. La littérature ne rapporte pas à notre connaissance de mesures de fissuration sur un tel mélange IR, mais ce résultat apparaît néanmoins cohérent avec celui de Lake (1995), qui présentait le même genre de courbes pour un NR et un SBR chargés, comme rapporté sur la Figure 2.6. Rappelons toutefois sur ce point que la comparaison avec un SBR peut s'avérer périlleuse dans la mesure où ce type d'élastomère ne possède pas la même structure moléculaire que le NR, contrairement au mélange synthétique IR.

Influence de conditions de chargement non relaxantes

Les graphes de la Figure 4.21 soulignent l'influence de conditions de chargement non relaxantes sur la résistance à la propagation des fissures dans le cas des mélanges NR0, NR50 et IR50. On définit pour la suite le rapport de chargement $R = (\lambda_{min} - 1)/(\lambda_{max} - 1)$, rapport des déformations minimales et maximales atteintes durant le cycle de fatigue. Nous choisissons ici de reporter les vitesses de propagation en fonction à la fois, du taux de restitution d'énergie maximal atteint durant le cycle, G_{max}, de façon semblable aux travaux de Mars (Mars et Fatemi, 2003; Harbour *et al.*, 2007b), et comme représenté sur les Figures 2.15 et 2.16, mais aussi en fonction de $\Delta G = G_{max} - G_{min}$ comme c'est le cas dans l'étude de Legorju-Jago et Bathias (2002). Cela permet notamment de confronter les différentes séries de mesures selon l'une ou l'autre des représentations. On constate ainsi pour les trois matériaux une diminution de la vitesse de propagation en augmentant le paramètre R. Si le gain est limité pour $R = 0,25$, la différence entre l'essai à rapport de chargement nul et celui à $R = 0,5$ est en revanche de plusieurs décades. On notera

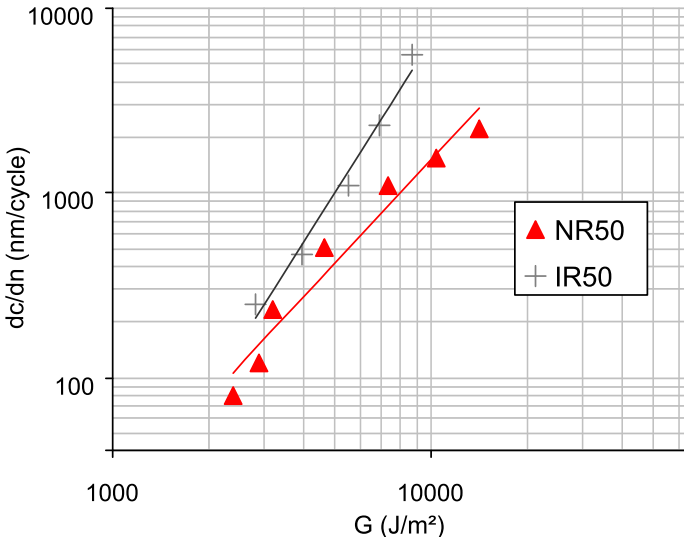


FIGURE 4.20 – Vitesses de propagation de fissure dc/dn en fonction de G à température ambiante pour les mélanges NR50 (naturel) et IR50 (synthétique). Les droites représentent les ajustements de lois puissances. Pentes des droites : NR50 ($\beta = 1,85$), IR50 ($\beta = 2,73$).

le très faible nombre de points de mesure réalisés à $R = 0,5$ compte tenu de la vitesse d'avancée extrêmement faible de la pointe de fissure et de la durée importante de l'essai qui en découle (24 heures pour obtenir un point). Le temps imparti pour réaliser ces mesures n'a ainsi pas permis d'effectuer des essais supplémentaires à d'autres valeurs de G.

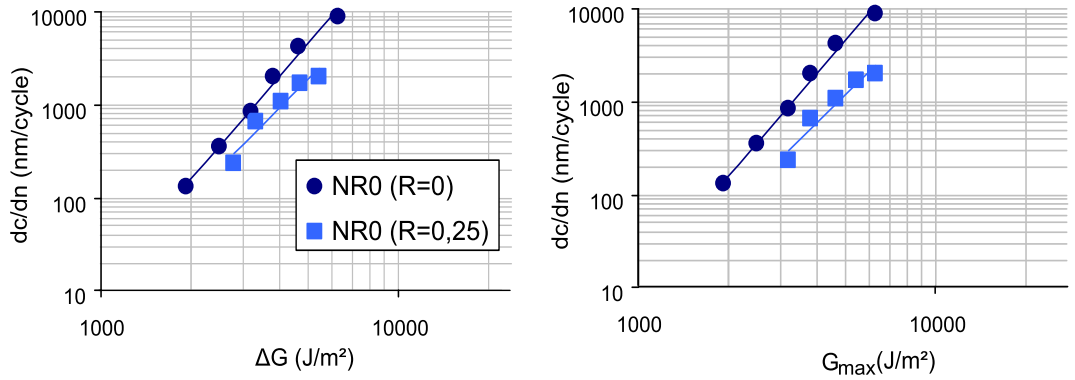
Remarque : il faut souligner le fait que la représentation en termes de G ($=G_{max}$), plutôt qu'en ΔG, a tendance à marquer plus sensiblement les différences de vitesses de propagation entre les différents rapports de chargements, différences qui restent toutefois marquées même avec une représentation en ΔG.

Il est par ailleurs important de remarquer que cette augmentation de la résistance à la propagation est moins importante dans le cas du caoutchouc synthétique, notamment pour $R = 0,5$, par rapport à la matrice naturelle (cf. Figures 4.21b et 4.21c). Cette diminution de vitesse va dans le sens des données expérimentales déjà présentes dans la littérature, même si nous nous attendions à une baisse de vitesse plus significative entre les essais à $R = 0$ et à $R = 0,25$, compte tenu des résultats de Legorju-Jago et Bathias (2002) et de Harbour *et al.* (2007b). Rappelons toutefois que ces études rapportent des vitesses de propagation pour des rapports de charge $R_F = F_{min}/F_{max}$ et non pas $R = (\lambda_{min} - 1)/(\lambda_{max} - 1)$, ce qui pourrait *a priori* fournir une première explication de ces différences de comportement.

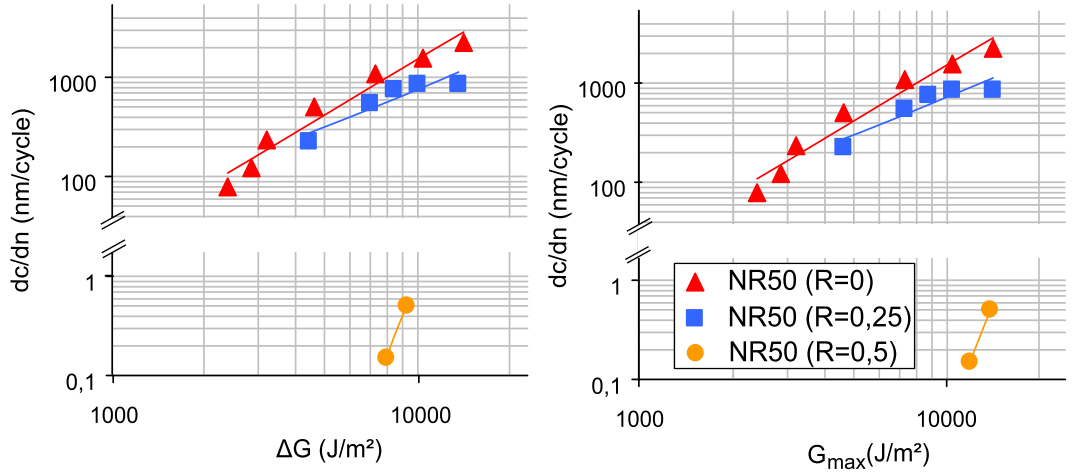
Remarque : d'une manière qualitative, soulignons également que ces essais de fissuration à rapport de chargement R positif ont donné lieu à des phénomènes de rotation de fissures plus fréquents et marqués que pour les essais effectués en conditions totalement relaxantes, conformément à la littérature (Saintier et al., 2011).

Influence de la température

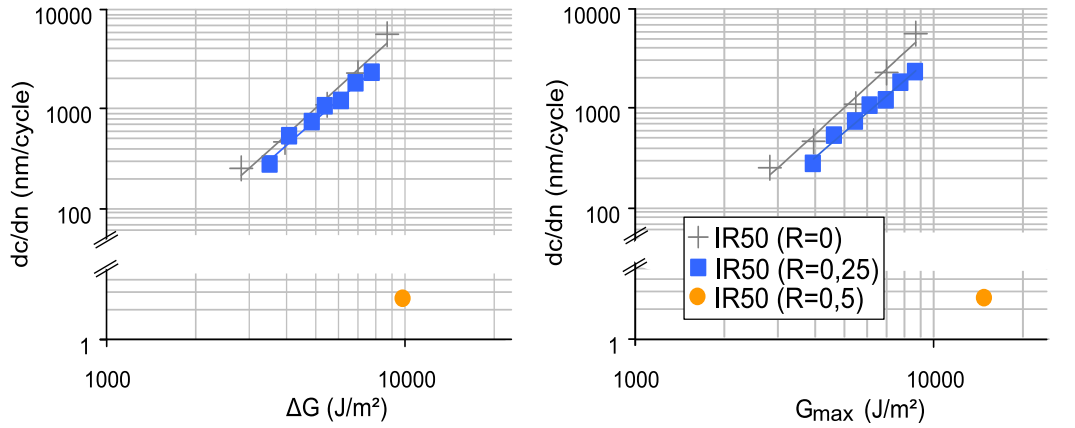
Les mesures ont également été réalisées à la température de 100°C, sous atmosphère inerte azotée pour éviter les phénomènes d'oxydation. Signalons qu'une même éprouvette



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.21 – Influence d'un chargement non relaxant sur le comportement en fissuration. Vitesses de propagation en fonction de G_{max} (noté G) à droite, et en fonction de ΔG pour différents rapports de chargement $R = (\lambda_{min} - 1)/(\lambda_{max} - 1)$. (a) NR0 (b) NR50 (c) IR50. Les droites représentent les ajustements de lois puissances sur les mesures. L'axe des ordonnées est scindé dans les cas (b) et (c) pour plus de clarté.

ne restait jamais plus de trois heures consécutives dans l'enceinte à 100°C, de façon à limiter le vieillissement thermique du caoutchouc pouvant fausser une partie des résultats. La Figure 4.22 confronte les mesures effectuées à l'ambiante et celles réalisés à 100°C pour les matériaux chargés au noir de carbone. Nous constatons tout d'abord qualitativement une chute importante de la valeur critique du taux de restitution d'énergie $G_{critique}$ avec la température, entrainant la rupture de l'échantillon, ceci étant d'autant plus vrai que la matrice de caoutchouc est peu chargée. Ainsi, aucun point de mesure n'a pu être relevé pour le mélange non chargé à 100°C compte tenu de la valeur très faible du $G_{critique}$ de ce mélange à une telle température. De la même manière, seulement trois valeurs de G ont pu être obtenues dans le cas du mélange NR30 avant rupture brutale de l'échantillon. Comme nous l'avons déjà souligné néanmoins, une étude quantitative des valeurs de $G_{critique}$ aurait nécéssité ici une démarche expérimentale différente.

D'un point de vue général, on note que l'élévation de la température d'essai a peu d'influence sur le comportement en fissuration aux faibles valeurs de G dans le cas des mélanges de NR chargés (NR30, NR50 et NR70). A plus forts G en revanche, on commence à apercevoir une augmentation de la vitesse de propagation à 100°C. Le graphe présentant les résultats obtenus sur le mélange le plus chargé (cf. Figure 4.22c) reste cependant très singulier : il semblerait en effet qu'à partir d'une certaine valeur de G, la vitesse de propagation atteigne un plateau. Ce phénomène est en partie expliqué par un endommagement diffus très important en pointe de fissure, et donc une dissipation d'énergie plus importante, constaté lors de l'essai (phénomène à ne pas confondre avec le branchement de la fissure parfois constaté, notamment à température ambiante). Finalement, ces résultats apparaissent assez différents de ceux reportés par Young (1986), qui montrent une augmentation de dc/dn avec la température de l'essai sur l'ensemble de la plage de G testée (cf. chapitre 2). Les différences de protocole et de composition des caoutchoucs testés pourraient une nouvelle fois fournir une première explication de ces différences de comportement. Par ailleurs, la Figure 4.22d montre que la détérioration de la résistance à la propagation dans le cas du mélange synthétique est bien plus importante que pour les mélanges naturels, avec presque une décade de différence et ce même aux faibles valeurs de G. Comme lors de l'étude de l'effet fréquence sur la résistance à la fissuration (cf. partie 4.2.1), ces résultats ne vont pas dans le sens d'une augmentation de la résistance à la fissuration consécutive au phénomène de cristallisation en pointe de fissure. En effet, l'augmentation de dc/dn avec la température n'est que peu notable pour les mélanges naturels, alors que nous savons qu'une élévation de la température diminue le phénomène de SIC (cf. chapitre 1). De surcroît, la détérioration de la résistance à la fissuration est plus importante dans le cas du caoutchouc synthétique IR50 au sein duquel la SIC est pourtant fortement inhibée. Nous aurons encore une fois l'occasion de revenir plus longuement sur cette contradiction dans la discussion du chapitre 7.

Remarque : a posteriori, nous réalisons qu'il aurait été intéressant pour la comparaison des essais, de réaliser les essais à température ambiante sous la même atmosphère azotée que les essais à 100°C, et non sous air. Cependant, l'oxydation étant très limitée à température ambiante, les mesures de dc/dn ne sont sans doute que très peu affectées.

Influence d'un vieillissement thermique préalable

Des éprouvettes PS ayant subi le vieillissement thermique de cinq jours à 130°C dans le sachet d'azote décrit précédemment (cf. Figure 4.8) ont également été testées. On rappelle toutefois que ce vieillissement est sans nul doute de nature thermo-oxydante, du fait

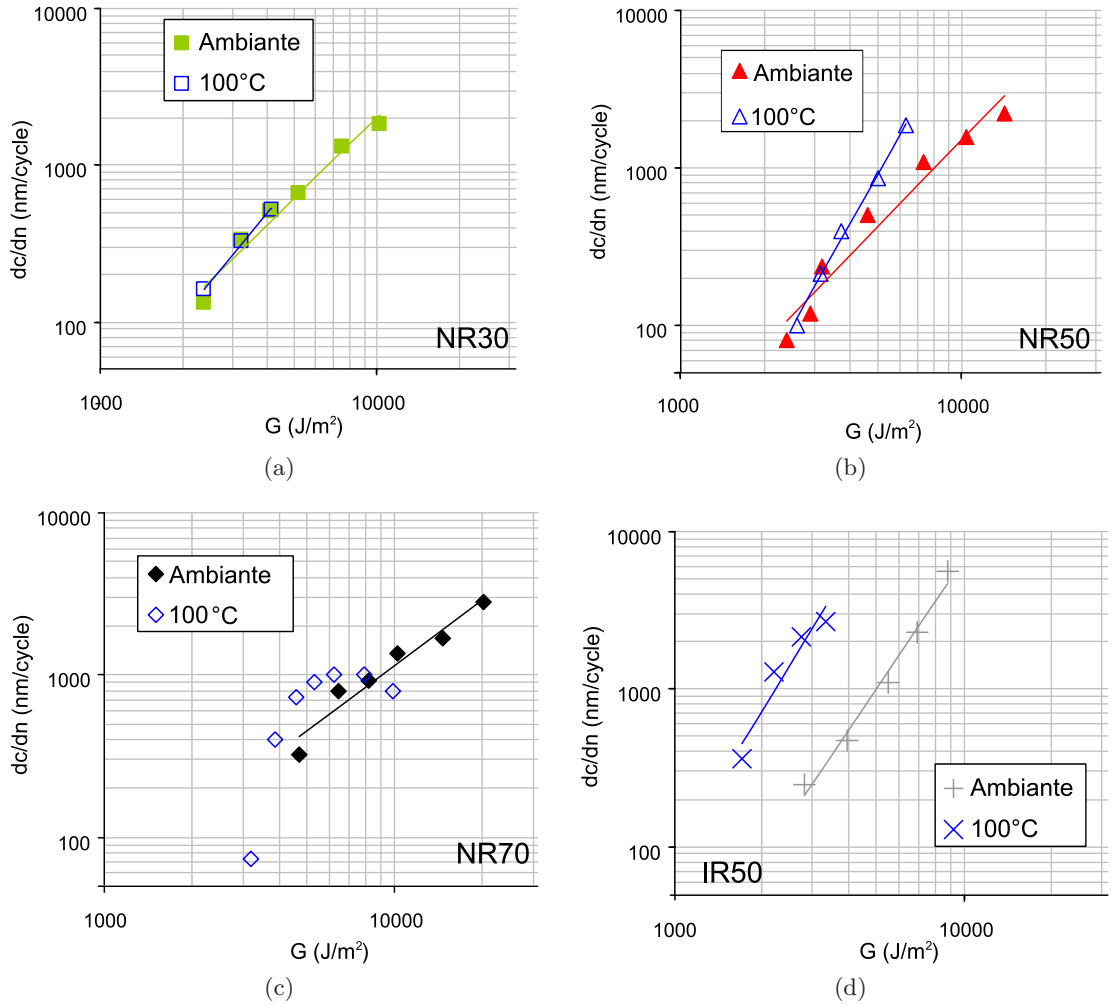


FIGURE 4.22 – Influence de la température sur le comportement en fissuration. Vitesses de propagation en fonction de G pour les mélanges (a) NR30, (b) NR50, (c) NR70, (d) IR50. Les droites représentent les ajustements de lois puissances sur les mesures. Pentes des droites à 100°C : NR30 ($\beta = 2,14$), NR50 ($\beta = 3,15$), IR50 ($\beta = 3,03$). Aucune loi puissance n'a été ajustée sur les points de mesure du mélange NR70.

de la présence d'oxygène résiduel dans le sachet en polyamide, comme en témoigne la Figure 4.23 illustrant les multiples fissures en surface d'une éprouvette de mélange NR50 vieillie et étirée. Ces microfissures sont moins nombreuses en surface d'une éprouvette de NR30 et quasiment inexistantes pour le mélange non chargé NR0, bien que l'ensemble de ces éprouvettes aient été vieillies dans les mêmes conditions thermo-oxydantes. Ces fissures apparaissent de façon plus notable sur les mélanges les plus chargés vraisemblablement du fait des déformations locales amplifiées par le noir de carbone.

La Figure 4.24 confronte le comportement en fissuration des trois mélanges NR0, NR30 et NR50 avant et après cette étape de vieillissement, que nous choisissons ici de noter « vieillissement A ». Les éprouvettes PS vieillies des mélanges NR70 et IR50 étant rompues dès l'étape d'accommodation, aucun point de mesure de vitesse de propagation n'a pu être relevé dans le cas de ces mélanges. On constate ainsi sur ces différentes courbes que le vieillissement thermo-oxydant des éprouvettes a tendance à diminuer la résistance

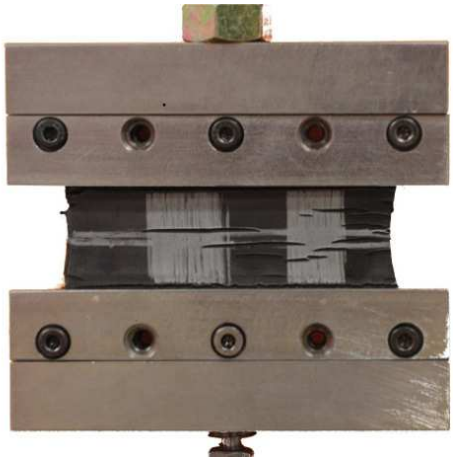


FIGURE 4.23 – Eprouvette demi-PS de mélange NR50 mutlifissurée en surface par oxydation étirée à $\lambda = 1,65$. Les traces blanches effectuées au crayon à gomme sur la surface de l'éprouvette permettent de distinguer plus facilement les pointes de fissures lors des essais de fissuration.

à la propagation, de l'ordre d'une demie décade sur les valeurs de dc/dn à même valeur de G, et ce pour les trois matériaux, la charge ne semblant pas influer de façon majeure sur le phénomène. Il apparait finalement que, malgré la multitude de fissures en surface et la détérioration spectaculaire des propriétés à rupture consécutives au vieillissement (cf. Figure 4.10), la diminution de la résistance est moins prononcée que ce à quoi on aurait pu s'attendre. Nous sommes cependant conscients de l'erreur que la présence de fissures en surface peut impliquer, autant sur l'évaluation du taux de restitution d'énergie que sur les mesures des vitesses de propagation en fatigue des différentes pointes de fissures. Ainsi, une autre campagne de vieillissement (« Vieillissement B ») a finalement été réalisée au centre technique dans une enceinte thermique à atmosphère azotée cette fois, avec contrôle fréquent de la pression interne (l'enceinte est en sous-pression) pour s'assurer de l'absence d'une éventuelle fuite d'air de l'extérieur vers l'intérieur de l'enceinte, et ainsi minimiser au maximum les effets oxydants. Les fortes contraintes de temps nous ont cependant limités à 48 heures de vieillissement à 130°C. Les mesures de vitesses effectuées sur ces éprouvettes, vierges cette fois-ci de toute fissure superficielle (ce qui ne prouve pas l'absence d'oxydation mais est plutôt rassurant sur ce point), sont ainsi reportées sur les graphes de la Figure 4.24. On constate dès lors que ces 48 heures à 130°C sous enceinte azotée n'ont pas eu d'impact notable sur la résistance à la fissuration par rapport aux éprouvettes vierges de tout vieillissement thermique (les faibles différences constatées n'excédant pas la dispersion des mesures). Ces résultats sont cohérents avec ceux de Kim et Lee (1994), qui constatent très peu d'effet sur la vitesse d'un vieillissement de 72 heures à 100°C sous azote, et un effet beaucoup plus important, de l'ordre d'une décade à même G, pour un vieillissement de 72 heures à 100°C sous air.

4.2.3 Bilan

Retenons ainsi de manière synthétique les points suivants sur le comportement en fissuration de nos matériaux :

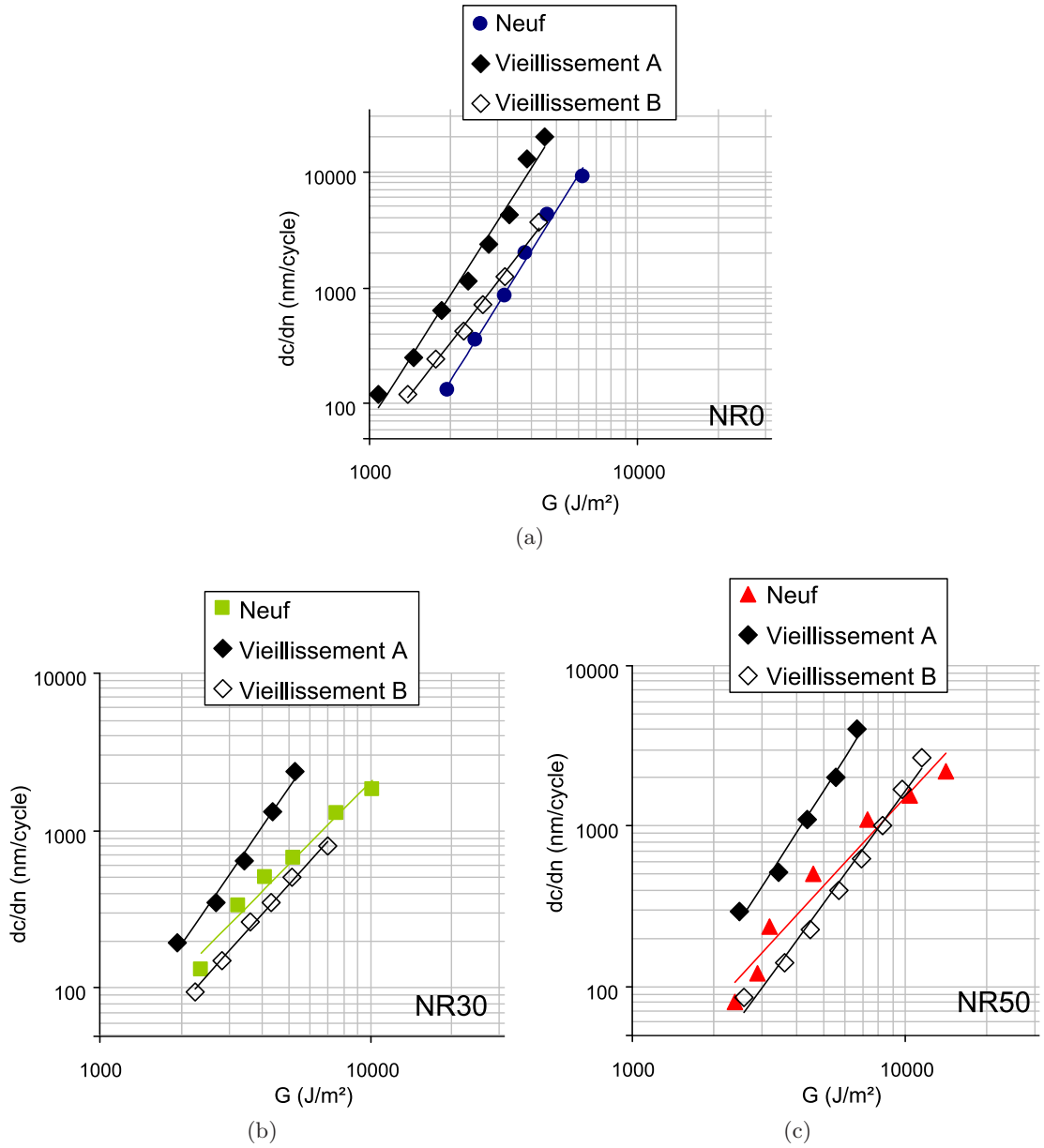


FIGURE 4.24 – Influence d'un vieillissement thermique préalable sur le comportement en fissuration pour les mélanges (a) NR0, (b) NR30, (c) NR50. « Vieillissement A » correspond à un maintien à 130°C pendant cinq jours dans un sachet en polyamide azoté (thermo-oxydant). « Vieillissement B » correspond à un maintien à 130°C pendant 48 heures dans une enceinte thermique hermétique à atmosphère azotée (oxydation limitée). Les droites représentent les ajustements de lois puissances sur les mesures. Pentes des droites pour le vieillissement A : NR0 ($\beta = 3,63$), NR30 ($\beta = 2,51$), NR50 ($\beta = 2,65$). Pentes des droites pour le vieillissement B : NR0 ($\beta = 2,99$), NR30 ($\beta = 1,91$), NR50 ($\beta = 2,34$).

– L'addition de noir de carbone dans le cas du caoutchouc naturel améliore de façon notable la résistance à la fissuration par rapport à une matrice non chargée, tout du moins pour des valeurs de G supérieures à 3000 J/m^2. On note cependant peu de différences en termes de vitesses de fissuration en confrontant les différents matériaux naturels chargés (cf. Figure 4.19).

– Le mélange synthétique chargé IR50 présente des vitesses de fissuration plus importantes que son homologue naturel NR50, et ce d'autant plus à fortes valeurs de G (peu de différences avant $G = 5000$ J/m^2) (cf. Figure 4.20).

– Un rapport de chargement positif a tendance à diminuer la vitesse de fissuration dc/dn à même valeur de G par rapport à un chargement relaxant (si les différences sont relativement faibles pour $R = 0,25$, l'effet est extrêmement marqué pour $R = 0,5$). Ce phénomène semble cependant plus accentué dans le cas du mélange NR50 par rapport au mélange IR50 (cf. Figure 4.21).

– L'effet du vieillissement thermique apparaît limité, sauf si ce dernier est de nature thermo-oxydante, où une augmentation de la vitesse de fissuration (différence d'environ une demi-décade) est relevée dans le cas des mélanges NR0, NR50 et IR50 (cf. Figure 4.24).

– Enfin, la fréquence de sollicitation semble impacter le comportement en fissuration pour les plus faibles valeurs de G, une diminution de dc/dn est en effet constatée pour une augmentation de la fréquence (de 2 Hz à 8 Hz). L'effet de la température n'est en revanche pas très marqué dans le cas des mélanges naturels, mais beaucoup plus pour le mélange synthétique IR50 (cf. Figure 4.22). Ces deux dernières constatations semblent alors *a priori* aller à l'encontre de l'idée initiale évoquée dans la littérature, qui fait de la SIC la cause principale du ralentissement de la propagation de fissure en fatigue (en effet, une augmentation de la température comme de la fréquence, tend à diminuer le phénomène de cristallisation sous tension, mais n'augmente pas ou peu les valeurs de dc/dn mesurées). Le chapitre 7 permettra de revenir plus longuement sur ce dernier point.

Conclusion

Ce chapitre a permis de cerner le comportement mécanique des matériaux de l'étude. En traction uniaxiale tout d'abord, où l'effet de la charge renforçante et du phénomène de cristallisation sous tension ont été discutés. Nous avons ensuite présenté le comportement de chacun de ces matériaux face à la propagation de fissure de fatigue, pour lesquels nous avons également discuté de l'effet du noir de carbone, l'effet de conditions non relaxantes et même l'influence non négligeable du protocole expérimental. Ces résultats forment une base de données importante sur le comportement en fissuration du caoutchouc naturel, et constituent les fondations de ce travail de doctorat. La suite du rapport s'attachera en effet à observer expérimentalement le voisinage de la pointe de fissure et doit permettre d'évaluer l'influence que peut avoir le phénomène de cristallisation sous tension sur la résistance à la propagation de fissures pour expliquer ainsi le comportement macroscopique de propagation observé.

Chapitre 5

Observations MEB du fond de fissure de fatigue

Nous présentons à présent les résultats des campagnes expérimentales réalisées au sein du microscope électronique à balayage, menant à l'observation en temps réel du fond de fissure durant un test de fatigue. L'objectif est *in fine* d'évaluer l'influence de la composition du matériau et de la température sur les mécanismes microscopiques de la propagation de fissure. Nous aborderons dans un premier temps les observations effectuées à température ambiante avant de nous intéresser aux essais réalisés à 100°C, pour ainsi cerner l'influence de la température et indirectement de la cristallisation sous tension, sur le profil topographique du fond de fissure, et notamment sur la formation des « ligaments » supposés induits par la cristallisation, et qui pourraient agir comme un frein à la propagation de fissure selon les études de la littérature.

Sommaire

5.1 Conditions d'observation 124
5.1.1 Observation in situ 124
5.1.2 Observation après propagation ex situ 124
5.1.3 Mise en évidence de l'influence du faisceau d'électrons incidents . 125
5.2 Influence du type d'élastomère 129
5.2.1 Essais in situ 129
5.2.2 Essais ex situ 132
5.3 Influence du taux de noir de carbone 136
5.3.1 Essais in situ 136
5.3.2 Essais ex situ 136
5.4 Influence d'un chargement non relaxant 138
5.5 Influence de la température 138
5.5.1 Essais in situ 138
5.5.2 Essais ex situ 140
5.6 Discussion générale 140

5.1 Conditions d'observation

Nous rappelons (cf. chapitre 3) que deux protocoles expérimentaux ont été mis en place pour observer les différents faciès de fond de fissure de fatigue. La première méthode expérimentale permet l'observation directe lors d'un essai de fatigue *in situ* au sein du microscope électronique à balayage, tandis que la seconde s'attache à observer a posteriori ces faciès au MEB, après une propagation de fissure réalisée *ex situ*.

5.1.1 Observation in situ

Les essais *in situ* sont réalisés selon le protocole décrit dans le chapitre 3. Signalons que ce type d'essai de fatigue à l'intérieur d'un microscope électronique a déjà par le passé été réalisé dans les travaux de thèse de Beurrot *et al.* (2010); Beurrot-Borgarino (2012), qui avait également utilisé la platine de traction Deben®. La différence principale est cependant qu'une vitesse de déplacement des mors dix fois plus rapide et qu'une géométrie d'éprouvette plus petite a permis dans notre étude d'augmenter considérablement la fréquence de sollicitation de presque un facteur cent par rapport à l'étude précédente. L'intégralité du test de fatigue a donc pu être réalisée au sein du microscope sans avoir recours à une étape de sollicitation cyclique préalable *ex situ* comme ce fut le cas dans la thèse de Beurrot-Borgarino (2012). Par ailleurs, un système de chauffage adapté (cf. chapitre 3) a permis d'imposer les mêmes sollicitations cycliques à l'éprouvette à une température de 100°C. Nous rappelons que deux systèmes de mors sont utilisés (cf. Figure 3.12), une configuration verticale permettant une observation directe du fond de fissure, et une configuration horizontale menant à l'observation du profil de la pointe de fissure ainsi qu'à une partie du fond de fissure grâce à une légère inclinaison de la platine.

Il est toutefois délicat de transcrire dans un rapport écrit l'évolution des mécanismes en fond de fissure durant les différents cycles de fatigue, nous choisissons donc de présenter et commenter pour chaque essai des séries de photographies MEB enregistrées à différents nombres croissants de cycles effectués (*i.e.* à différents stades de propagation de la fissure), depuis l'entaille initiale réalisée au cutter. Il faut bien comprendre cependant qu'il s'agit de l'évolution des mécanismes lors d'un test cyclique, le fond de fissure étant photographié au maximum de chaque cycle de fatigue (cf. chapitre 3), et non pas lors d'une traction monotone de l'éprouvette fissurée.

5.1.2 Observation après propagation ex situ

De manière à vérifier et compléter les observations des différents faciès réalisées *in situ*, des essais *ex situ* ont permis de faire propager une fissure par fatigue avant d'observer l'aspect du fond de cette fissure au microscope électronique à balayage (cf. chapitre 3). Rappelons que ces essais sont réalisés à la fréquence de 2 Hz suivant un protocole similaire aux essais de mesure de vitesses de propagation de fissure menés à bien au centre technique de Michelin (cf. chapitre 3). Nous présentons à chaque fois pour l'ensemble des mélanges, en parallèle des clichés obtenus *in situ*, les clichés du fond de fissure observé a posteriori au MEB. Ces derniers clichés sont réalisés en configuration verticale des mors, à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés (notés BSE dans la suite). Des observations complémentaires en électrons secondaires (notés SE dans la suite) sont proposées uniquement dans le cas des mélanges les plus chargés (NR50, NR70 et IR50), les mélanges peu chargés (NR0 et NR30) n'ayant pu être observés de cette manière compte tenu de leur

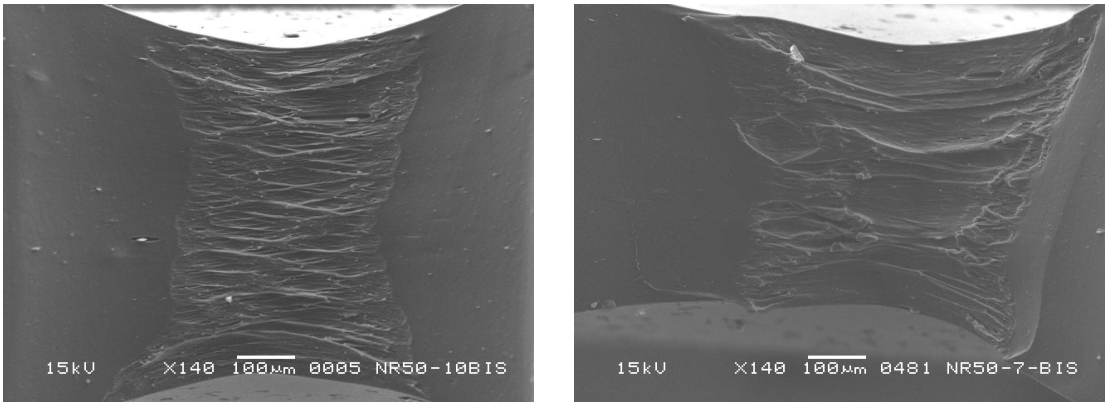
faible conductivité (cf. chapitre 3).

Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les différents essais ont permis de mettre en évidence d'importantes différences entre les observations *in situ* et *ex situ*, et conduisent alors à quelques interrogations quant à l'influence que peut avoir le faisceau d'électrons incidents sur les mécanismes de propagation de fissure.

5.1.3 Mise en évidence de l'influence du faisceau d'électrons incidents

Afin de cerner plus précisément l'influence du faisceau d'électrons incidents sur les observations *in situ*, que nous supposons être à l'origine des différences plus ou moins marquées entre les essais *in situ* et *ex situ* (que nous détaillerons dans la suite du chapitre), nous réalisons au sein de la chambre du microscope un essai de fatigue *in situ* à 100°C avec la machine de traction Deben®, mais sans observation simultanée du fond de fissure et donc sans soumettre le matériau au faisceau d'électrons. La Figure 5.1a montre le faciès en fond de fissure après 500 cycles de fatigue dans ces conditions de sollicitation (à 100°C sans impact du faisceau incident). Ce cliché MEB est à rapprocher de la photo de la Figure 5.1b réalisée en fond de fissure après également 500 cycles de propagation et avec exactement les mêmes conditions de sollicitation mais en irradiant la zone à chaque prise de cliché par le faisceau d'électrons. De nombreux ligaments sont observables sur la photo de la Figure 5.1a réalisée lors de l'essai sans faisceau, *a contrario* du faciès observé sur la Figure 5.1b qui apparaît bien moins « ligamenteux » et moins rugueux. Dans la mesure où, hormis la présence ou non du faisceau d'électrons, tout autre paramètre reste par ailleurs inchangé entre les essais menant aux faciès des deux Figures 5.1a et 5.1b, il nous paraît légitime de voir ici la seule influence du faisceau d'électrons sur les mécanismes présents en fond de fissure. Les autres paramètres différenciant les essais *ex situ* et *in situ*, comme la fréquence de l'essai (0,08 Hz ou 2 Hz) et l'atmosphère (sous vide ou sous air), peuvent en revanche logiquement être mis hors de cause. On notera également que la fissure se propage plus nettement lorsque l'éprouvette est impactée par le faisceau, ce qui fait logiquement de la présence du faisceau une contribution néfaste vis-à-vis de la résistance à la propagation.

Cette influence est d'ailleurs parfois visible sur certains clichés de fonds de fissure. De manière à mettre en évidence ce phénomène, l'essai précédent réalisé *in situ* sans faisceau est poursuivi avec le faisceau d'électrons en enregistrant une photographie tous les dix cycles. Les résultats, présentés sur les clichés de la Figure 5.2 sont probants et témoignent de la dégradation du matériau par le faisceau incident. On constate en effet au bout d'une cinquantaine de cycles l'apparition de microfissures ou « zones de déchirement », repérées par les cercles blancs sur la Figure 5.2b, caractéristiques de la dégradation du fond de fissure par le faisceau incident. Ces zones vont ensuite se développer au fur et à mesure des cycles de fatigue, comme le montrent les faciès des Figures 5.2c et 5.2d, pour finalement recouvrir l'ensemble du fond de fissure et laisser apparaître un faciès globalement assez lisse et dépourvu de ligaments, similaire à celui observé sur la Figure 5.1b. Ce type de défaut, ayant souvent initialement un forme caractéristique de chevron en « V », a été observé lors de différents essais sur divers matériaux, comme le rapportent les photographies de la Figure 5.3, où les défauts engendrés par l'impact du faisceau sont indiqués par les cercles blancs. D'une manière générale, le matériau synthétique IR50 semble plus impacté par cet effet néfaste du faisceau en comparaison aux mélanges naturels. De façon analogue, nous verrons dans la suite qu'une température élevée a également tendance à accentuer ce



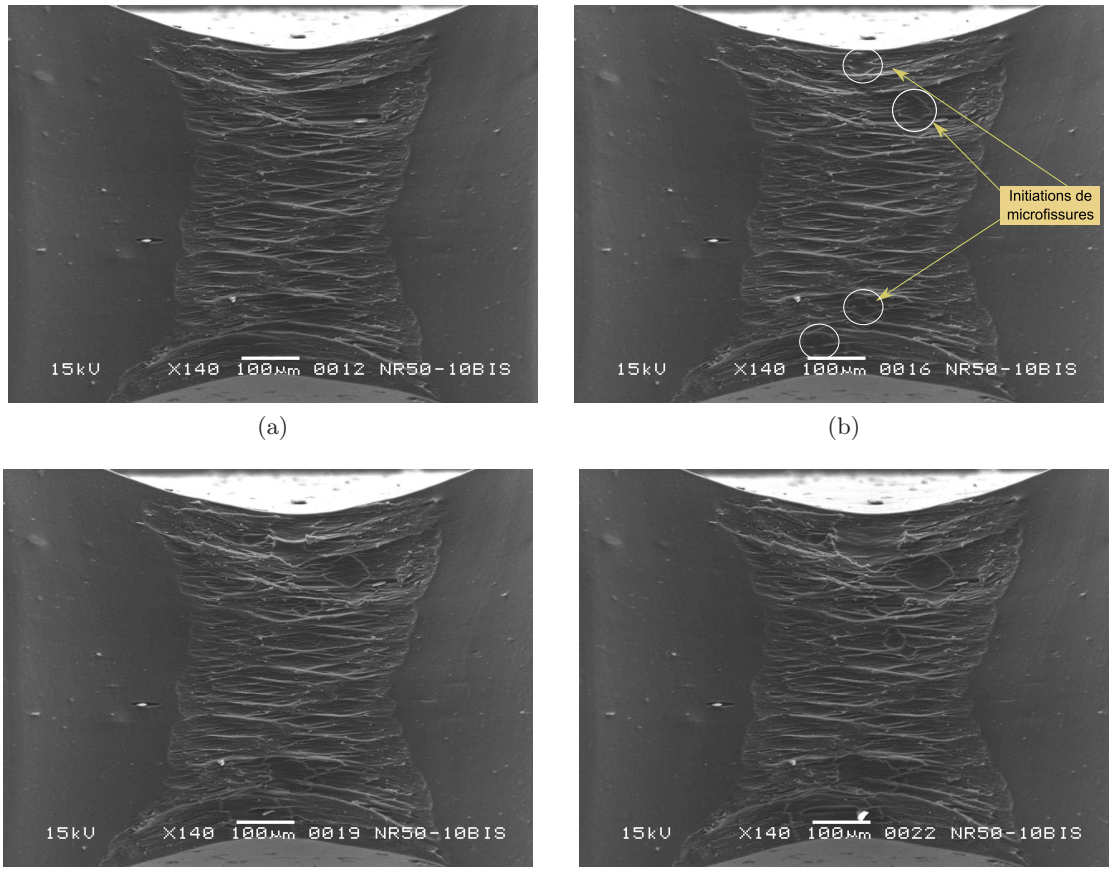
(a) (b)

FIGURE 5.1 – Fond de fissure de fatigue dans le cas d'une sollicitation cyclique (500 cycles) du mélange NR50 à 100°C à l'intérieur de la chambre du MEB, sans irradiation par le faisceau incident d'électrons (a), et avec irradiation par le faisceau incident (b). Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max} \approx 1100$ J/m^2.

phénomène de dégradation, ce que nous serions tentés d'expliquer assez simplement par la baisse de l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons réticulaires entre chaînes occasionnée par l'augmentation de la température. La quantification de ce niveau d'énergie critique est cependant difficilement réalisable dans la mesure où le nombre et la nature des liaisons ainsi que le nombre de macromolécules se trouvant dans la zone irradiée ne sont pas connus. D'autres hypothèses peuvent néanmoins être avancées, comme une diminution du phénomène de SIC avec la température (sur lequel nous reviendrons dans le chapitre 7), qui aurait tendance à affaiblir le matériau vis-à-vis du faisceau incident. Par ailleurs, la configuration horizontale des mors semble permettre de limiter l'impact de ce faisceau incident (du fait d'une surface qui n'est pas irradiée perpendiculairement) sans toutefois s'en affranchir complètement (cf. Figure 5.3d).

Ces témoins de la dégradation du matériau par le faisceau incident lors des observations *in situ*, soulignent la difficulté de la mise en œuvre expérimentale de tels essais. Malgré les précautions prises lors du protocole expérimental (notamment par la diminution du courant du faisceau incident et du grossissement jusqu'à leur valeur minimale entre deux prises de clichés), l'impact du faisceau incident a sans nul doute influencé les premières observations des échantillons testés *in situ*. L'utilisation d'une tension d'accélération plus faible que celle utilisée lors de la présente étude (15 kV) doit pouvoir à notre sens réduire cette influence néfaste, mais augmentera par ailleurs inévitablement le bruit des clichés MEB.

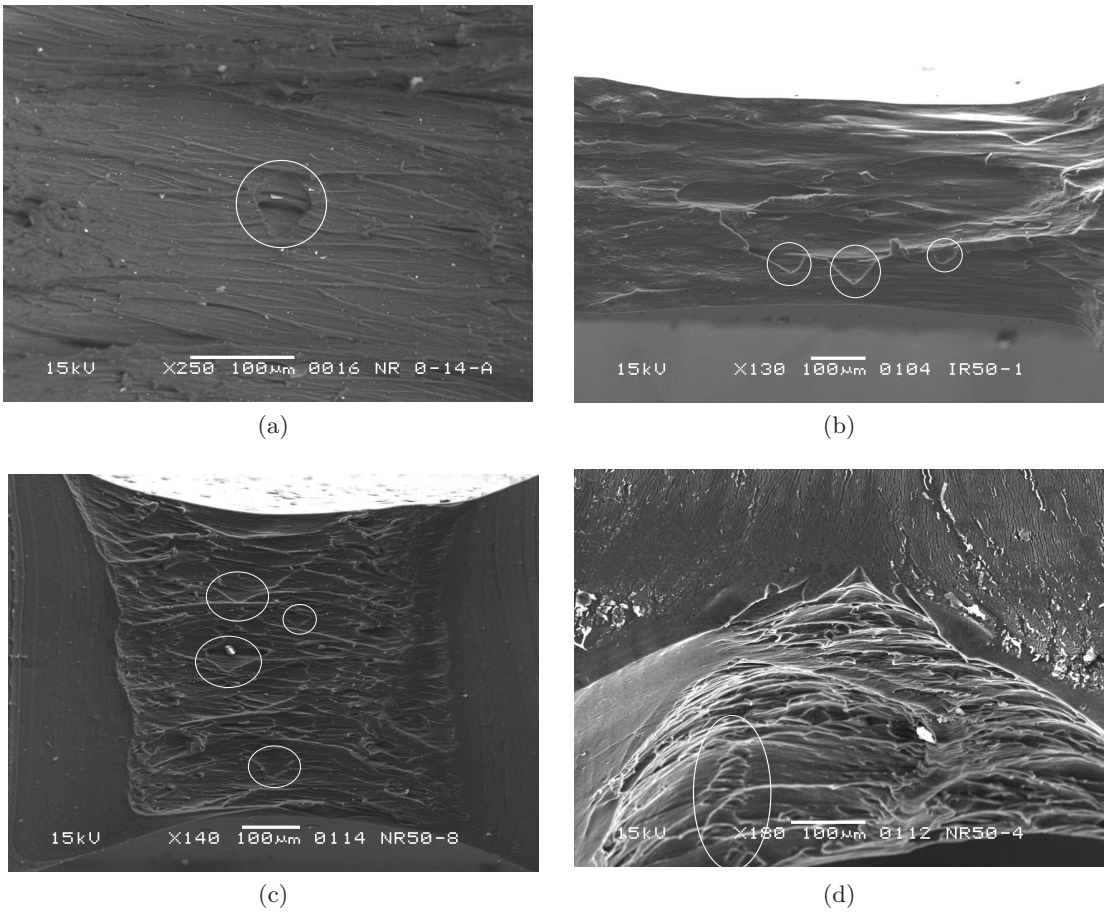
Nous présentons dans la suite l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les mécanismes de propagation présents en fond de fissure de fatigue, en confrontant et discutant à chaque fois les clichés réalisés lors des essais *in situ* (en configuration verticale et horizontale des mors) et *ex situ* (en configuration verticale uniquement), en gardant à l'esprit toutefois l'influence du faisceau incident mise en évidence précédemment lors d'un essai *in situ*.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 5.2 – Traces de l'impact du faisceau incident sur le fond de fissure à 100°C dans le cas du mélange NR50 : (a) 540 cycles, (b) 570 cycles, (c) 600 cycles, (d) 630 cycles. Les 500 premiers cycles ont été effectués à l'intérieur de la chambre du MEB sans faisceau incident.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 5.3 – Traces de l'impact du faisceau incident sur le fond de fissure de fatigue pour différents matériaux : (a) NR0 à température ambiante, (b) IR50 à température ambiante, (c) NR50 à température ambiante, (d) NR50 à température ambiante (configuration horizontale des mors). Les cercles blancs indiquent les micro-fissures engendrées par le faisceau incident.

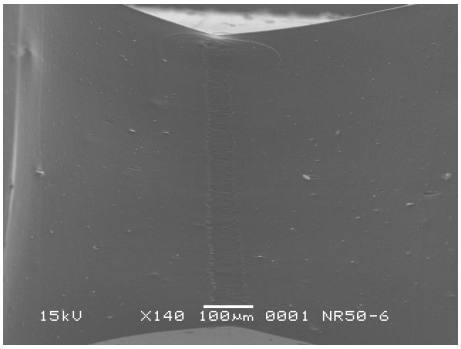
5.2 Influence du type d'élastomère

5.2.1 Essais in situ

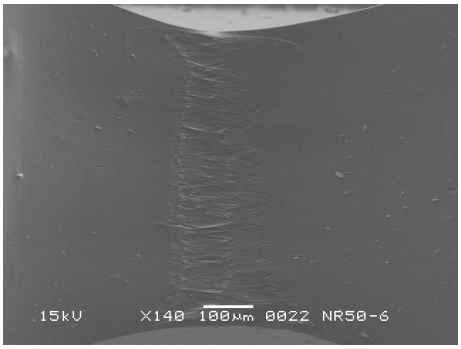
Configuration verticale des mors

Les Figures 5.4 et 5.5 retranscrivent l'évolution du fond de fissure au fur et à mesure des cycles de fatigue pour respectivement le caoutchouc naturel chargé NR50 et le caoutchouc synthétique chargé IR50. Tout d'abord, il faut noter pour le mélange naturel (Figure 5.4) la différence de faciès topographique entre l'incision réalisée au cutter, et la propagation proprement dite de cette entaille par fatigue. Si les lèvres de la fissure juste après entaillage apparaissent lisses (hormis les différentes inclusions, de ZnO pour la majorité), le faciès du fond de fissure après propagation par fatigue est plus rugueux et accidenté. La frontière entre les deux domaines est ainsi aisément repérable sur les différents clichés. D'autre part, on note que le fond de fissure laisse apparaître au fil des cycles des « ligaments », dont la taille augmente avec la propagation et qui atteignent, au bout de plusieurs centaines de cycles, des longueurs de plusieurs centaines de micromètres. Ce type de faciès correspond globalement aux observations rapportées sur ce type de matériau par les études de Le Cam *et al.* (Le Cam *et al.*, 2004; Le Cam, 2005), Hainsworth (2007) et Beurrot *et al.* (Beurrot, 2007; Beurrot *et al.*, 2010; Beurrot-Borgarino, 2012). Ces ligaments peuvent être de taille et de forme différentes (pour plus de détails le lecteur pourra consulter Beurrot *et al.* (2010)). De manière similaire à ces études, ils ne sont pas orientés dans la direction de traction, mais sont en fait parallèles à deux directions symétriques par rapport à cette direction de traction. Ils peuvent alors délimiter en cas d'intersections des zones lisses intra-ligamentaires en forme de losange, que Beurrot *et al.* (2010) nomment « diamond-shaped zones ». Cette structure semble apparaître à plusieurs échelles, les plus gros ligaments délimitant les zones en forme de losange les plus grandes, et les ligaments de plus petite taille formant des zones lisses intra-ligamentaires plus petites. A partir d'une certaine élongation toutefois, ces ligaments cassent et se replient sur eux-mêmes, laissant place à la formation de nouveaux ligaments. La Figure 5.6 met en évidence cette structure du faciès de fond de fissure du mélange NR50 sur un cliché particulier. Selon la littérature, ces ligaments seraient la conséquence du phénomène de cristallisation en pointe de fissure, Le Cam *et al.* (2004) supposent même qu'il s'agit de zones du caoutchouc fortement étirées et donc cristallisées, capables de supporter une contrainte supérieure aux zones intra-ligamentaires. Sans aller jusqu'à cette hypothèse, Beurrot *et al.* (2010) estiment seulement qu'ils sont induits par la cristallisation sous tension.

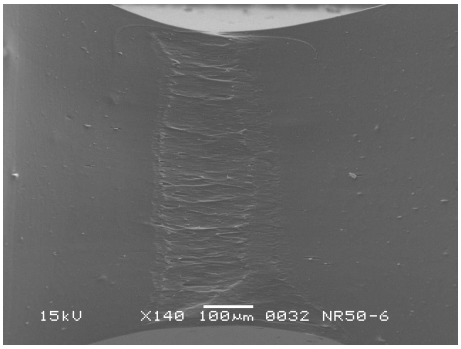
A contrario, les mécanismes de propagation de la fissure dans le cas du mélange synthétique IR50 (au sein duquel la cristallisation sous tension est fortement inhibée par rapport au mélange naturel, cf. chapitre 4), présentés sur les photos de la Figure 5.5, semblent relativement différents. Premièrement, la frontière entre la matière découpée au cutter et la zone de propagation de fatigue est moins nette que dans le cas précédent. Etonnamment, les lèvres initiales de l'entaille engendrées par la découpe au cutter dans le cas de ce matériau sont en effet beaucoup moins lisses que dans le cas du caoutchouc naturel. Par ailleurs, les ligaments présents en fond d'entaille dans le cas du NR50 semblent ici être beaucoup moins nombreux, et rompent de façon très précoce bien avant d'atteindre une taille équivalente à ceux observés dans le cas de la matrice naturelle. Il en résulte une zone de propagation lisse et uniforme, à l'opposé du faciès plus rugueux observé sur la Figure 5.4.



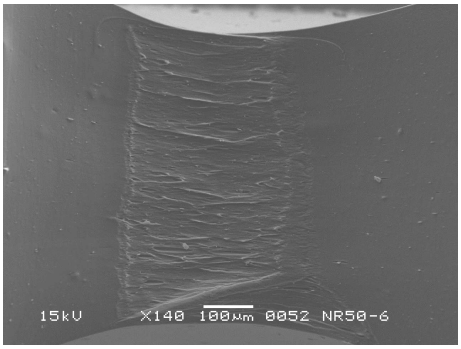
(a)



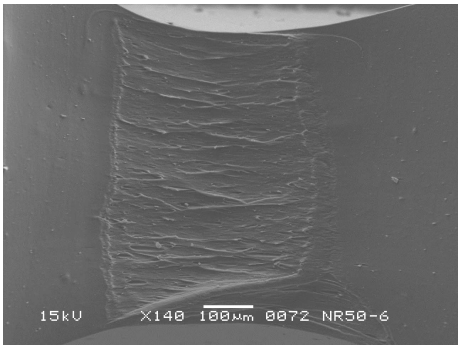
(b)



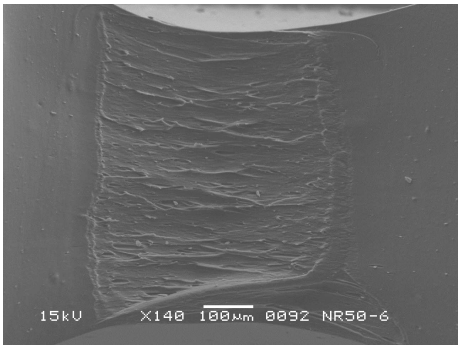
(c)



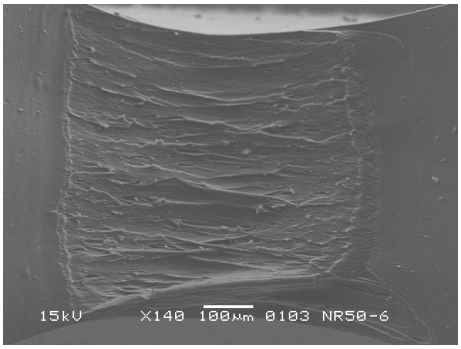
(d)



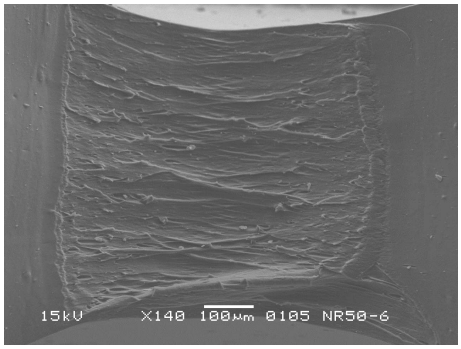
(e)



(f)



(g)



(h)

FIGURE 5.4 – Faciès de fond de fissure du mélange NR50 à température ambiante en configuration verticale des mors pour différents nombres de cycles de fatigue *in situ* : (a) 1 cycle, (b) 50 cycles, (c) 100 cycles, (d) 200 cycles, (e) 300 cycles, (f) 400 cycles, (g) 500 cycles, (h) 600 cycles. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max} \approx 1410$ J/m^2.

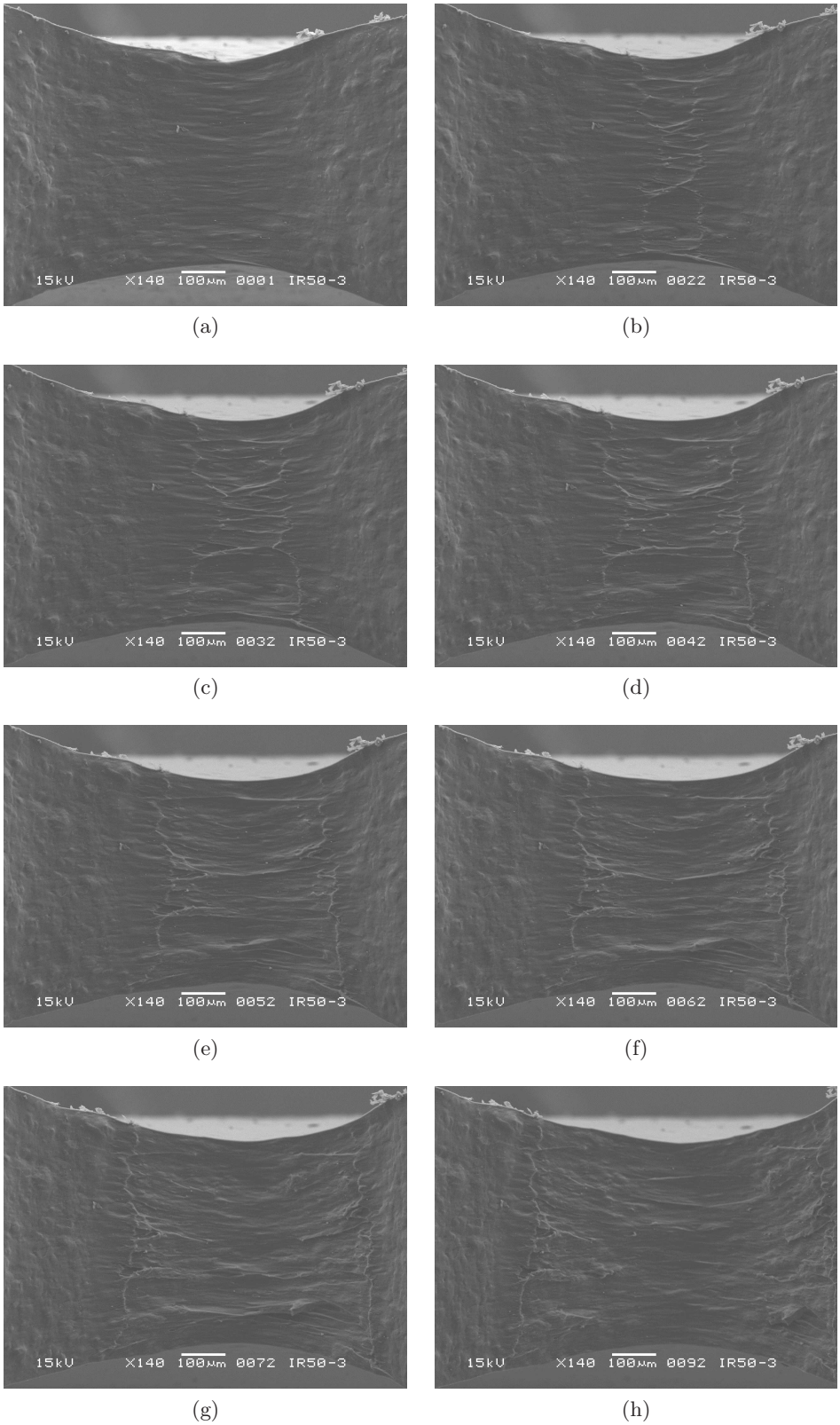


FIGURE 5.5 – Faciès de fond de fissure du mélange IR50 à température ambiante en configuration verticale des mors pour différents nombres de cycles de fatigue *in situ* : (a) 1 cycle, (b) 50 cycles, (c) 100 cycles, (d) 150 cycles, (e) 200 cycles, (f) 250 cycles, (g) 300 cycles, (h) 400 cycles. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max} \approx 1475$ J/m^2.

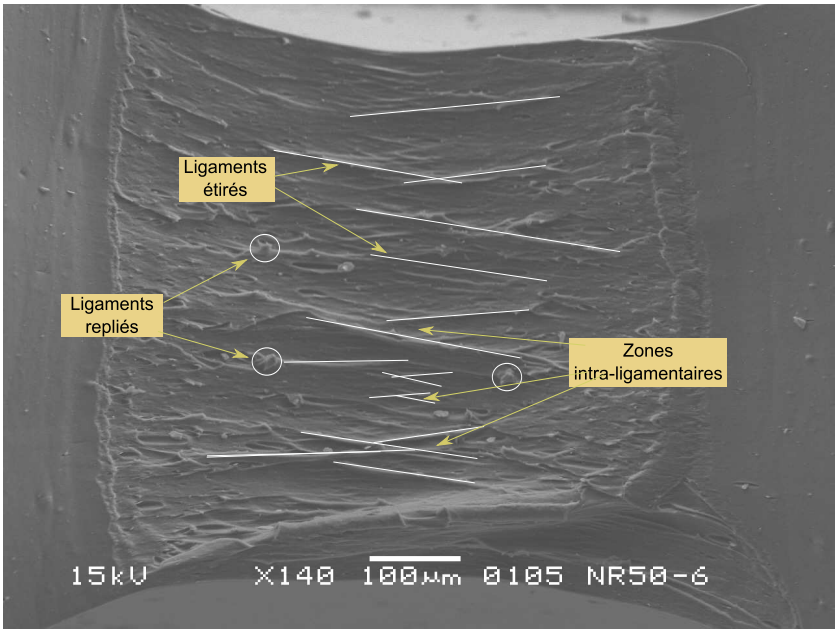


FIGURE 5.6 – Caractéristiques d'un faciès de fond de fissure de fatigue *in situ* dans le cas du mélange NR50 au bout de 600 cycles de fatigue, tirée de la Figure 5.4h. Les traits blancs marquent la présence de ligaments. Les cercles blancs désignent l'emplacement de ligaments rompus et repliés.

Configuration horizontale des mors

Une autre configuration des mors permet de diriger le faisceau d'électrons sur le profil de la pointe de fissure. En inclinant légèrement le plateau sur lequel est installée la machine de traction Deben®, il est alors possible d'observer une partie du fond de fissure, d'un angle différent de celui considéré précédemment. Les Figures 5.7 et 5.8 présentent respectivement les mécanismes de propagation observés dans cette configuration pour les mêmes mélanges NR50 et IR50. Précisons qu'il s'agit toutefois d'éprouvettes, et donc de pointes de fissures, différentes de celles observées en configuration verticale. Les interprétations tirées des observations sont cependant semblables à celles discutées dans le paragraphe précédent. Dans le cas du mélange naturel (cf. Figure 5.7), les mécanismes de propagation laissent apparaître de nombreux ligaments de toutes tailles, menant à une propagation relativement diffuse de la fissure. La matrice synthétique (cf. Figure 5.8) présente en revanche, d'une façon similaire au paragraphe précédent, une propagation plus localisée et différentes zones de déchirement avec un faciès nettement moins rugueux, du fait sans doute du nombre beaucoup moins important de ligaments.

5.2.2 Essais ex situ

Les photos de la Figure 5.9 sont issues des observations MEB réalisées sur les mélanges NR50 et IR50 après propagation *ex situ*. On remarque tout d'abord en confrontant les clichés SE et BSE les différences importantes engendrées par le type de détecteur sur l'aspect du relief du fond de fissure observé, et pouvant mener à des interprétations différentes. Quelques différences sur l'allure des faciès sont à noter par ailleurs si l'on compare cette fois les deux mélanges, mais d'une manière générale, on remarque la présence de

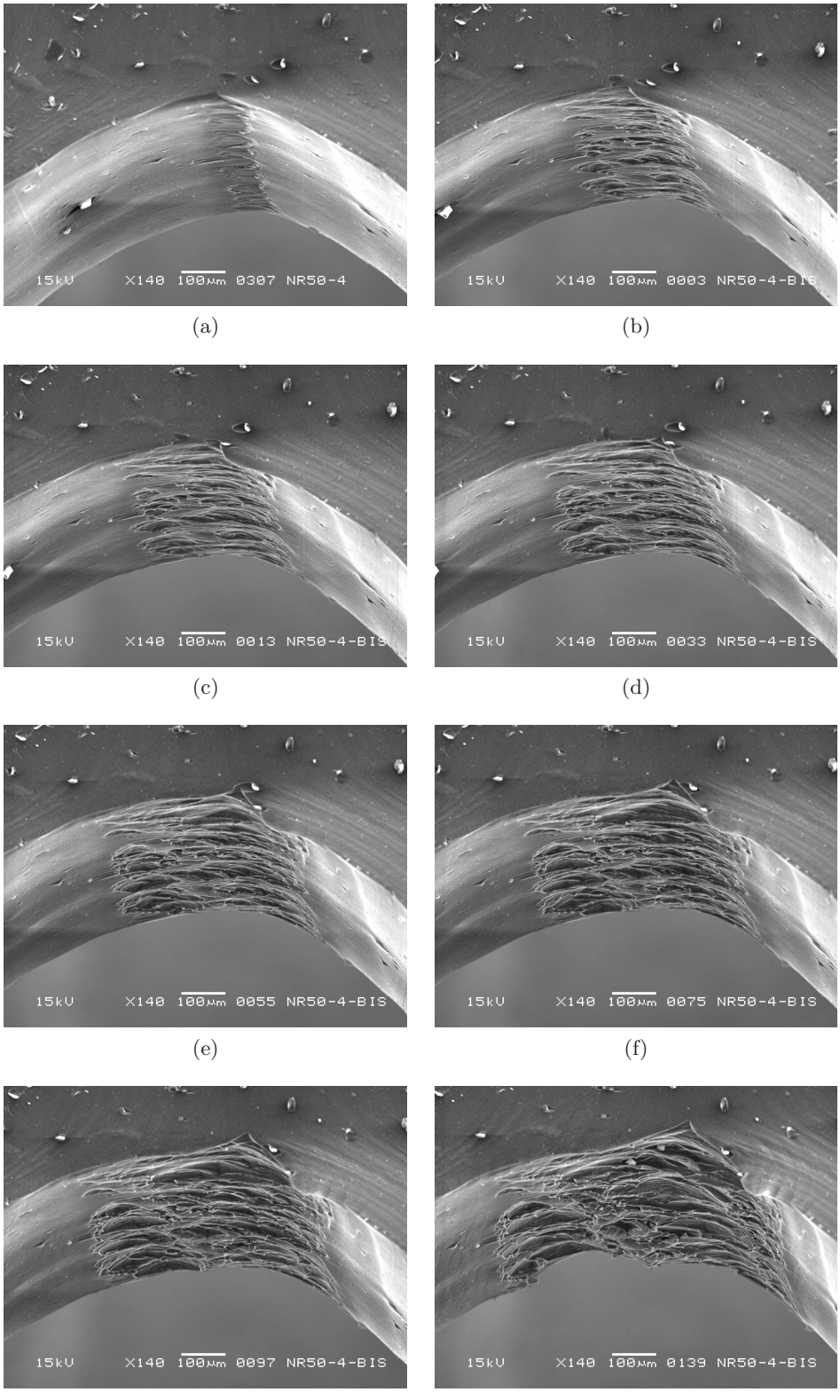
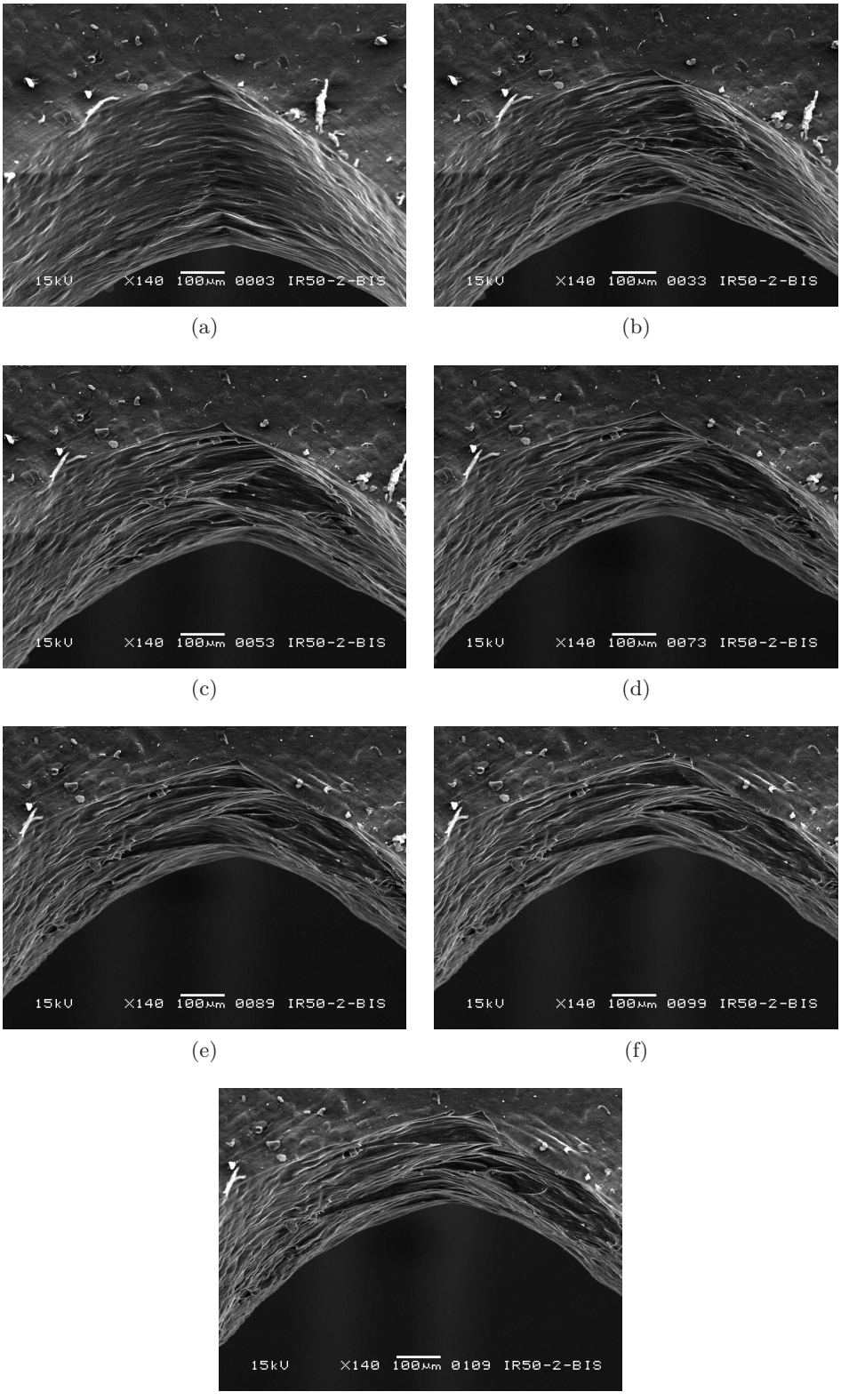
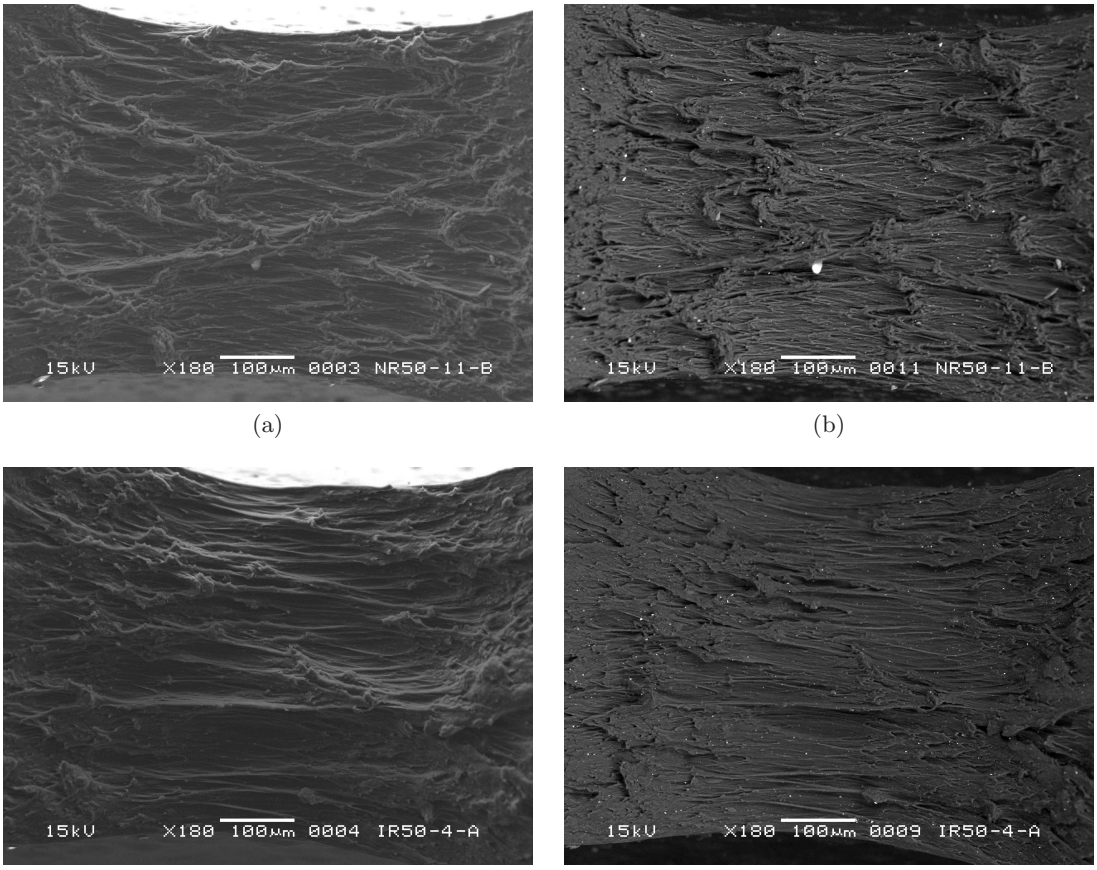


FIGURE 5.7 – Faciès de fond de fissure du mélange NR50 à température ambiante en configuration horizontale des mors pour différents nombres de cycles de fatigue *in situ* : (a) 1 cycle, (b) 50 cycles, (c) 100 cycles, (d) 150 cycles, (e) 200 cycles, (f) 250 cycles, (g) 300 cycles, (h) 400 cycles. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max} \approx 1410$ J/m^2.



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

FIGURE 5.8 – Faciès de fond de fissure du mélange IR50 à température ambiante en configuration horizontale des mors pour différents nombres de cycles de fatigue *in situ* : (a) 1 cycle, (b) 50 cycles, (c) 100 cycles, (d) 150 cycles, (e) 200 cycles, (f) 250 cycles, (g) 300 cycles. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max} \approx 1475$ J/m^2.



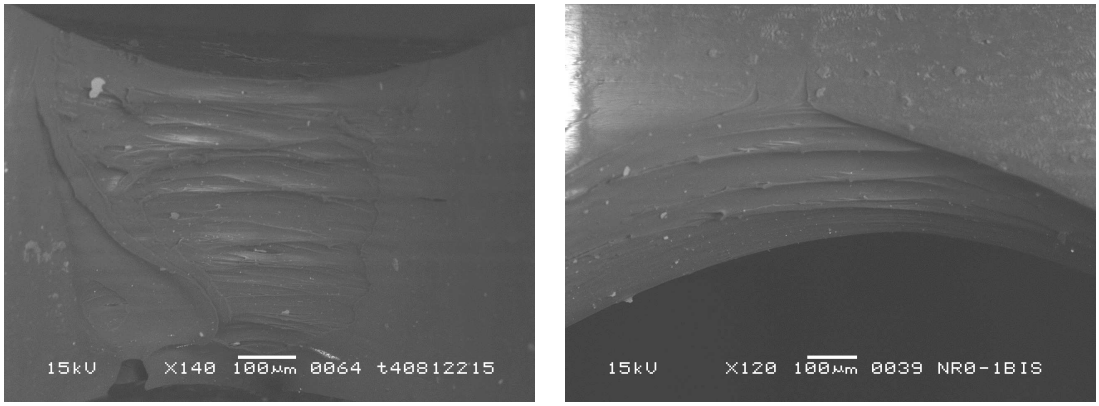
(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 5.9 – Faciès de fatigue *ex situ* après 1500 cycles à température ambiante : (a) NR50 (SE), (b) NR50 (BSE), (c) IR50 (SE), (d) IR50 (BSE). Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max}(\text{NR50}) \approx 1410$ J/m^2, $G_{max}(\text{IR50}) \approx 1475$ J/m^2.

ligaments dans les deux cas. Dans le cas du NR50, le profil est alors assez conforme à celui présenté précédemment (ligaments, losanges...) dans le cas des essais *in situ*, à ceci près que la fissure s'est propagée de façon plus notable car l'éprouvette a été sollicitée durant un plus grand nombre de cycles (1500 cycles contre 600 cycles). En revanche, la présence de ligaments et le profil relativement rugueux du fond de fissure dans le cas du mélange IR50 vont à l'encontre de ce qui a pu être observé *in situ*.

On entrevoit donc ici l'influence du faisceau incident évoquée précédemment sur les mécanismes observés en fond de fissure dans le cas du mélange synthétique IR50. En revanche, la similarité des faciès obtenus *in situ* et *ex situ* dans le cas du mélange NR50, semble témoigner d'un endommagement par le faisceau incident beaucoup moins notable, ce qui ne remet alors pas en question les mécanismes de propagation observés *in situ* à température ambiante pour ce type de matériau que cela soit dans cette étude ou dans celle de Beurrot *et al.* (2010). On notera d'ailleurs que dans le cas de Beurrot *et al.* (2010), les clichés sont enregistrés avec une tension d'accélération de 5 kV, ce qui aurait tendance à diminuer encore davantage le phénomène d'endommagement.



(a) (b)

FIGURE 5.10 – Faciès de fatigue du NR0 observés en BSE à température ambiante après 250 cycles de fatigue *in situ* : (a) en configuration verticale et (b) en configuration horizontale. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,58$, $G_{max} \approx 940$ J/m^2.

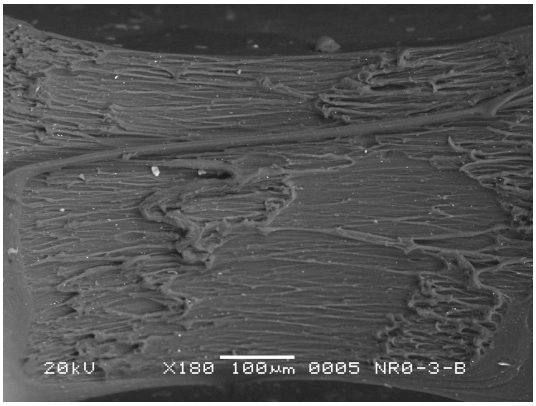
5.3 Influence du taux de noir de carbone

5.3.1 Essais in situ

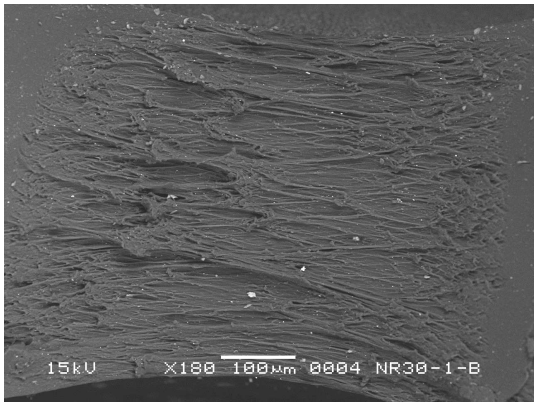
Nous présentons sur la Figure 5.10, le faciès de fond de fissure obtenu après 250 cycles *in situ* sur une éprouvette du mélange non chargé NR0. Ces images sont réalisées à partir du détecteur d'électrons rétrodiffusés du fait de la faible conductivité du caoutchouc non chargé. Ceci induit comme nous l'avons déjà signalé des différences, notamment sur l'aspect du relief, par rapport aux images réalisées à partir du détecteur d'électrons secondaires. On observe malgré tout la présence de ligaments en fond de fissure dans le cas de ce matériau, en nombre cependant beaucoup moins important par rapport au mélange naturel chargé. Ces ligaments délimitent toujours de grandes zones de surface lisse. Les charges renforçantes incorporées à la matrice semblent donc avoir un effet non négligeable sur l'allure du fond de fissure de fatigue.

5.3.2 Essais ex situ

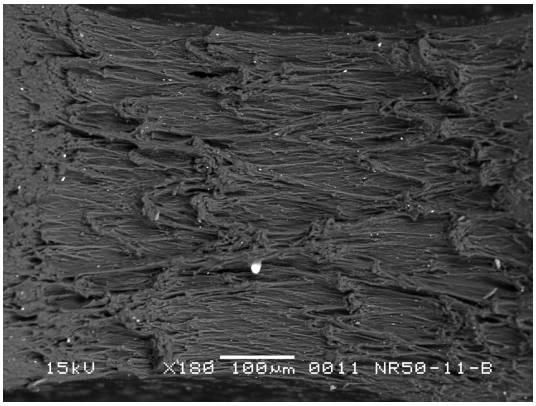
De manière à cerner encore plus précisément l'influence que peut avoir l'addition de noir de carbone sur le profil du fond de fissure, la Figure 5.11 confronte les faciès observés pour les quatre mélanges à matrice naturelle en détection BSE après propagation *ex situ*. On constate la présence de ligaments sur l'ensemble des clichés, en observant tout de même quelques dissemblances. La différence entre le mélange non chargé NR0 (cf. Figure 5.11a) et les trois autres mélanges chargés est notamment facilement appréciable. Les ligaments sont moins nombreux et plus longs, et le profil est globalement moins rugueux dans le cas de la matrice non chargée. Les différences entre les trois mélanges chargés sont en revanche minimes. On peut éventuellement voir un raccourcissement des ligaments avec l'augmentation du taux de noir de carbone mais ces interprétations restent très subjectives, sachant notamment que les fissures ont pu se propager de façon plus ou moins importante selon les valeurs de G. Elles vont toutefois dans le sens de l'hypothèse de déformations locales amplifiées par la présence de charges renforçantes, entraînant une rupture plus précoce des ligaments à déformation macroscopique équivalente et donc une taille moyenne de ces der-



(a)



(b)



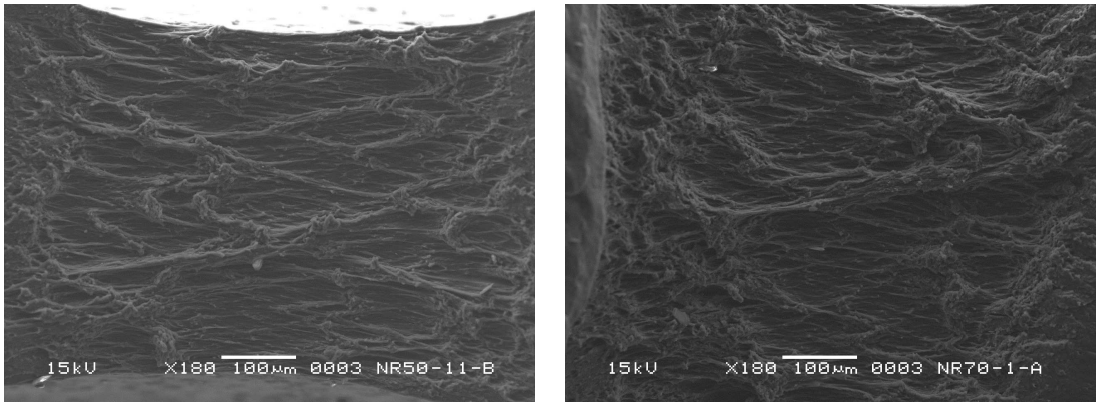
(c)

(d)

FIGURE 5.11 – Faciès de fatigue *ex situ* des mélanges naturels à température ambiante observés en BSE : (a) NR0 (après 4000 cycles), (b) NR30 (après 1500 cycles), (c) NR50 (après 1500 cycles), (d) NR70 (après 1500 cycles). Sollicitation NR0 : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,58$, $G_{max}(\text{NR0}) \approx 910$ J/m^2. Sollicitations NR30, NR50, NR70 : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max}(\text{NR30}) \approx 1010$ J/m^2, $G_{max}(\text{NR50}) \approx 1410$ J/m^2, $G_{max}(\text{NR70}) \approx 2680$ J/m^2.

niers réduite. La Figure 5.12 quant à elle, présente les faciès des mélanges NR50 et NR70 observés en détection SE, confirmant à la fois la grande similitude entre les profils de fond de fissure de ces deux mélanges, avec la présence de nombreux ligaments, et également les nuances entre les détections SE et BSE.

Remarque : il a été choisi pour l'ensemble des essais de ce chapitre, de solliciter les éprouvettes des différents mélanges à même extension globale λ_{max}, de manière à observer le fond de fissure à même élongation entre les matériaux. Ceci engendre en revanche des sollicitations à valeurs de G différentes et des propagations de fissure différentes pour les cinq mélanges à même nombre de cycles. On notera d'ailleurs que le mélange non chargé NR0 fait exception et a subi ex situ un plus grand nombre de cycles à une extension $\lambda_{max} = 1,58$ plus importante de manière à avoir une propagation de fissure suffisante dans un intervalle de temps raisonnable. Les faciès respectifs sont en revanche étirés à même $\lambda_{max} = 1,33$ que les autres mélanges lors de l'observation au MEB.



(a) (b)

FIGURE 5.12 – Faciès de fatigue *ex situ* des mélanges NR50 et NR70 observés en SE après 1500 cycles à température ambiante : (a) NR50, (b) NR70. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max}(\text{NR50}) \approx 1410$ J/m^2, $G_{max}(\text{NR70}) \approx 2680$ J/m^2.

5.4 Influence d'un chargement non relaxant

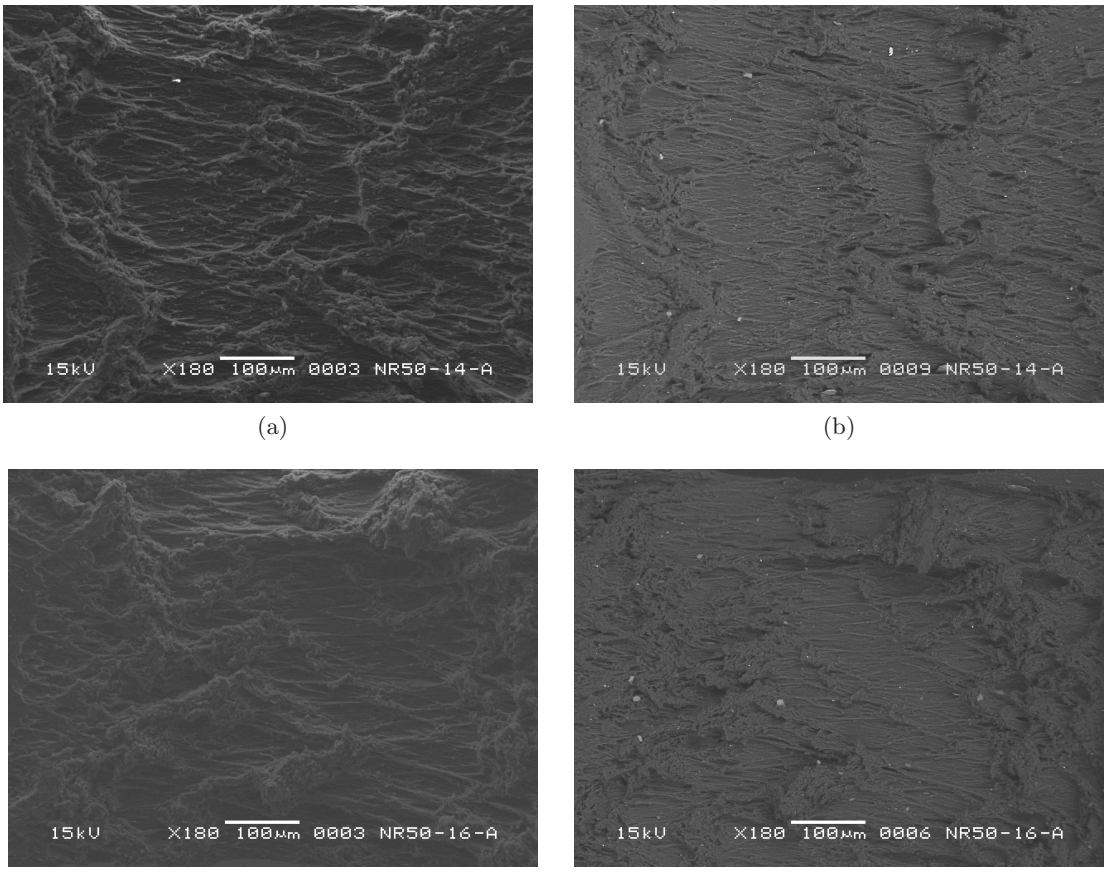
Les faciès obtenus dans le cas d'une fissure se propageant *ex situ* au sein d'une éprouvette de mélange NR50 dans le cas d'un rapport de chargement $R = 0,25$, présentés sur les photos de la Figure 5.13, montrent que les conditions de chargement non relaxantes ne semblent pas influencer l'allure constatée du fond de fissure, et ce à température ambiante (cf. Figures 5.13a et 5.13b) comme à 100°C (cf. Figures 5.13c et 5.13d). On retrouve en effet globalement sur chaque cliché le profil « ligamenteux » observé dans des conditions totalement relaxantes.

Remarque : aucun essai in situ n'a pu être réalisé faute de temps pour évaluer l'influence des conditions de chargement non relaxantes.

5.5 Influence de la température

5.5.1 Essais in situ

Des essais de fatigue *in situ* ont également été réalisés à la température de 100°C avec une éprouvette de mélange NR50, de manière à cerner l'influence de la température sur les mécanismes de propagation. La Figure 5.14 montre l'évolution du fond de fissure lors de la propagation en fatigue dans le cas d'une observation MEB en configuration verticale des mors. Les ligaments observés sur le même matériau à température ambiante semblent présents également lors des premières dizaines de cycles mais rapidement le faciès tend à évoluer vers un relief plus lisse présentant beaucoup moins de ligaments comme en témoigne le cliché réalisé au bout de 600 cycles (cf. Figure 5.14h). Les observations de l'évolution du faciès du fond de fissure dans le cas de la configuration horizontale des mors, présentée sur la Figure 5.15, vont également dans ce sens, puisqu'on observe, semble-t-il, une disparition progressive des ligaments avec le nombre de cycles. Nous interprétons en fait cette disparition progressive des ligaments par le phénomène d'endommagement dû au faisceau d'électrons incidents. Dans les deux configurations, l'allure du fond de fissure a tendance à se rapprocher, toute proportion gardée, du faciès observé dans le cas du



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 5.13 – Faciès de fatigue *ex situ* du mélange NR50 après 8000 cycles à $R = 0,25$: (a) température ambiante (SE), (b) température ambiante (BSE), (c) 100°C (SE), (d) 100°C (BSE). Sollicitation : $\lambda_{min} = 1,08$, $\lambda_{max} = 1,33$, G_{max}(ambiante) $\approx$ 1010 J/m^2, G_{max}(100°C) $\approx$ 925 J/m^2.

mélange synthétique à température ambiante.

5.5.2 Essais ex situ

Les Figures 5.16 et 5.17 présentent les profils de fond de fissure des différents mélanges mais cette fois testés *ex situ* à une température de 100°C sous air. Compte tenu de la rapidité des essais (environ 15 minutes), tout phénomène de vieillissement thermo-oxydant peut être raisonnablement négligé. On constate alors que les profils observés ne sont pas fondamentalement différents de ceux constatés après propagation à température ambiante. On note en effet toujours la présence de nombreux ligaments dans le cas des quatre mélanges, ainsi qu'une surface de fissure globalement assez rugueuse. En ceci réside alors l'information majeure fournie par les Figures 5.16c et 5.17a comparées à la Figure 5.14, à savoir que la présence de ligaments en fond de fissure après propagation à 100°C contredit les observations du fond de fissure beaucoup moins « ligamenteux », observé *in situ* à cette température, et donc les interprétations qui en découlent.

L'ensemble des observations évoquées précédemment sur les faciès de fond de fissure observés à la fois *in situ* et *ex situ* conduit alors finalement à discuter globalement de l'influence du phénomène de SIC sur les mécanismes de propagation en fond de fissure.

5.6 Discussion générale

En ne considérant dans un premier temps que les essais réalisés *in situ*, les différentes observations nous permettent *a priori* légitimement d'établir un lien entre le phénomène de cristallisation sous tension qui a lieu en toute pointe de fissure et les différences de mécanismes constatées. Nous savons en effet que ce phénomène est en partie réduit dans le cas du mélange synthétique (cf. chapitre 4) et est pratiquement annihilé à 100°C (Trabelsi *et al.*, 2003a; Albouy *et al.*, 2005; Rault *et al.*, 2006a). Les relatives similitudes des faciès de fond de fissure observés au microscope électronique dans le cas du mélange IR50 à l'ambiante et du mélange NR50 à 100°C alimentent alors l'hypothèse de mécanismes qui dépendraient du phénomène de SIC en pointe de fissure. La présence de ligaments, comme il l'a été avancé dans diverses études auparavant, notamment dans l'article de Beurrot *et al.* (2010), serait ainsi conditionnée par la cristallisation sous tension.

Cependant, ces interprétations négligent l'influence importante du faisceau incident évoqué en début de chapitre. En effet, les résultats de la campagne d'essais de propagation *ex situ* semblent remettre en question les ébauches d'interprétation apportées lors des observations des faciès de fissures propagées *in situ*. Le fait qu'un fond de fissure à caractère très « ligamenteux » et rugueux soit observé *a posteriori* au microscope électronique pour l'ensemble de mélanges, à température ambiante comme à 100°C, prend le contre-pied de l'hypothèse avancée dans le paragraphe précédent. Si l'on admet qu'à la température de 100°C, le phénomène de cristallisation sous tension a disparu en pointe de fissure, ce qui semble probable d'après les études de Trabelsi *et al.* (2003a); Albouy *et al.* (2005); Marchal (2006); Rault *et al.* (2006a), il apparaît maintenant que le faciès et les mécanismes observés en fond de fissure sont indépendants de la présence ou non de cristallisation en pointe de fissure. Les ligaments (et leur structure en « losanges ») ne seraient donc tout simplement pas la conséquence mésoscopique de la SIC en fond de fissure, comme il l'est avancé dans les travaux récents de Beurrot-Borgarino (Beurrot *et al.*, 2010; Beurrot-Borgarino, 2012), et ne seraient pas non plus des zones de matière cristallisée comme stipulé dans l'article

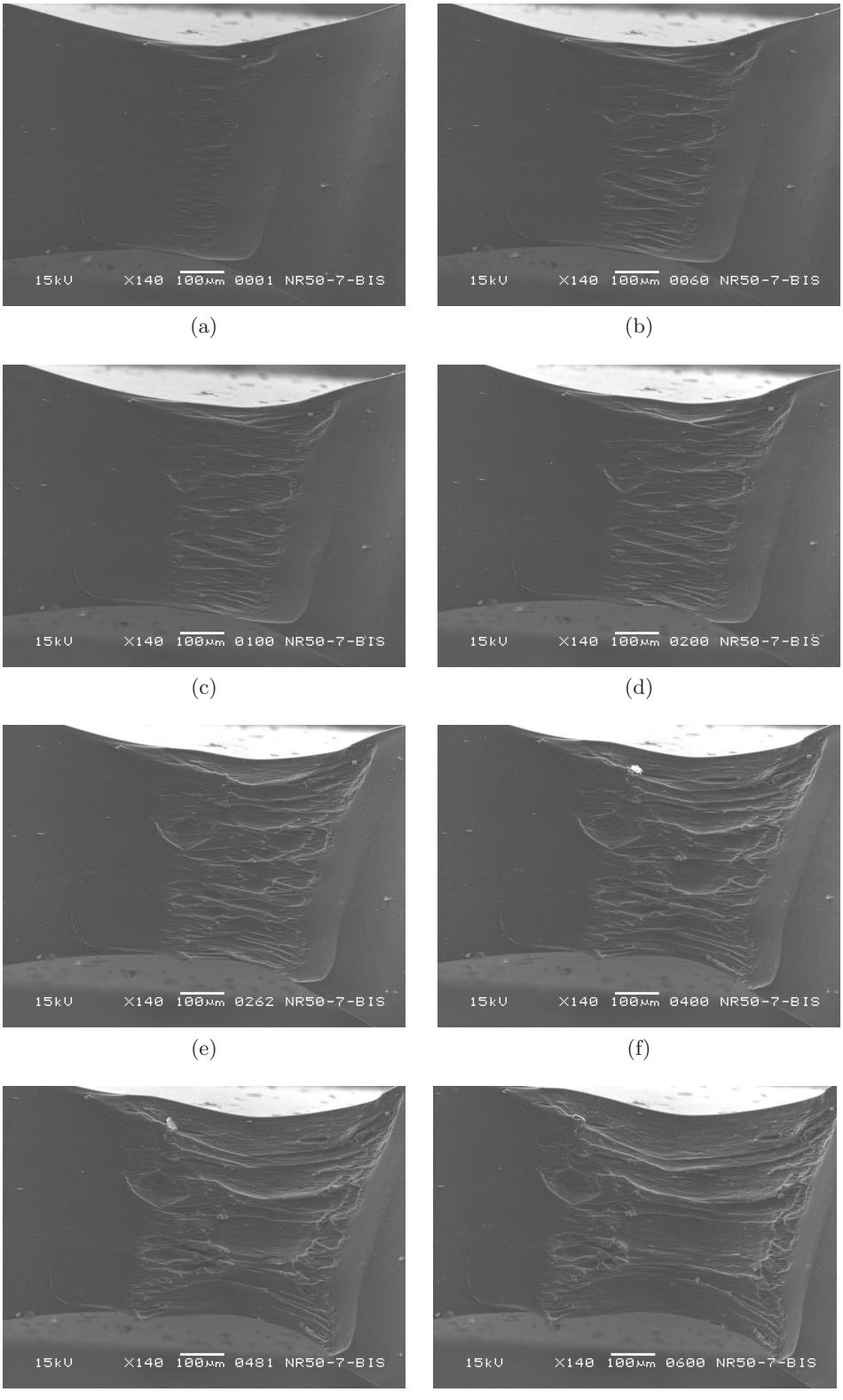
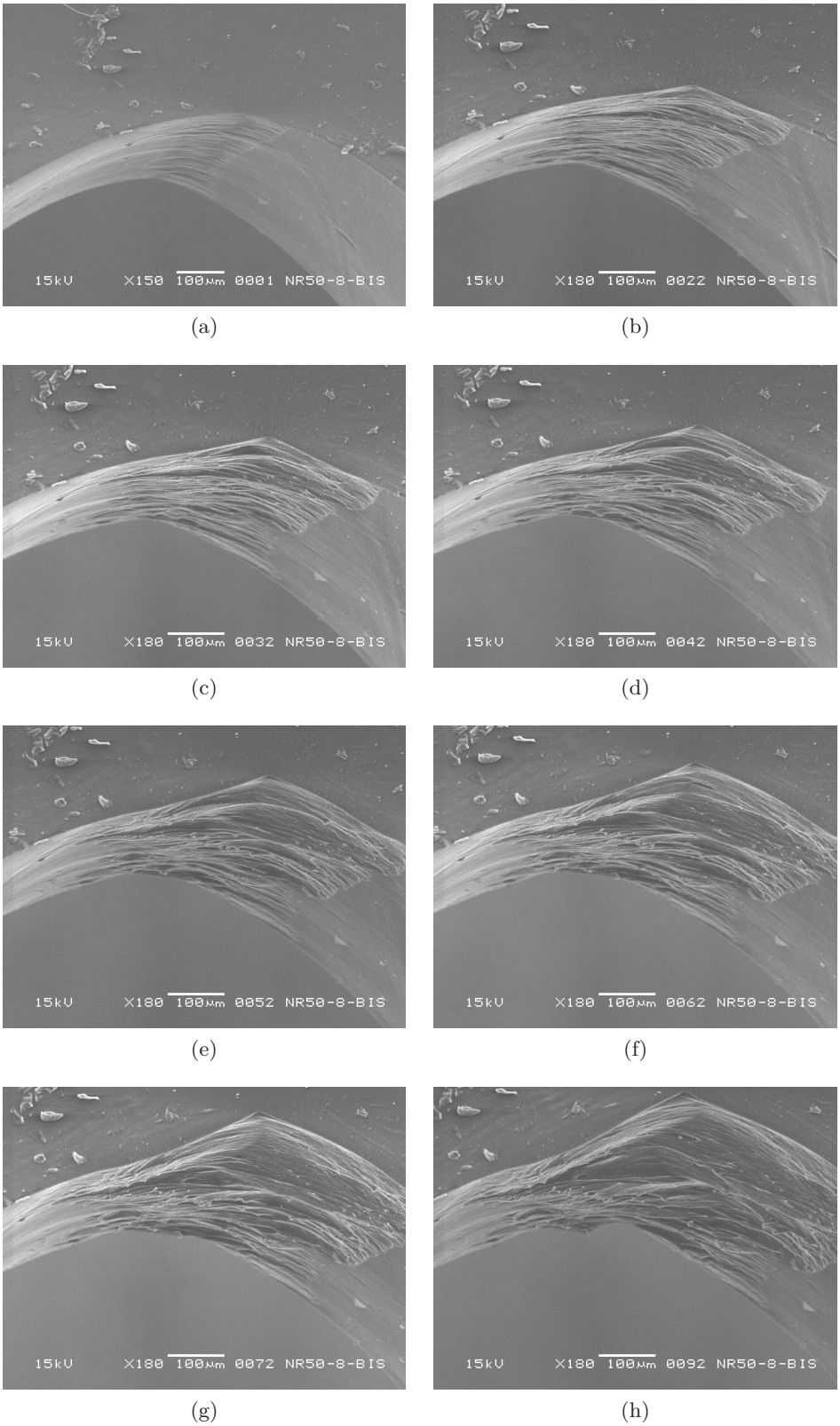
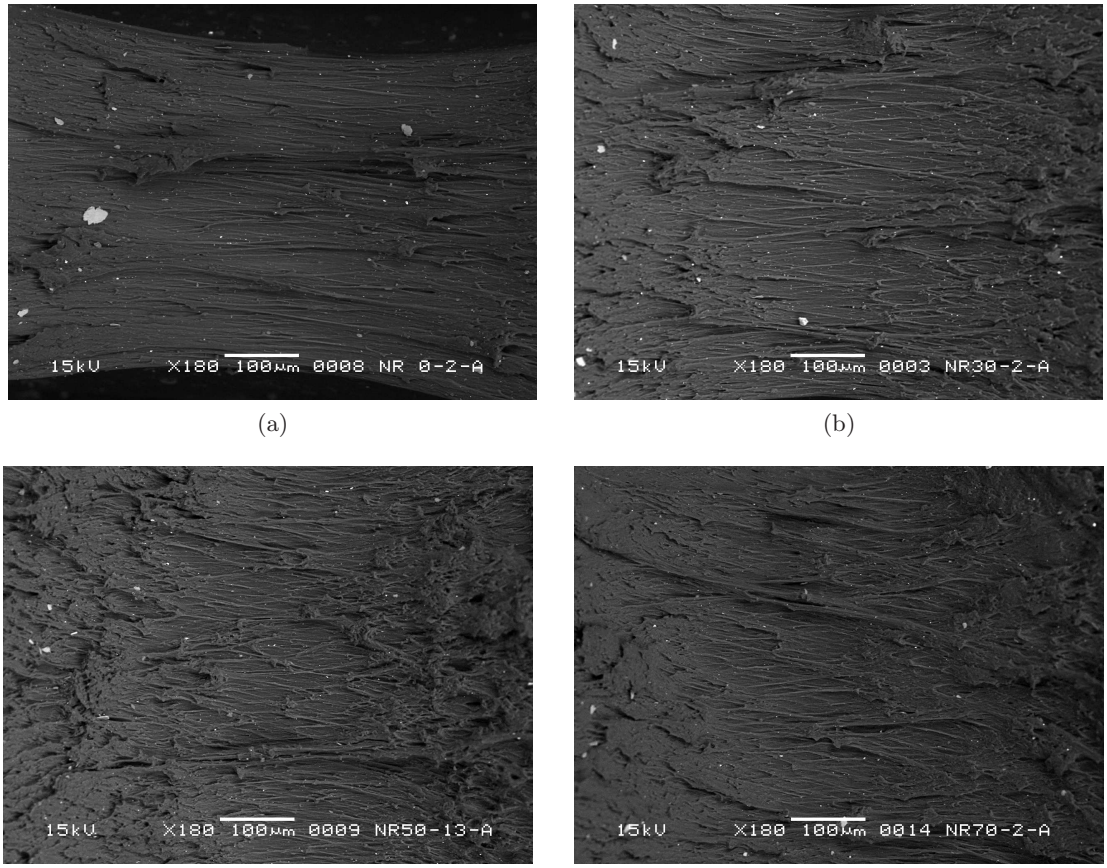


FIGURE 5.14 – Faciès de fond de fissure du mélange NR50 à 100°C en configuration verticale des mors pour différents nombres de cycles de fatigue *in situ* : (a) 1 cycle, (b) 50 cycles, (c) 100 cycles, (d) 200 cycles, (e) 300 cycles, (f) 400 cycles, (g) 500 cycles, (h) 600 cycles. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max} \approx 1100$ J/m^2.



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h)

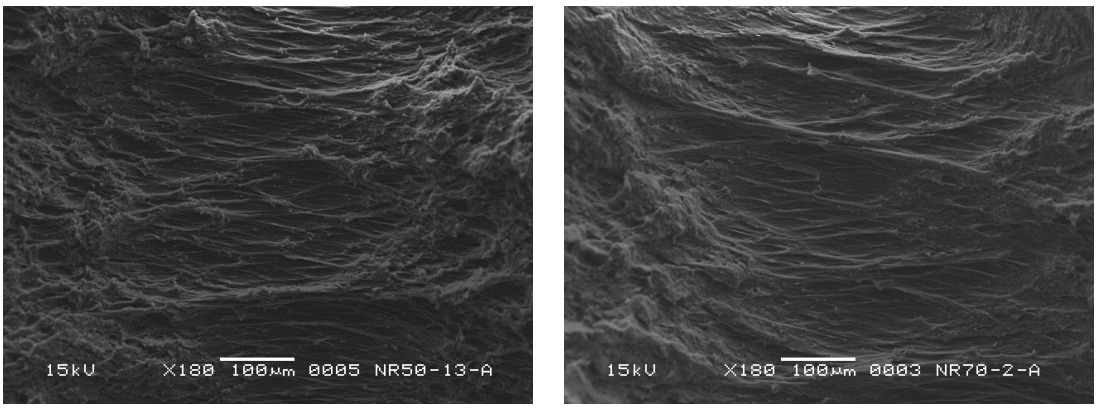
FIGURE 5.15 – Faciès de fond de fissure du mélange NR50 à 100°C en configuration horizontale des mors pour différents nombres de cycles de fatigue *in situ* : (a) 1 cycle, (b) 50 cycles, (c) 100 cycles, (d) 150 cycles, (e) 200 cycles, (f) 250 cycles, (g) 300 cycles, (h) 400 cycles. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max} \approx 1100$ J/m^2.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 5.16 – Faciès de fatigue *ex situ* des mélanges à matrice naturelle à 100°C observés en BSE : (a) NR0 (après 4000 cycles), (b) NR30 (après 1500 cycles), (c) NR50 (après 1500 cycles), (d) NR70 (après 1500 cycles). Sollicitation NR0 : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,58$, $G_{max}(\text{NR0}) \approx 720$ J/m^2. Sollicitations NR30, NR50, NR70 : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max}(\text{NR30}) \approx 740$ J/m^2, $G_{max}(\text{NR50}) \approx 1100$ J/m^2, $G_{max}(\text{NR70}) \approx 1480$ J/m^2.



(a) (b)

FIGURE 5.17 – Faciès de fatigue *ex situ* des mélanges NR50 et NR70 observés en SE après 1500 cycles à 100°C : (a) NR50, (b) NR70. Sollicitation : $\lambda_{min} = 1$, $\lambda_{max} = 1,33$, $G_{max}(\text{NR50}) \approx 1100$ J/m^2, $G_{max}(\text{NR70}) \approx 1480$ J/m^2.

de Le Cam *et al.* (2004). On peut alors émettre l'hypothèse que la structure particulière du faciès de fond de fissure dans le caoutchouc naturel soit seulement due à la mobilité et l'orientation importante des macromolécules dans le cas de ce matériau, ce qui expliquerait que cette structure de ligaments ne soit pas retrouvée dans le cas d'un caoutchouc synthétique comme le SBR (pour lequel la mobilité des chaînes est moindre du fait de l'encombrement du cycle de styrène) comme il l'est rapporté dans Mzabi (2010). Par ailleurs, une autre hypothèse pour expliquer la persistance des ligaments à chaud, serait la présence en toute pointe de fissure d'un allongement local de la matière, tel que la cristallisation soit encore possible à 100°C, et qui suffirait à entraîner l'apparition d'un faciès « ligamenteux ».

Conclusion

Les essais de fatigue *in situ* et *ex situ*, et l'observation des fonds de fissure de fatigue respectifs, ont permis d'aboutir à deux conclusions majeures. Tout d'abord, le profil composé de ligaments, délimitant des zones en forme de losange, n'est sans doute pas dû au phénomène de cristallisation sous tension, ce qui réfute l'hypothèse avancée par diverses études de la littérature. Par ailleurs, il a aussi été mis en évidence dans ce chapitre l'impact important du faisceau d'électrons incidents sur les mécanismes et faciès constatés (essentiellement dans le cas du mélange IR50 et pour les mélanges naturels à 100°C, il est en effet négligeable dans le cas du NR50 à température ambiante), rendant alors difficile l'observation directe au microscope électronique des mécanismes d'endommagement engendrés par les seuls cycles de fatigue. Finalement, il apparaît que la technique expérimentale adoptée ici ne permet pas de caractériser efficacement le phénomène de SIC en pointe de fissure. L'étude expérimentale du voisinage de la pointe de fissure, par corrélation d'images numériques et par diffraction des rayons X au synchrotron, exposée dans le chapitre suivant a donc été envisagée suite à ces constatations.

Chapitre 6

Etude du voisinage de la pointe de fissure par corrélation d'image et diffraction des rayons X

Ce sixième chapitre répertorie les différentes mesures expérimentales réalisées au voisinage d'une pointe de fissure qui s'est propagée en fatigue pour nos différents matériaux. Nous présentons dans un premier temps les résultats des essais de corrélation d'images effectués dans cette zone, qui permettent d'évaluer les champs de déformation engendrés par la présence de la fissure, mesures auxquelles sont également confrontés des résultats issus d'essais effectués au synchrotron SOLEIL, caractérisant notamment la variation de volume ainsi que la rotation du repère principal dans cette zone. Dans un second temps, nous exposons les résultats des différentes mesures de diffraction, effectuées dans des conditions statiques et dynamiques, et qui permettent de caractériser et de quantifier le phénomène de cristallisation sous tension qui survient au voisinage d'une telle pointe de fissure. Nous terminons naturellement par une discussion qui met en parallèle l'ensemble de ces mesures expérimentales.

Sommaire

6.1 Champs de déformation en pointe de fissure de fatigue 148
6.1.1 Champs de déformation dans le plan 148
6.1.2 Champs de déformation dans l'épaisseur 164
6.2 Cartographies de cristallinité en pointe de fissure 167
6.2.1 Représentation des résultats 170
6.2.2 Influence du niveau de sollicitation 173
6.2.3 Influence d'un vieillissement thermique préalable 174
6.2.4 Influence de l'émoussement de la pointe de fissure 177
6.2.5 Influence de conditions de sollicitation non relaxantes 178
6.2.6 Influence du taux de noir de carbone 181
6.3 Confrontation des résultats et discussion générale 187

6.1 Champs de déformation en pointe de fissure de fatigue

6.1.1 Champs de déformation dans le plan

Les mesures des champs de déformation dans le plan au voisinage d'une pointe de fissure de fatigue sont réalisées dans cette étude, via la technique expérimentale relativement répandue de corrélation d'images numériques (CIN), dont nous ne reviendrons pas sur le principe dans ce manuscrit. Pour une description détaillée de cette dernière, le lecteur est notamment invité à consulter les travaux de Hild et Roux (2006, 2008), de Mzabi (Mzabi, 2010; Mzabi *et al.*, 2011) et de de Crevoisier (de Crevoisier, 2012; de Crevoisier *et al.*, 2012), qui ont récemment appliqué cette technique expérimentale aux élastomères. Dans la mesure où la méthode expérimentale de corrélation d'images mise en place dans cette étude n'est pas innovante au regard des précédents travaux qui lui ont été consacrés, nous choisissons de la décrire brièvement dans cette section plutôt que dans le chapitre 3 qui était réservé à ce que nous estimons être des méthodes expérimentales plus originales. Il viendra ensuite l'occasion de présenter les résultats obtenus et de les confronter en fin de chapitre aux mesures de diffraction réalisées lors du projet au synchrotron.

Méthode expérimentale

Les éprouvettes demi-PS sont montées dans les mors de la machine de fatigue du laboratoire GeM, décrite dans les chapitres précédents. Le protocole de préparation de l'échantillon est alors exactement similaire à celui présenté dans le chapitre 3, lors de la mise en place des essais de fatigue au synchrotron (accommodation de 300 cycles à $\lambda = 1,92$ avant entaillage, puis émoussement et propagation de la pointe de fissure en fatigue à 2 Hz pendant plusieurs centaines de cycles à une élongation maximale de $\lambda = 1,92$). L'éprouvette fissurée est ensuite retirée des mors pour lui appliquer un mouchetis en saupoudrant des particules de talc au pinceau sur toute la surface de l'éprouvette, similairement aux études de Mzabi (2010) et de de Crevoisier (2012). Le talc permet en effet d'obtenir une bonne distribution des niveaux de gris, avec une faible taille de particule et une bonne adhérence à la surface de l'élastomère. La Figure 6.1 présente le mouchetis obtenu de cette manière en pointe de fissure.

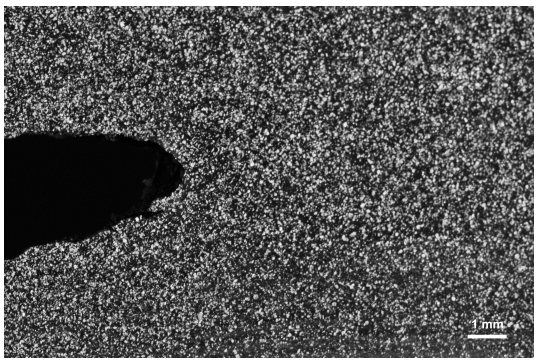


FIGURE 6.1 – Exemple de mouchetis obtenu en pointe de fissure de fatigue, pour une éprouvette fissurée de mélange NR50 étirée à $\lambda = 1,23$.

Une fois le mouchetis déposé sur la surface de l'éprouvette fissurée, cette dernière est replacée dans les mors à déplacement nul ($\lambda = 1$), et une série de 60 photographies est alors enregistrée à différents niveaux d'extension croissants jusqu'à atteindre l'extension maxi-

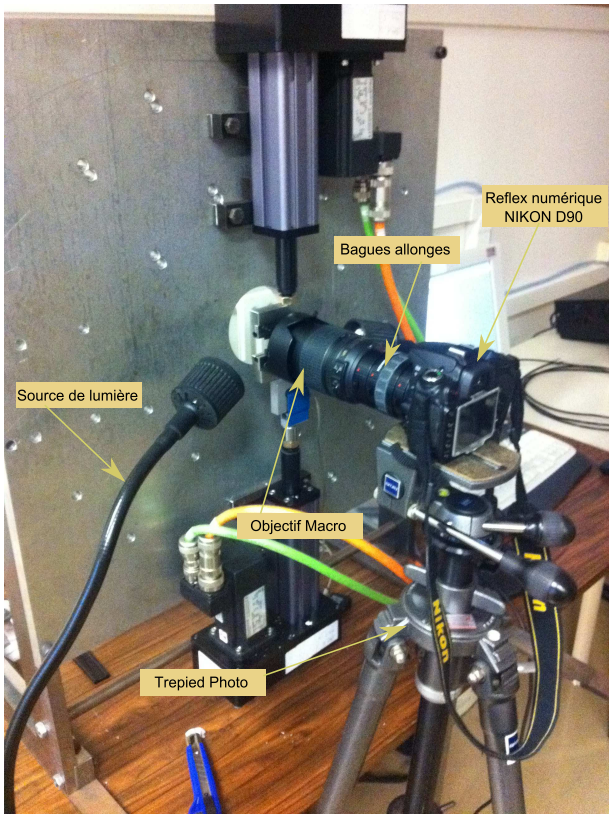
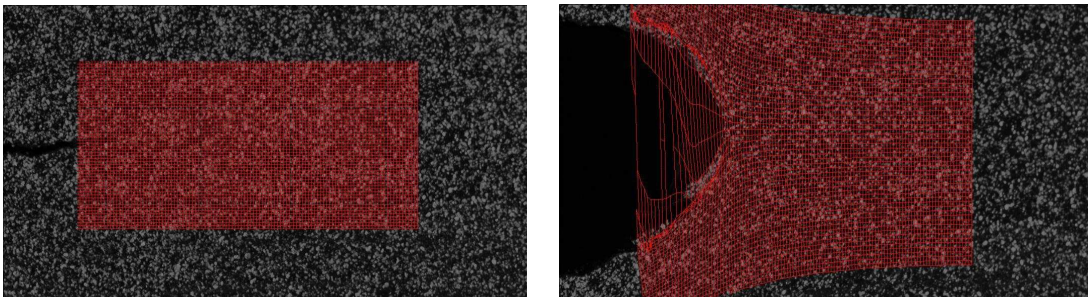


FIGURE 6.2 – Dispositif expérimental utilisé pour l'acquisition des clichés de corrélation d'images. A noter que la distance de travail (entre l'objectif et l'éprouvette) n'est ici pas représentative de celle utilisée lors de l'acquisition de clichés.

male de $\lambda = 1,92$. L'acquisition des clichés est effectuée par l'intermédiaire d'un appareil photo reflex numérique Nikon® D90, muni de deux bagues allonges Kenko® de 12 mm et 20 mm et associé à un objectif Tamron® 90 mm f/2,8 Macro, le tout étant monté sur un trépied photographique. Ce dispositif expérimental est décrit sur la Figure 6.2. Il permet d'obtenir des photographies de taille 4288 × 2848 pixels, pour une taille de pixel d'environ 3 μm. A titre d'information, les paramètres utilisés pour la prise de clichés sont une vitesse d'obturation de 1/15 s et une ouverture f/36. Une faible ouverture du diaphragme permet en effet d'obtenir une grande profondeur de champ, mais il est néanmoins nécessaire de la compenser par une vitesse d'obturation assez lente, l'utilisation d'un trépied et d'un retardateur de prise de vue permettant alors de s'affranchir du « flou de bougé » parasite.

La corrélation d'images est effectuée au moyen du logiciel commercial Davis, développé par le groupe Lavision®. L'analyse permet de déterminer le champ de déplacement d'une image déformée par rapport à une image de référence non déformée. La région d'intérêt (ROI pour « Region Of Interest » en anglais) qui représente la région globale d'analyse, est partitionnée en sous-domaines réguliers carrés, les zones d'intérêt (ZOI, pour « Zones Of Interest » en anglais). La procédure de corrélation d'images consiste synthétiquement à retrouver le déplacement de chaque ZOI par analyse des niveaux de gris entre l'état non déformé et l'état déformé de l'éprouvette (Mzabi, 2010; de Crevoisier, 2012). Les ZOI sont d'une taille de 47 × 47 pixels et sont régulièrement espacées d'un pas δ de 20 pixels (ce qui entraîne leur chevauchement). Ces valeurs sont choisies arbitrairement de manière à

trouver un compromis entre un temps de calcul et une précision des résultats raisonnables. Finalement, le logiciel de corrélation d'images décompose la ROI par un maillage de pas δ dont les nœuds sont les centres de chaque ZOI. L'identification de chaque ZOI après déformation par un algorithme de corrélation permet au logiciel de représenter alors le maillage déformé. La Figure 6.3 illustre ces propos en présentant un maillage de la ROI en pointe d'une fissure dans l'état non déformé de référence et dans l'état déformé.



(a) (b)

FIGURE 6.3 – Maillage de la ROI en pointe de fissure dans l'état non déformé ($\lambda = 1$) (a) et dans l'état déformé ($\lambda = 1,46$) dans le cas d'une éprouvette fissurée de mélange NR50. On notera la distorsion importante des éléments du maillage situés entre les lèvres de la fissure.

Représentation des résultats

En aval de cette analyse, il est alors possible d'obtenir les vecteurs déplacement $\mathbf{u}$ calculés par le logiciel Davis en chaque noeud du maillage, pour les différentes extensions imposées à l'éprouvette. Libre à nous donc de reconstruire *a posteriori* sous Matlab®, les différents tenseurs de la mécanique des milieux continus, en commencant par le gradient de la tranformation $\mathbf{F}$, défini en fonction du gradient des déplacements $\nabla\mathbf{u}$ et du tenseur identité $\mathbf{I}$:

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \nabla\mathbf{u} \tag{6.1}$$

Le tenseur des déformations de Green-Lagrange, noté ici $\mathbf{E}$, est alors calculé dans le plan ($\mathbf{e_x}$,$\mathbf{e_y}$), défini arbitrairement comme représenté sur la Figure 6.4, par la relation :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{F^T F} - \mathbf{I}) \tag{6.2}$$

En considérant la direction de l'épaisseur de l'éprouvette $\mathbf{e_z}$ comme direction principale, le tenseur $\mathbf{E}$ prend alors la forme suivante, dont seule la composante E_{zz} n'est pas mesurable à partir des données de CIN :

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} E_{xx} & E_{xy} & 0 \\ E_{xy} & E_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & E_{zz} \end{bmatrix}, \tag{6.3}$$

La forme diagonalisée de ce tenseur s'écrit finalement comme suit :

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}({\lambda_1}^2 - 1) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}({\lambda_2}^2 - 1) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}({\lambda_3}^2 - 1) \end{bmatrix} \tag{6.4}$$

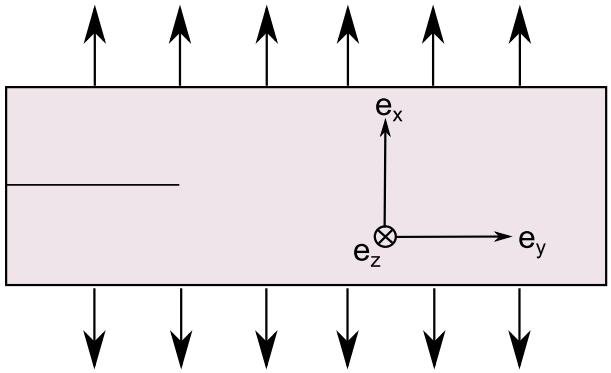


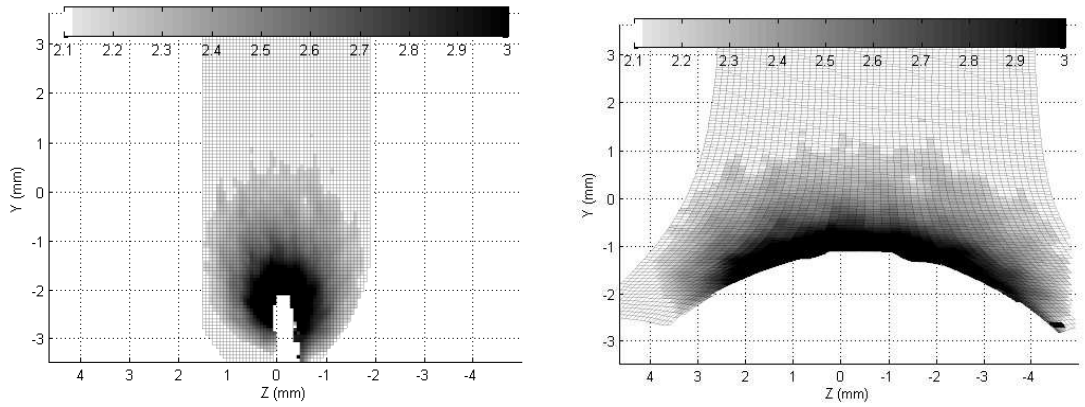
FIGURE 6.4 – Définition du repère orthonormé par rapport auquel sont évaluées les extensions.

où λ_1, λ_2, λ_3 sont les extensions principales. Sous couvert de l'hypothèse d'incompressibilité imposant $\det \mathbf{F} = 1$, l'extension principale dans la direction de l'épaisseur s'écrit alors $\lambda_3 = 1/\lambda_1\lambda_2$. Les différents résultats dans la suite de cette section présenteront ainsi les valeurs de l'extension principale maximale λ_1 calculées en chaque nœud du maillage, dans le voisinage d'une pointe de fissure de fatigue pour les différents matériaux de l'étude. La Figure 6.5 montre à titre d'exemple le champ mesuré de la variable λ_1 en pointe de fissure dans le cas du matériau non chargé NR0, ramené dans la configuration de référence d'une part (cf. Figure 6.5a) et en configuration déformée d'autre part (cf. Figure 6.5b), pour une valeur d'extension globale $\lambda = 1,92$. Ce champ est borné arbitrairement entre $\lambda_1 = 2,1$ et $\lambda_1 = 3$, pour une confrontation optimale des champs de déformation en pointe de fissure pour les différents matériaux. On visualise ainsi en gris la taille de la zone déformée à une extension de plus de 2,1.

Remarque : les éléments présentant une valeur d'extension principale maximale λ_1 supérieure à la valeur $\lambda_{1,PDF}$ mesurée pour l'élément considéré arbitrairement comme celui étant le plus proche de la pointe de fissure (opération effectuée à partir du logiciel Davis), ne sont pas pris en compte. Cette démarche permet notamment de s'affranchir des éléments très distordus entre les lèvres de la fissure, que l'on distingue sur la Figure 6.3b.

Il est ensuite possible à partir de ces résultats d'extraire le profil de λ_1 le long de l'axe de propagation de la fissure, qui s'avère être une représentation assez classique de la littérature (Mzabi, 2010; Mzabi *et al.*, 2011; de Crevoisier, 2012). Cependant, de manière à lisser les résultats, il est choisi ici de représenter la moyenne des valeurs de λ_1 sur cinq éléments du maillage, comme représenté sur la Figure 6.6a. Le profil correspondant est présenté sur la Figure 6.6b en fonction de la distance à la pointe de fissure r, et traduit bien l'augmentation importante de la déformation au voisinage de la pointe de fissure. Sa représentation en échelle logarithmique (cf. Figure 6.6c) permet également de mettre en évidence la dépendance à une loi puissance de la forme $\lambda_1 = Cr^{\alpha}$. Le coefficient α, de la fonction puissance ajustée sur les dix points les plus proches de la pointe de fissure (de manière à caractériser la singularité au plus près de cette dernière), sera alors mentionné à chaque fois dans la légende de la figure correspondante.

Toutefois, de sorte à relier de manière quantitative ces résultats à ceux des essais de diffraction réalisés au synchrotron que nous présenterons par la suite, nous choisissons, dans une approche plus globale, d'introduire le paramètre V_{def} correspondant au volume



(a) (b)

FIGURE 6.5 – Champs de l'extension principale maximale λ_1 mesurée par corrélation d'images en pointe de fissure de fatigue dans le cas du mélange NR0, pour une extension globale $\lambda = 1,92$. (a) Configuration de référence. (b) Configuration déformée. Les valeurs de λ_1 sont représentées par une échelle de niveaux de gris entre 2,1 et 3.

de matière déformée au delà d'une certaine extension principale maximale limite $\lambda_{1,lim}$ et défini comme suit, en considérant satisfaite l'hypothèse d'incompressibilité du matériau (pour raisonner directement en termes de configuration non déformée) :

$$V_{def} = V_{elem} \sum_i F_i \tag{6.5}$$

V_{elem} est le volume d'un élément du maillage non déformé, fonction du pas δ et de l'épaisseur de l'éprouvette non étirée e_0 :

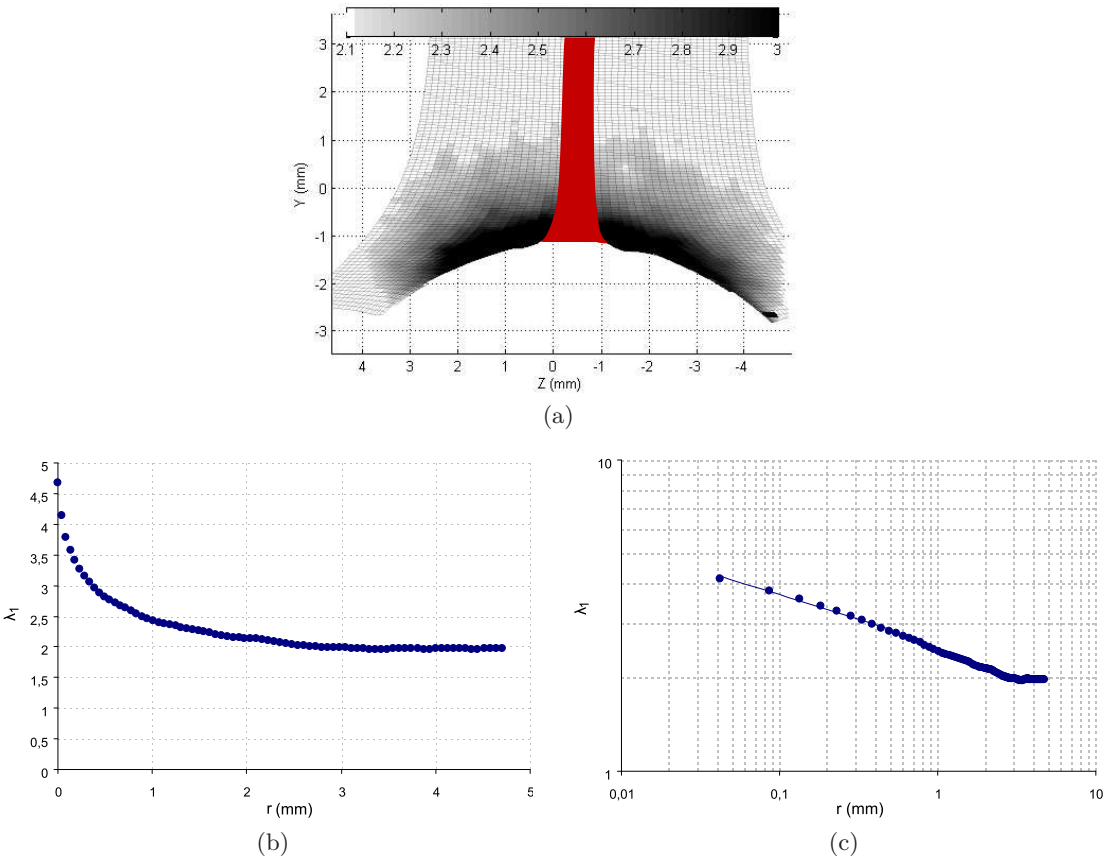
$$V_{elem} = e_0 \delta^2 \tag{6.6}$$

F est par ailleurs une fonction de Heaviside définie pour chaque élément i par :

$$F_i = \begin{cases} 1 & \text{si } \lambda_{1,i} \geq \lambda_{1,lim} \\ 0 & \text{si } \lambda_{1,i} < \lambda_{1,lim} \end{cases} \tag{6.7}$$

Une forme commode de représentation des résultats est alors de tracer ce paramètre V_{def} en fonction de la valeur choisie pour $\lambda_{1,lim}$. Le graphe de la Figure 6.7 fournit un exemple d'une telle représentation dans le cas des mesures représentées sur la Figure 6.5. Il apparaît à la lecture de ce dernier à titre d'exemple, qu'environ 6 mm^3 de matière est déformée au delà d'une extension $\lambda_{1,lim} = 2,5$ (valeur seulement choisie en guise d'exemple). A noter que pour considérer le paramètre V_{def} comme représentatif du volume de matière déformée au delà d'une certaine extension, il est nécessaire de faire l'hypothèse d'une extension constante dans l'épaisseur, ce qui en pratique n'est pas complètement le cas. Néanmoins, compte tenu de la faible épaisseur de l'éprouvette, cette hypothèse peut ici être considérée comme valide.

Remarque : les valeurs de V_{def} correspondant aux valeurs les plus faibles de $\lambda_{1,lim}$ présentent une incertitude importante et ne sont pas à considérer. En effet, la valeur minimale de $\lambda_{1,lim}$ représentée sur le graphe de la Figure 6.7 représente la déformation dans la zone de l'éprouvette qui n'est pas influencée par la présence de la fissure $\lambda_{1,bulk}$.



(a)

(b)

(c)

FIGURE 6.6 – (a) Champs de l'extension principale maximale λ_1 mesurée par corrélation d'images en pointe de fissure de fatigue dans le cas du mélange NR0, pour une extension globale $\lambda = 1,92$. Les éléments représentés en rouge sont les éléments choisis pour moyenner la valeur de λ_1 le long de la direction de propagation. (b) Profil de l'extension λ_1 correspondant, en fonction de la distance à la pointe de fissure r, en représentation linéaire, et (c) logarithmique ($\alpha = -0,157$).

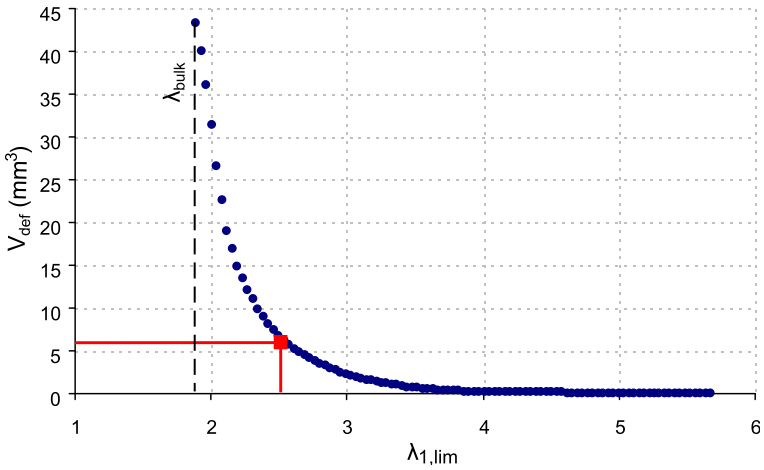


FIGURE 6.7 – Evolution de V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ dans le cas du mélange NR0 étiré à $\lambda = 1,92$ (correspondant aux champs de déformation de la Figure 6.5).

Dans ce cas V_{def} est la somme des volumes de l'ensemble des éléments (car $\lambda_{1,i} \geq \lambda_{1,bulk}$ pour tout élément i du maillage), et dépend du nombre d'éléments total et donc de la taille de la ROI considérée, qui peut changer entre chaque matériau.

Influence du niveau de sollicitation

La Figure 6.8 rassemble les mesures par corrélation d'images dans l'état déformé de la déformation maximale en pointe de fissure au sein d'une éprouvette de mélange NR50 pour quatre extensions globales λ. Pour fixer les idées et à titre de comparaison, la zone grisée regroupe les éléments du maillage de corrélation présentant une valeur mesurée d'extension maximale λ_1 supérieure à 2,1, choisie ici arbitrairement pour permettre la comparaison des champs de déformation 2D. Comme attendu intuitivement, la zone déformée au delà de $\lambda_{1,lim} \geq 2,1$ augmente avec l'extension globale appliquée à l'éprouvette. Le graphe de la Figure 6.9 permet de quantifier ces propos dans l'axe de la fissure en proposant l'évolution de λ_1 en fonction de la distance à la pointe de fissure r, pour les quatre niveaux d'extension appliqués à une éprouvette fissurée du mélange de référence NR50. Le décalage des données vers le haut traduit l'augmentation de l'extension globale. La Figure 6.9b représentant ces données dans un diagramme à échelle logarithmique montre qui plus est que l'extension globale appliquée à l'éprouvette influence peu le degré de la singularité au voisinage de la pointe de fissure, comme en témoigne la relative similarité des coefficients α rapportés dans la légende de la Figure 6.9 pour les quatre extensions. On pourra toutefois entrevoir une légère augmentation de ce coefficient avec l'extension globale appliquée à l'éprouvette. Les mesures effectuées sur les autres matériaux confirment d'ailleurs cette tendance, comme le rapportent les coefficients α correspondants, regroupés dans le Tableau 6.1.

De manière à discuter les valeurs de α obtenues pour les différents matériaux de l'étude, nous choisissons d'utiliser, à la manière de Geubelle et Knauss (1994), le modèle néo-Hookéen généralisé (GNH pour « Generalized Neo-Hookean »), qui définit l'énergie de déformation par la relation 6.8 suivante :

$$W = \frac{\mu}{2b}\left(\left[1 + \frac{b}{n}(I_1 - 3)^n\right] - 1\right) \tag{6.8}$$

où I_1 est le premier invariant du tenseur des dilatations (*i.e.* $\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$), μ le module de

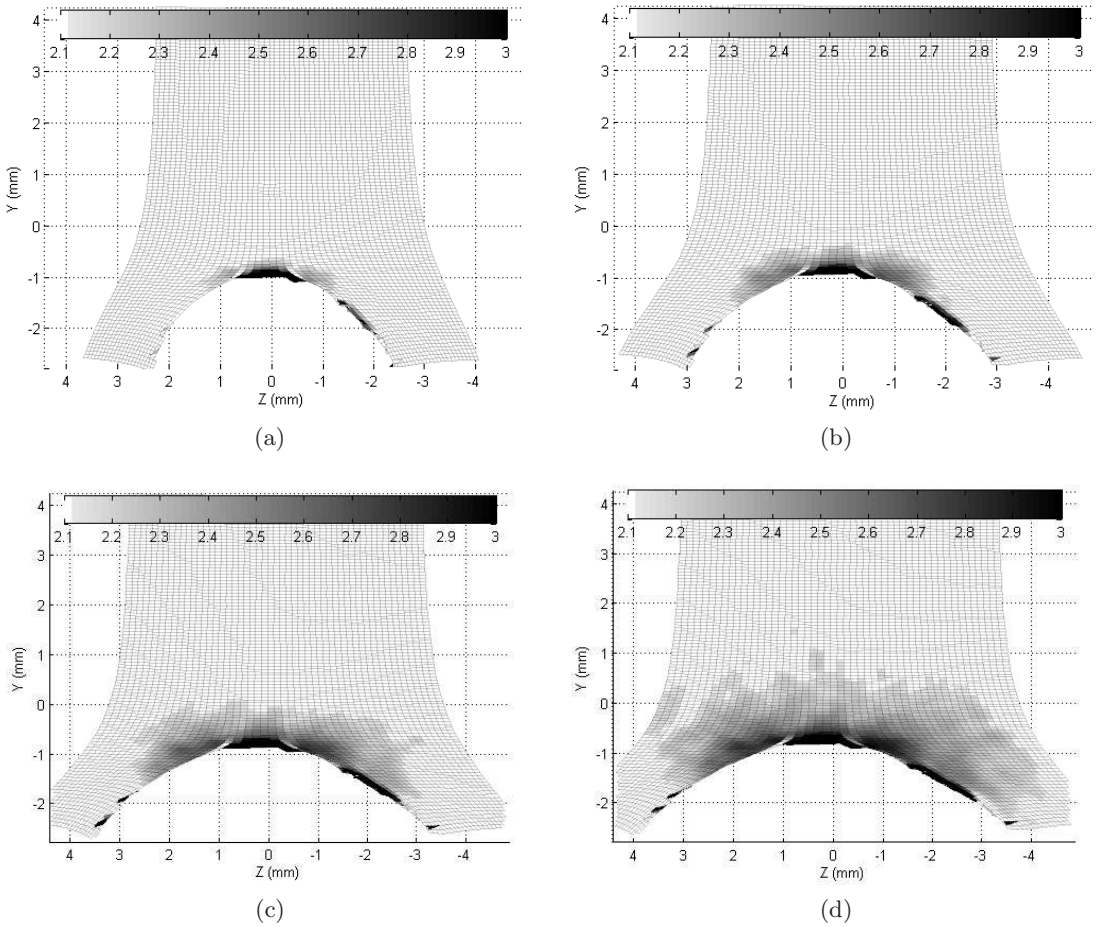


FIGURE 6.8 – Champs de l'extension principale maximale λ_1 mesurée en statique par corrélation d'images en pointe de fissure de fatigue, dans le cas du mélange NR50 pour quatre niveaux d'élongation différents : (a) $\lambda = 1,46$ ($G = 4620$ J/m^2 en dynamique), (b) $\lambda = 1,61$ ($G = 7290$ J/m^2 en dynamique), (c) $\lambda = 1,77$ ($G = 10390$ J/m^2 en dynamique) (d) $\lambda = 1,92$ ($G = 14140$ J/m^2 en dynamique). Les valeurs de λ_1 sont représentées par une échelle de niveaux de gris entre 2,1 et 3.

	NR0	NR30	NR50	NR70
$\lambda = 1,46$	-0,175	-0,216	-0,234	-0,279
$\lambda = 1,61$	-0,173	-0,211	-0,227	-0,274
$\lambda = 1,77$	-0,166	-0,204	-0,223	-0,270
$\lambda = 1,92$	-0,158	-0,199	-0,222	-0,269

TABLE 6.1 – Coefficients α de la relation $\lambda_1 = Cr^{\alpha}$ ajustée sur les mesures de CIN en pointe de fissure, pour les différents mélanges naturels à quatre niveaux d'extension globale λ appliqués à l'éprouvette.

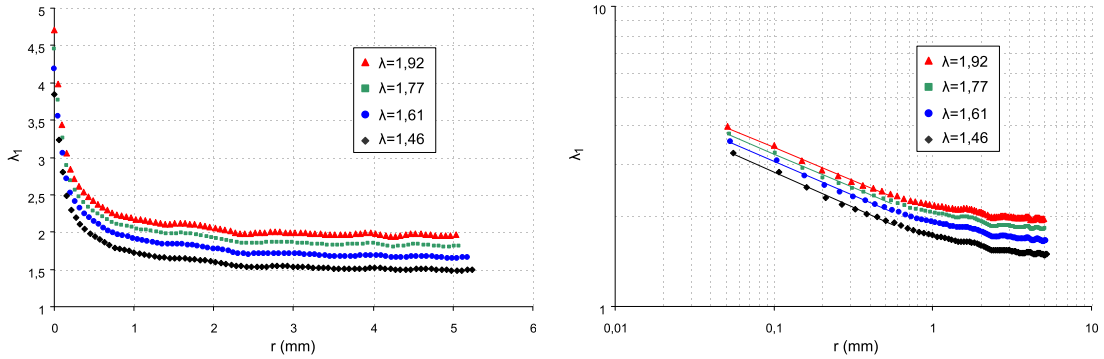


FIGURE 6.9 – Evolution de λ_1 le long de l'axe de la fissure en fonction de la distance à la pointe de fissure r dans le cas du mélange NR50 pour quatre niveaux d'élongation globale appliqués λ (correspondant aux champs de déformation de la Figure 6.8). (a) Echelle linéaire, (b) échelle logarithmique ($\alpha_{\lambda=1,46} = -0,234$, $\alpha_{\lambda=1,61} = -0,227$, $\alpha_{\lambda=1,77} = -0,223$, $\alpha_{\lambda=1,92} = -0,222$).

cisaillement, $b > 0$ et $n > 0,5$ deux autres paramètres matériaux, le paramètre n pilotant notamment la rigidification du matériau. Ce modèle est choisi car c'est l'un des seuls pour lequel il existe un développement asymptotique des champs mécaniques en pointe de fissure. Ainsi, selon les travaux de Geubelle et Knauss (1994), le paramètre α défini précédemment est relié au paramètre n de la loi GNH par la relation 6.9 :

$$\alpha = -\frac{1}{2n} \tag{6.9}$$

Les ajustements du modèle GNH sur les courbes de première traction, représentés sur la Figure 6.10, donnent alors les valeurs des paramètres n et donc les valeurs de α correspondantes (notées α_n). Ces valeurs sont rapportées dans le Tableau 6.2 pour chacun des matériaux. Nous choisissons d'ajuster le modèle sur l'ensemble de la courbe de traction d'une part (Fit 1), et seulement sur les derniers points d'autre part (Fit 2).

Lorsque le modèle est ajusté sur la totalité de la courbe de traction, il apparaît rapidement que les valeurs de α_n s'écartent des valeurs α mesurées expérimentalement, et surtout que la tendance suivie avec le taux de charge renforçante est contraire à celle trouvée expérimentalement (augmentation de α avec le taux de noir de carbone, alors qu'une diminution est attendue expérimentalement, cf. Tableau 6.1). En revanche, la tendance dans le cas où l'ajustement est seulement effectué sur les derniers points de la courbe

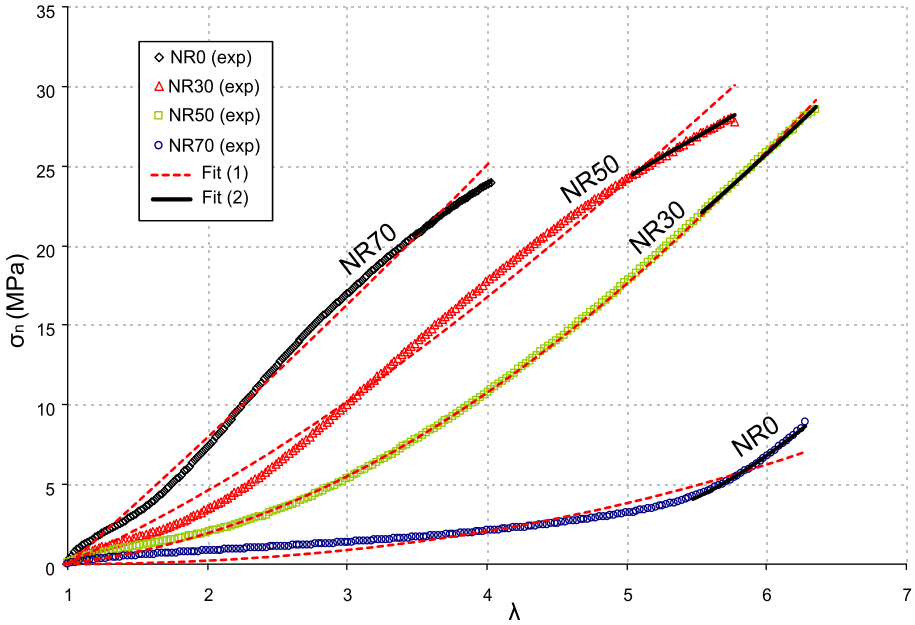


FIGURE 6.10 – Ajustements du modèle GNH sur les données expérimentales des courbes de traction à rupture, dans le cas des quatre matériaux à matrice naturelle. Les courbes pointillées et les courbes pleines représentent respectivement les ajustements effectués sur l'intégralité des points de mesure (Fit 1) et les ajustements effectués seulement sur les derniers points de mesure de la courbe de traction (Fit 2).

	n		α_n	
	Fit 1	Fit 2	Fit 1	Fit 2
NR0	1,22	3,09	-0,41	-0,16
NR30	1,50	1,42	-0,33	-0,35
NR50	2,19	1,00	-0,23	-0,50
NR70	4,04	0,99	-0,12	-0,51

TABLE 6.2 – Paramètre n, et paramètre α_n correspondant pour les différents mélanges naturels, ajustés à partir du modèle GNH.

est cette fois similaire à celle des mesures expérimentales. Ceci est finalement cohérent avec le fait que les coefficients α de la loi puissance $\lambda_1{=}Cr^{\alpha}$ ont également été mesurés en ajustant cette dernière sur les points les plus proches de la pointe de fissure, où les extensions λ atteignent les valeurs les plus importantes. On peut noter par ailleurs qu'une augmentation du paramètre n signifie une augmentation de la rigidité du matériau, il apparaît de manière fort peu intuitive donc que la diminution du taux de noir de carbone est corrélée à une augmentation de la rigidité du matériau pour les extensions les plus importantes avant rupture (cf. Figure 6.10). On remarquera également dans ce cas que les valeurs α_n s'écartent toujours quelque peu des valeurs expérimentales α, hormis pour la matrice non chargée NR0 où une cohérence remarquable doit être soulignée entre les deux valeurs ($\alpha_n = -0,16$ et $\alpha = -0,17$).

Parallèlement, le graphe de la Figure 6.11 montre l'évolution de V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ pour les quatre mêmes niveaux d'extension étudiés. Il apparaît rapidement que

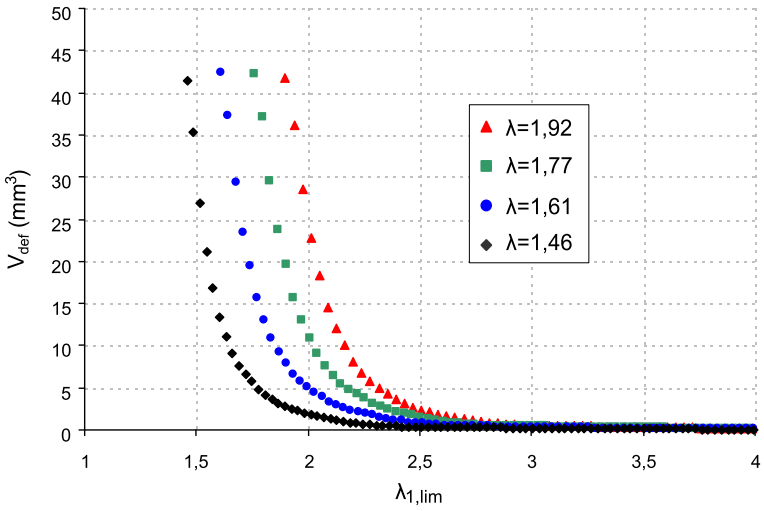


FIGURE 6.11 – Evolution de V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ dans le cas du mélange NR50 pour quatre niveaux d'élongation λ (correspondant aux champs de déformation de la Figure 6.8).

pour une même valeur de $\lambda_{1,lim}$, le volume de matière déformée est plus important quand l'extension globale λ appliquée à l'éprouvette est plus élevée, ce qui rejoint alors les constatations précédentes concernant le profil de l'extension dans l'axe de la fissure. Le décalage des courbes, vers la droite cette fois, avec l'augmentation de l'extension globale traduit également l'augmentation de l'extension maximale dans le « corps » de l'éprouvette loin de la pointe de fissure λ_{bulk}. Les conclusions sont identiques dans le cas des autres matériaux mais nous choisissons ici pour plus de concision de ne pas représenter les mesures expérimentales qui s'y rapportent.

Influence du taux de noir de carbone

Cette section permet de comparer les mesures CIN obtenues sur les quatre matériaux à matrice naturelle afin d'apprécier qualitativement et quantitativement l'influence du noir de carbone incorporé à la matrice sur les champs de déformation en pointe de fissure de fatigue. La Figure 6.12 révèle les champs de l'extension principale λ_1 au voisinage d'une pointe de fissure de fatigue pour ces matériaux à même élongation globale $\lambda = 1,92$, la surface grisée représentant toujours la matière dont l'extension locale mesurée $\lambda_{1,lim}$ est supérieure à 2,1. La Figure 6.13 montre quant à elle l'évolution de cette extension dans l'axe de la fissure pour les quatre mélanges. Il se dégage de ces mesures que la taille de la zone déformée en pointe de fissure diminue avec l'addition de noir de carbone, la zone déformée à plus de $\lambda_{1,lim} = 2,1$ étant plus importante dans le cas de la matrice non chargée et sa taille décroît avec le taux de noir de carbone incorporé. La différence entre les mélanges chargés apparaît toutefois faiblement marquée sur la Figure 6.13.

Lorsqu'il s'agit de confronter des mélanges contenant divers taux de noir de carbone, une démarche intéressante consiste à comparer les valeurs locales de l'extension $\lambda_{1,loc}$, calculées par l'intermédiaire de la formule de Nielsen 4.1 rapportée dans le chapitre 4 du présent mémoire, mais que nous réécrivons ci-après de manière à faciliter la lecture.

$$\lambda_{loc} = (\lambda_{glob} - 1)\frac{1}{1 - \phi^{\frac{1}{3}}} + 1$$

La Figure 6.14 présente ainsi l'évolution de $\lambda_{1,loc}$ en fonction de r pour les différents

matériaux étirés en statique à l'extension globale $\lambda = 1,92$. Les commentaires qui en découlent sont alors différents de ceux exposés précédemment en raisonnant en termes de λ_1 non corrigées. En effet, on constate cette fois-ci que les valeurs des extensions $\lambda_{1,loc}$ en pointe de fissure augmentent avec le taux de noir de carbone incorporé à l'éprouvette, avec une plus nette séparation des quatre mélanges. Par ailleurs, le graphe de la Figure 6.15, montrant l'évolution de V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ corrobore quantitativement ces constatations puisque l'on note que quelle que soit la valeur de $\lambda_{1,lim}$ considérée, le paramètre V_{def} diminue avec l'augmentation du taux de noir de carbone (cf. Figure 6.15a). Les mesures relatives aux mélanges NR30 et NR50 semblent relativement proches alors que la distinction avec les mélanges NR0 et NR70 est beaucoup plus nette. Ceci peut notamment s'expliquer par un profil de fissure différent (avec un rayon de fond de fissure plus ou moins important) qui impacterait les mesures de déformation en son voisinage. Similairement, en raisonnant en terme d'extension « corrigée », le paramètre V_{def} mesuré augmente avec le taux de noir de carbone, à même valeur d'extension locale $\lambda_{1,lim,loc}$, correspondant à la valeur de $\lambda_{1,lim}$ après correction par la formule de Nielsen (cf. Figure 6.15b).

Les données de la Figure 6.15 permettent également d'envisager une autre démarche pour constater l'influence de l'addition de charges renforçantes dans le caoutchouc sur les déformations en pointe de fissure de fatigue. Cette dernière consiste à comparer les valeurs de V_{def} mesurées pour chacun des matériaux correspondant à une valeur de $\lambda_{1,lim}$ définie. Nous choisissons dès lors arbitrairement la valeur $\lambda_{1,lim} = 2,1$, déjà utilisée précédemment comme limite inférieure des champs de déformation sur les Figures 6.8 et 6.12, car il s'agit d'une valeur intermédiaire pour les différents matériaux (cf. Figure 6.15a). La Figure 6.16a reporte ainsi les valeurs du paramètre V_{def} correspondant à cette valeur, pour chacun des matériaux naturels, en fonction de l'élongation globale λ imposée en statique à l'éprouvette fissurée. Il ressort tout d'abord en observant la Figure 6.16a les mêmes constatations que précédemment, à savoir qu'une augmentation de la teneur en noir de carbone semble diminuer la taille de la zone déformée en pointe de fissure, sans oublier de signaler encore une fois que les mesures relatives aux mélanges NR30 et NR50 sont relativement proches. En déterminant maintenant V_{def} tel que $\lambda_{1,lim,loc} = 4$ (correspondant à la valeur corrigée de $\lambda_{1,lim} = 2,1$ pour le mélange le plus chargé), la Figure 6.16b confirme l'augmentation de la taille de la zone déformée avec l'ajout de noir de carbone, lorsque l'on raisonne en termes d'extensions corrigées. Une dernière étape est alors envisagée en corrigeant, toujours par la formule de Nielsen rappelée précédemment, l'extension globale λ à laquelle est étirée l'éprouvette fissurée. La Figure 6.16c représente donc les données de la Figure 6.16b en fonction cette fois de λ_{loc}, issue de la correction de λ, qui laisse apparaître une « courbe maîtresse » permettant de rassembler les différents matériaux, confirmant notamment la validité du modèle de Nielsen (1967), malgré sa relative simplicité.

Rotation du repère principal

Les mesures de déplacements des zone d'intérêts par CIN permettent également de calculer d'autres variables mécaniques qui peuvent s'avérer intéressantes, comme notamment l'angle de rotation du repère principal aux abords de la pointe de fissure, *i.e.* l'angle que fait le repère principal $\boldsymbol{Z}$=($\boldsymbol{z_1}$,$\boldsymbol{z_2}$) ($\boldsymbol{z_1}$ et $\boldsymbol{z_2}$ étant les vecteurs propres) avec le repère principal initial d'une éprouvette non fissurée $\boldsymbol{E}$=($\boldsymbol{e_1}$,$\boldsymbol{e_2}$), avec $\boldsymbol{e_1}$ (ou $\boldsymbol{e_2}$) correspondant à la direction de traction, comme schématisé sur la Figure 6.17a. L'angle Φ calculé dans ce mémoire correspond alors à :

$$\Phi = \arccos(\boldsymbol{e_1}.\boldsymbol{z_1}) \tag{6.10}$$

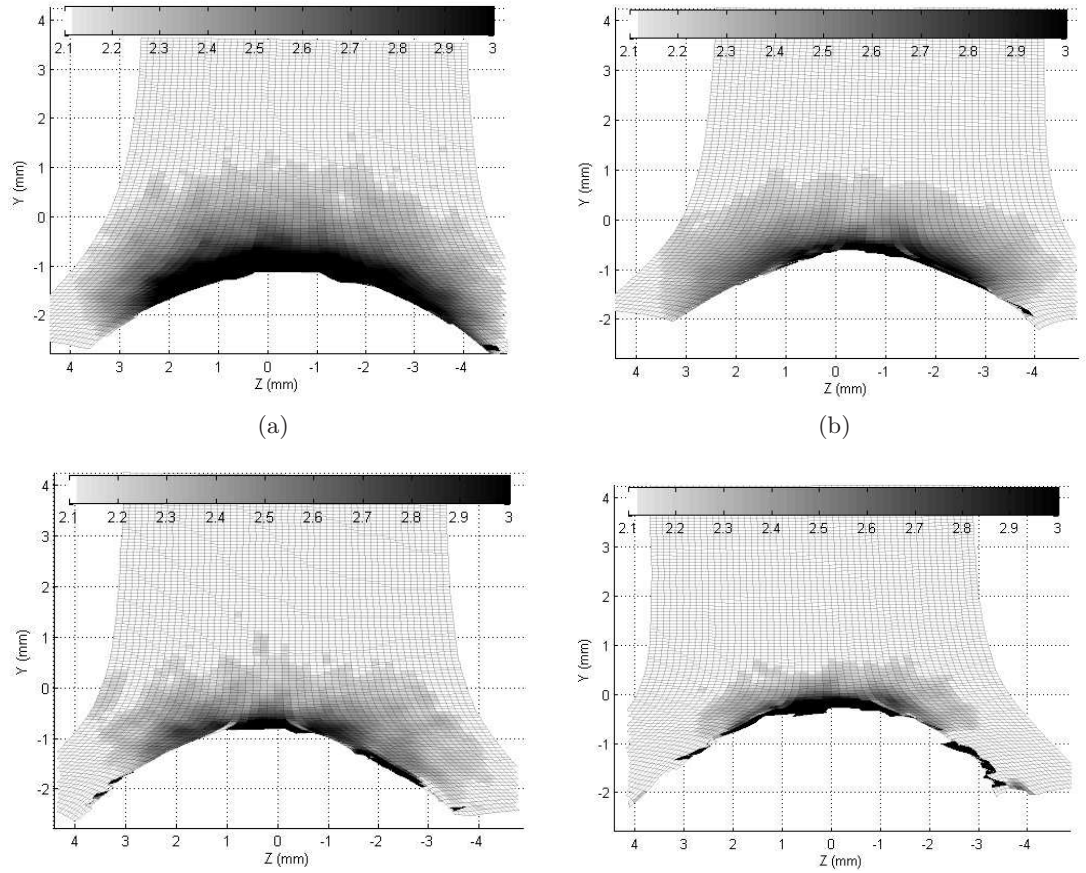


FIGURE 6.12 – Champs de l'extension principale maximale λ_1 mesurée en statique par corrélation d'images en pointe de fissure de fatigue à même niveau d'élongation $\lambda = 1,92$ pour les quatre caoutchoucs naturels : (a) NR0 ($G = 6270$ J/m^2 en dynamique), (b) NR30 ($G = 10200$ J/m^2 en dynamique), (c) NR50 ($G = 14140$ J/m^2 en dynamique) (d) NR70 ($G = 20392$ J/m^2 en dynamique). Les valeurs de λ_1 sont représentées par une échelle de niveaux de gris entre 2,1 et 3.

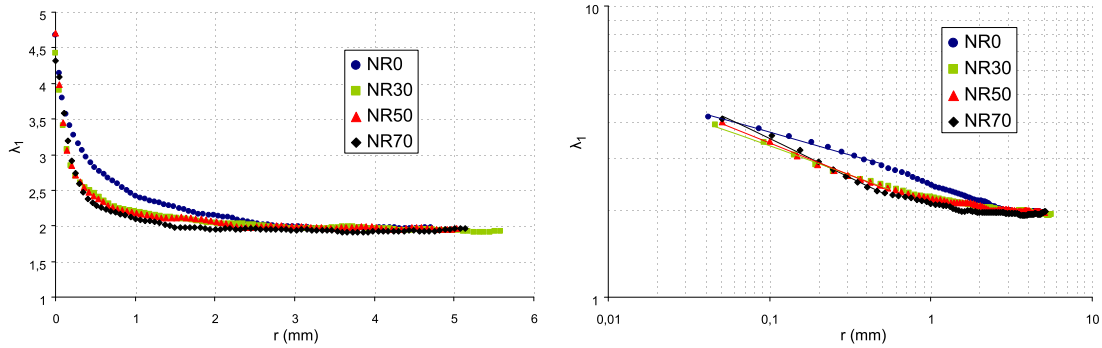
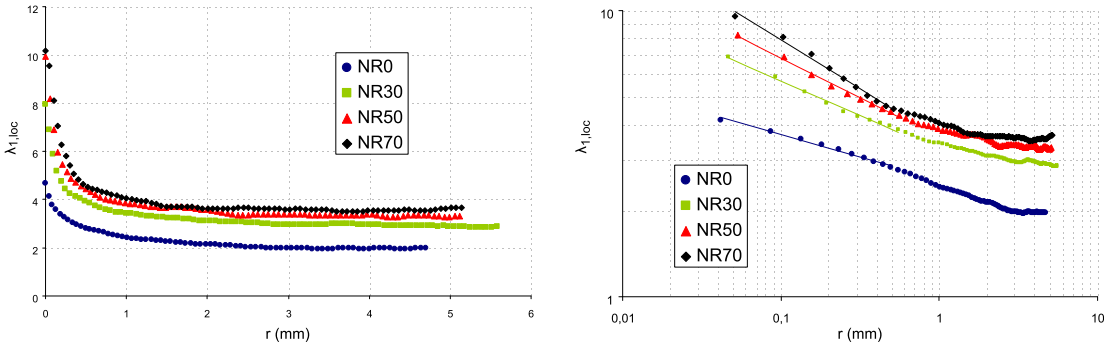
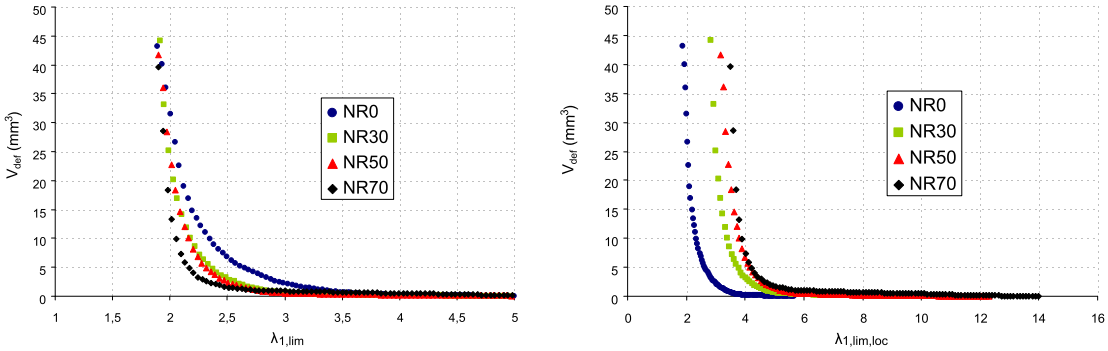


FIGURE 6.13 – Evolution de λ_1 en fonction de la distance à la pointe de fissure r dans le cas des quatre mélanges naturels, étirés à $\lambda = 1,92$ (correspondant aux champs de déformation de la Figure 6.12). (a) Echelle linéaire, (b) échelle logarithmique ($\alpha_{NR0} = -0,158$, $\alpha_{NR30} = -0,199$, $\alpha_{NR50} = -0,222$, $\alpha_{NR70} = -0,269$).



(a) (b)

FIGURE 6.14 – Evolution de $\lambda_{1,loc}$ en fonction de la distance à la pointe de fissure r dans le cas des quatre mélanges naturels, étirés à une extension globale $\lambda = 1,92$. (a) Echelle linéaire, (b) échelle logarithmique ($\alpha_{NR0} = -0,158$, $\alpha_{NR30} = -0,24$, $\alpha_{NR50} = -0,278$, $\alpha_{NR70} = -0,342$).



(a) (b)

FIGURE 6.15 – Evolution de V_{def} en fonction de $\lambda_{1,lim}$ (a) et $\lambda_{1,lim,loc}$ (b), dans le cas des mélanges NR0, NR30, NR50 et NR70, étirés à $\lambda = 1,92$ (correspondant aux champs de déformation de la Figure 6.12).

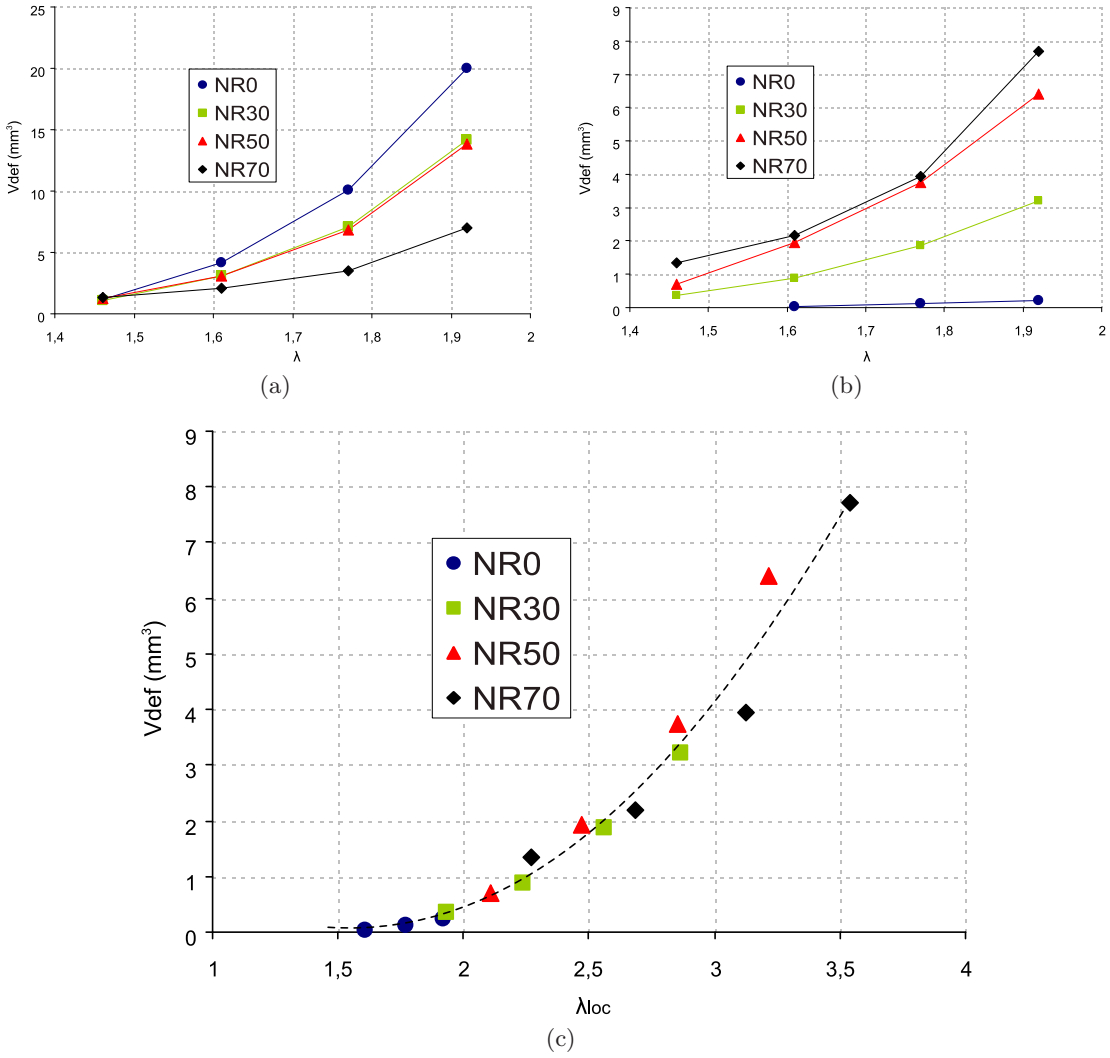
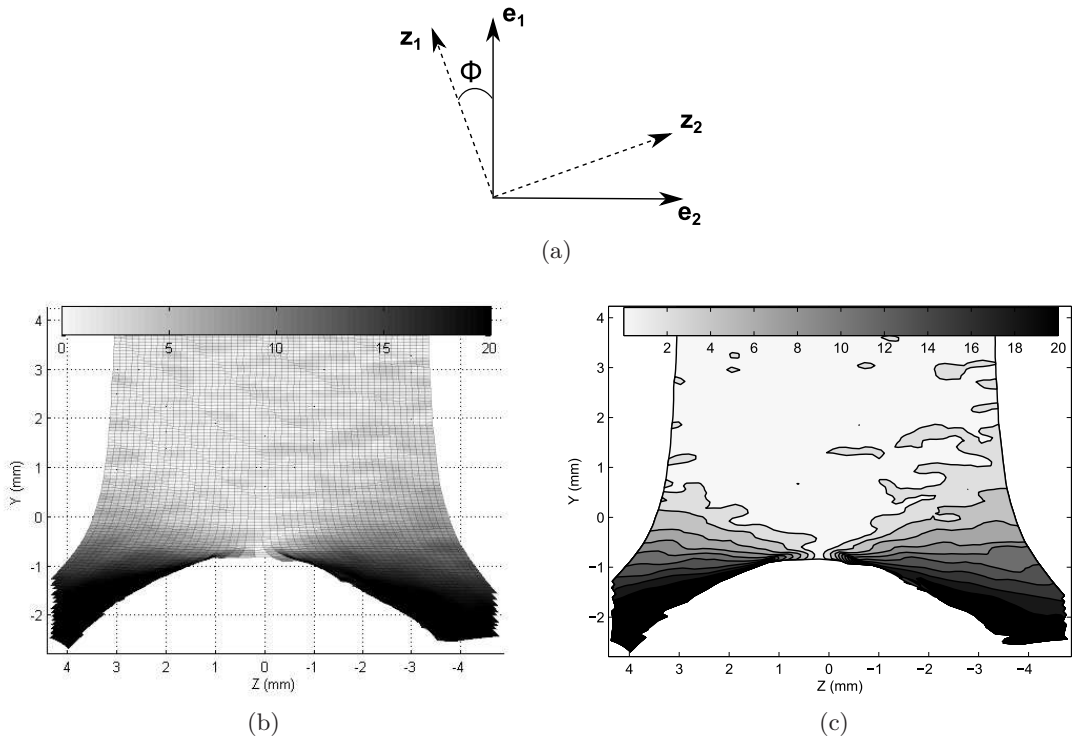


FIGURE 6.16 – (a) V_{def}, mesuré pour $\lambda_{1,lim} = 2,1$, en fonction de l'élongation globale appliquée λ dans le cas des quatre mélanges naturels. (b) V_{def}, mesuré pour $\lambda_{1,lim,loc} = 4$, en fonction de l'élongation globale appliquée λ dans le cas des quatre mélanges naturels. (c) V_{def}, mesuré pour $\lambda_{1,lim,loc} = 4$, en fonction de l'élongation globale appliquée, corrigée par la formule de Nielsen, λ_{loc}, dans le cas des quatre mélanges naturels. La courbe en traits pointillés représente une loi puissance ajustée sur les données.



(a) (b) (c)

FIGURE 6.17 – Valeurs du paramètre Φ (a) et iso-valeurs correspondantes (b), obtenues par la relation 6.10 et exprimées en degrés °, en pointe de fissure de fatigue d'une éprouvette de mélange NR50 étirée en statique à $\lambda = 1,92$.

Les Figures 6.17b et 6.17c montrent ainsi les valeurs calculées de Φ en pointe d'une fissure de fatigue au sein d'une éprouvette du mélange de référence NR50.

D'autre part, les clichés de diffraction obtenus lors des 90 points de mesure d'une cartographie (cf. chapitre 3), fournissent également des informations sur l'orientation moyenne des cristallites dans la zone du voisinage de la pointe de fissure. Les cristallites s'orientant préférentiellement dans la direction de traction principale, cette analyse conduit indirectement à la rotation du repère principal des déformations dans cette zone. La Figure 6.18 illustre la rotation des taches de diffraction lors de l'enregistrement de clichés WAXD en pointe de fissure, dans la direction perpendiculaire à la direction de propagation. L'angle Φ mesuré entre l'axe passant par le centre de la tache (200) et l'axe perpendiculaire à la direction de traction (cf. Figure 6.18), permet d'évaluer la rotation du repère principal. La Figure 6.19 présente alors les mesures discrètes et les iso-valeurs lissées de la valeur absolue de l'angle Φ en degrés, obtenues en dynamique en pointe de fissure d'un mélange de NR50 sollicité à une élongation maximale de $\lambda = 1,92$ ($G = 14140$ J/m^2). Les iso-valeurs de ce paramètre (Figure 6.19b) rendent ainsi compte quantitativement de l'influence de la présence de l'entaille sur les directions principales des champs mécaniques en son voisinage.

Pour confronter directement les mesures de Φ issues de ces deux techniques expérimentales, la Figure 6.20 représente les valeurs mesurées de cet angle le long d'un axe perpendiculaire à l'axe de propagation de la fissure. La bonne concordance de ces dernières témoigne alors du large éventail de mesures physiques que peuvent apporter les techniques de corrélation d'images et de diffraction des rayons X aux grands angles.

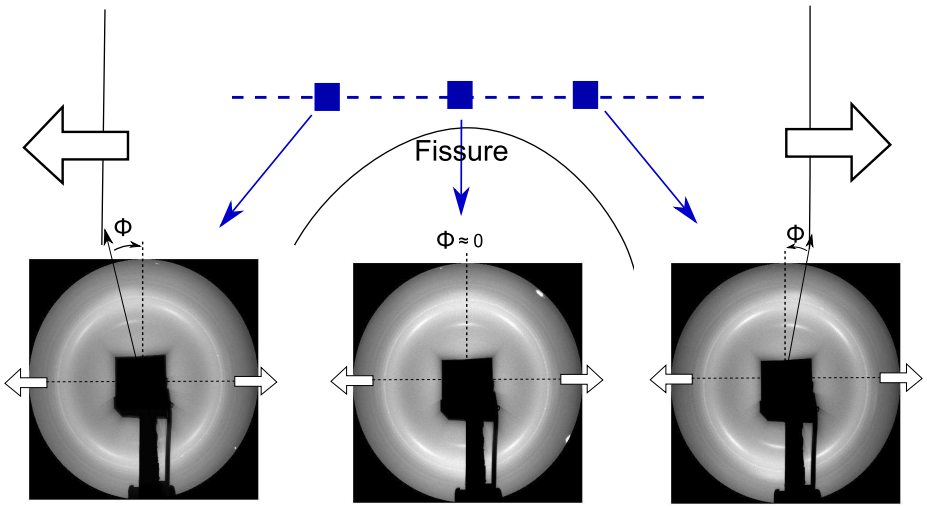
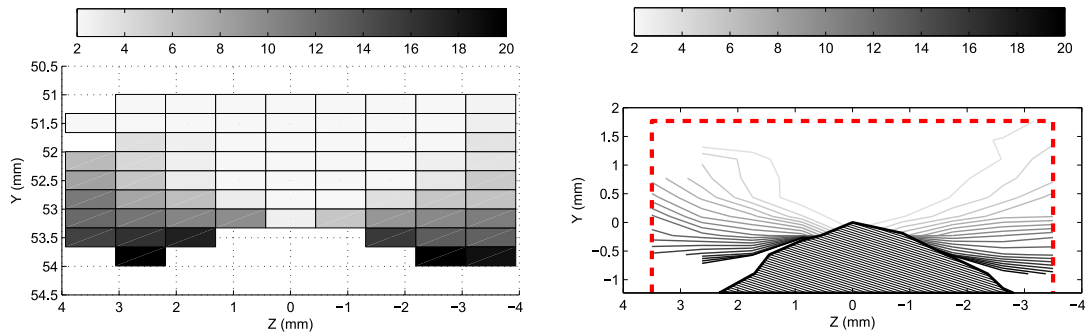


FIGURE 6.18 – Rotation des taches de diffraction lors des mesures WAXD en fond de fissure, témoin de l'orientation moyenne des cristallites et indirectement de la rotation du repère principal. Les flèches creuses indiquent les directions de traction de l'éprouvette fissurée.

6.1.2 Champs de déformation dans l'épaisseur

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les mesures issues de la technique de corrélation d'images numériques fournissent indirectement, moyennant l'hypothèse d'incompressibilité du matériau, la valeur de l'extension λ_3 dans l'épaisseur de l'éprouvette. La Figure 6.21 présente à ce titre, les valeurs de λ_3 en pointe de fissure pour les quatre matériaux naturels, pour une extension statique globale $\lambda = 1,92$, bornées entre les valeurs extrêmales choisies arbitrairement $\lambda_{3,min} = 0,42$ et $\lambda_{3,max} = 0,51$. D'une manière générale, et conformément aux mesures de λ_1 présentées précédemment en pointe de fissure sur ces mêmes matériaux, il apparaît que l'addition de noir de carbone tend à diminuer la déformation dans la direction de l'épaisseur.



(a) (b)

FIGURE 6.19 – Mesures discrètes (a) et courbes d'iso-valeurs correspondantes (b) de la valeur absolue du paramètre Φ décrit sur la Figure 6.18, exprimé en degrés.

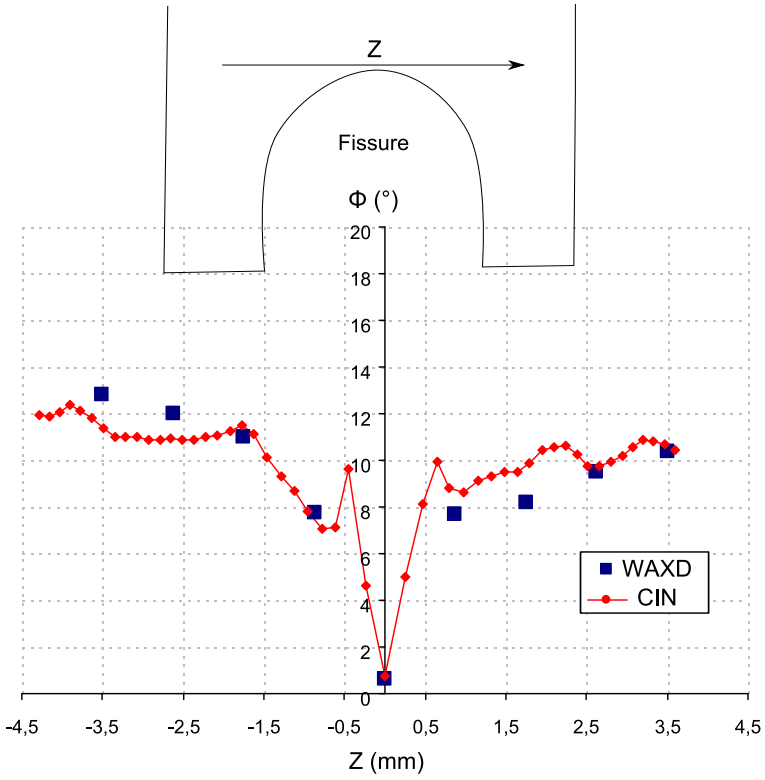


FIGURE 6.20 – Evolution de l'angle de rotation du repère principal Φ en pointe de fissure, mesuré par corrélation d'images (CIN) et diffraction des rayons X (WAXD), le long d'une direction perpendiculaire à l'axe de propagation de la fissure.

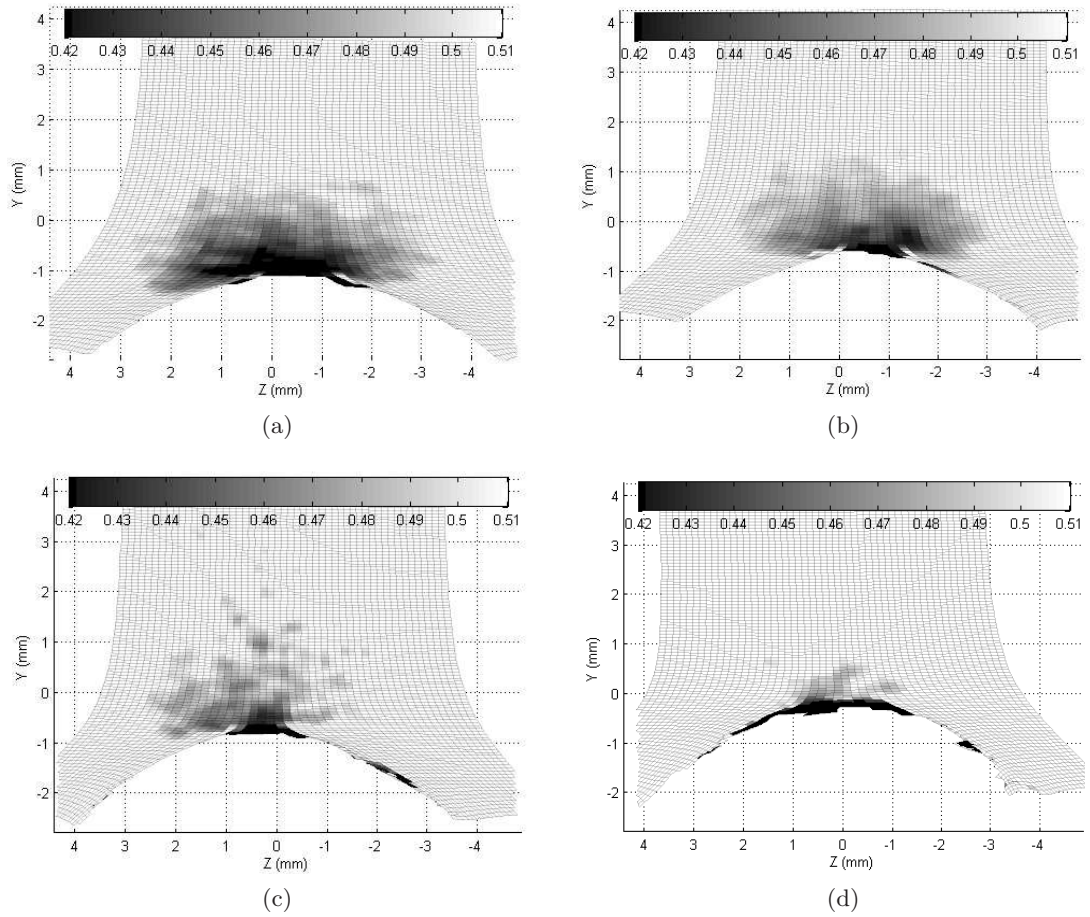


FIGURE 6.21 – Champ de l'extension λ_3, déduite de l'hypothèse d'incompressibilité, à partir des extensions mesurées en statique par corrélation d'images en pointe de fissure de fatigue, dans le cas des quatre mélanges à matrice naturelle, pour une extension globale $\lambda = 1,92$. (a) NR0 ($G = 6270$ J/m^2 en dynamique), (b) NR30 ($G = 10200$ J/m^2 en dynamique), (c) NR50 ($G = 14140$ J/m^2 en dynamique), (d) NR70 ($G = 20392$ J/m^2 en dynamique). Les valeurs de λ_3 sont représentées par une échelle de niveaux de gris entre 0,42 et 0,51.

Il est alors possible de confronter ces mesures CIN aux données obtenues par transmission de faisceau X lors du projet au synchrotron. Le protocole expérimental relatif aux cartographies en transmission est décrit dans le chapitre 3. Rappelons néanmoins qu'elles sont obtenues lors d'une déformation statique de l'éprouvette, en mesurant par l'intermédiaire de la photodiode en silicium installée sur le « beamstop », l'intensité du faisceau transmis en aval de l'éprouvette I, que l'on rapporte à l'intensité du faisceau incident I_0. On obtient ainsi à partir de l'équation 6.11, en prenant en compte également les intensités incidente I_{0-NE} et transmise I_{NE} mesurées lors d'un essai sur une éprouvette non fissurée et non étirée, ainsi que les intensités incidente I_{0-SE} et transmise I_{SE} mesurées en l'absence d'éprouvette, la variation d'épaisseur d/d_0. La démarche suivie pour obtenir cette relation 6.11 est décrite en détail dans l'annexe A. Le rapport d/d_0 (mesuré par WAXD) peut alors directement être assimilé à λ_3 (déjà mesuré par CIN avec l'hypothèse d'incompressibilité).

$$\frac{d}{d_0} = \frac{\ln\left(\frac{I_{SE}/I_{0-SE}}{I/I_0}\right)}{\ln\left(\frac{I_{SE}/I_{0-SE}}{I_{NE}/I_{0-NE}}\right)} \tag{6.11}$$

La Figure 6.22 expose ainsi ces cartographies de mesures de d/d_0 par transmission du faisceau X, pour les mêmes matériaux naturels étirés à $\lambda = 1,92$. Associées aux mesures CIN, ces différentes cartographies mettent tout d'abord en évidence l'amincissement présent en pointe de fissure dans le cas de tous les matériaux. Mais ces dernières soulignent également l'influence majeure de l'addition de noir de carbone. La rigidification du caoutchouc qui en résulte semble en effet impacter considérablement la zone de striction, diminuant notablement sa taille pour une même extension globale appliquée λ. Ces résultats viennent alors corroborer ceux de Mzabi (2010) dans son manuscrit de doctorat, qui rapporte également un rétrécissement d'épaisseur plus important dans le cas d'un caoutchouc SBR peu chargé, par rapport à des mélanges de SBR à plus forts taux de noir de carbone. La Figure 6.23 quantifie par ailleurs ces résultats dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de propagation de la fissure. Elle témoigne d'une bonne cohérence entre les données de transmission et de corrélation d'images, ce qui tend alors à valider *a posteriori* l'hypothèse d'incompressibilité formulée en amont pour obtenir les valeurs de λ_3 à partir des deux autres extensions principales directement mesurées par CIN.

La technique de corrélation d'images permet ainsi d'appréhender et de quantifier les champs de déformation au voisinage de la pointe de fissure pour chacun des matériaux de l'étude. Comme nous l'avons vu, ces mesures peuvent également être validées et complètées par des mesures issues des essais de diffraction effectués au synchrotron, qui permettent notamment de quantifier la rotation du repère principal ainsi que l'amincissement présent dans cette zone. La suite de ce chapitre s'attache maintenant à présenter les résultats de mesures d'index de cristallinité qui permettent de caractériser le phénomène de cristallisation sous tension, survenant au voisinage d'une pointe de fissure de fatigue.

6.2 Cartographies de cristallinité en pointe de fissure

Rappelons tout d'abord que les mesures de diffraction en pointe de fissure sont réalisées sous la forme de cartographies de manière à évaluer la distribution 2D du champ de cristallinité en pointe de fissure (cf. chapitre 3). Ces cartographies sont réalisées dans deux conditions de sollicitations différentes, *i.e.* statiques et dynamiques. Les mesures sont effectuées en statique après que l'éprouvette fissurée ait été maintenue vingt minutes à un niveau d'élongation donné. Les essais effectués en dynamique permettent en revanche d'enregistrer une cartographie de clichés de diffraction sans arrêter l'essai de fatigue de fréquence 0,1 Hz (cf. chapitre 3 pour de plus amples détails sur les protocoles expérimentaux). La comparaison de ces cartographies permet alors d'évaluer dans quelle mesure cette différence de protocole peut influencer la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure. En outre, les mesures statiques d'une part, rendent possible l'acquisition d'une cartographie sur des matériaux présentant une vitesse de fissuration trop importante pour satisfaire la condition de propagation de fissure négligeable durant les 90 cycles de l'acquisition (cf. chapitre 3), nécessaire aux mesures dynamiques (matrice non chargée NR0 et matériau vieilli thermiquement). Les cartographies dynamiques d'autre part permettent d'évaluer l'influence que peut avoir le rapport de chargement R sur la taille de la zone cristallisée.

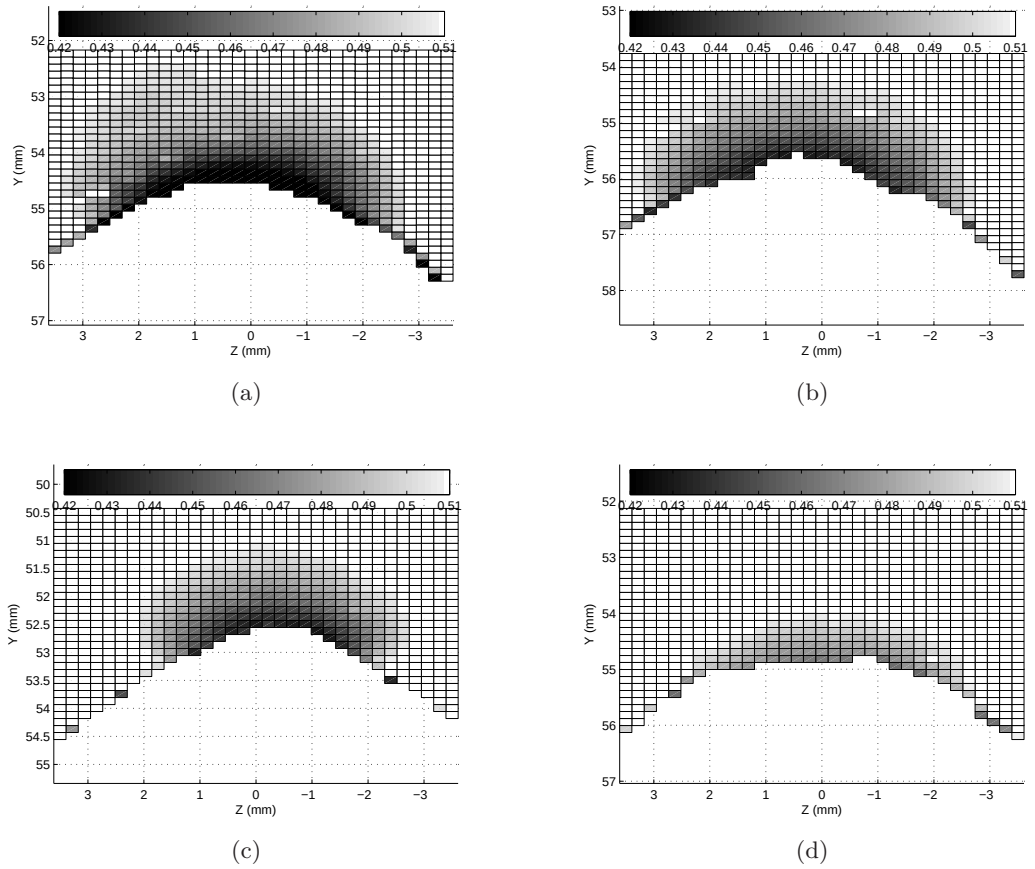
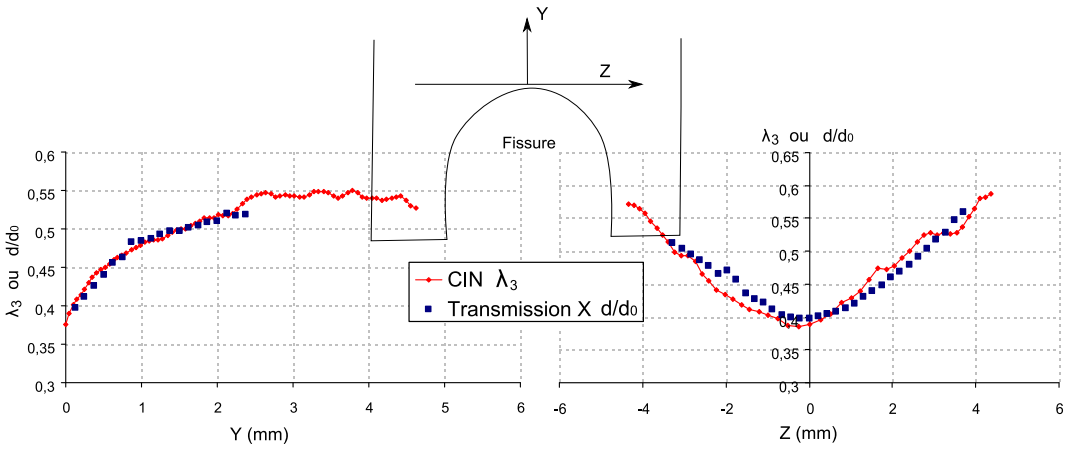
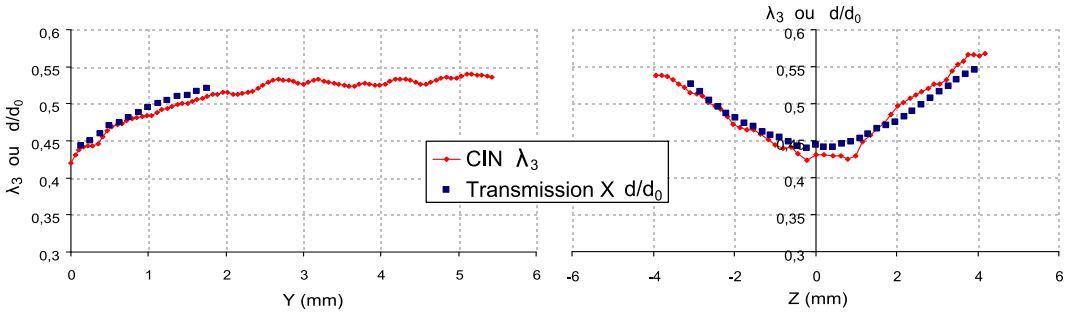


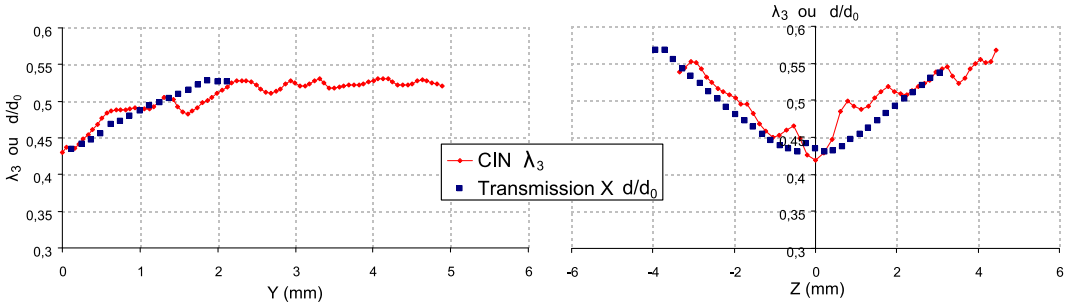
FIGURE 6.22 – Valeurs de d/d_0 mesurées par transmission du faisceau X en pointe de fissure dans le cas des quatre mélanges à matrice naturelle, pour une extension globale $\lambda = 1,92$. (a) NR0 ($G = 6270$ J/m^2 en dynamique), (b) NR30 ($G = 10200$ J/m^2 en dynamique), (c) NR50 ($G = 14140$ J/m^2 en dynamique) (d) NR70 ($G = 20392$ J/m^2 en dynamique). Les valeurs de d/d_0 sont représentées par une échelle de niveaux de gris entre 0,42 et 0,51.



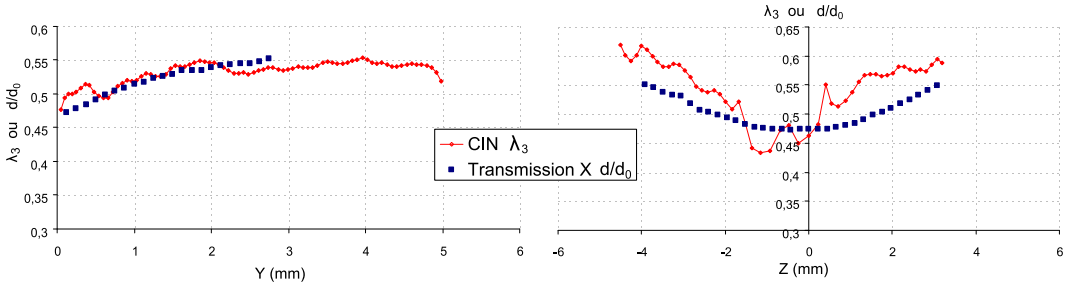
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 6.23 – Valeurs de l'extension λ_3 mesurées par CIN moyennant l'hypothèse d'incompressibilité, et du rapport d/d_0 obtenues par transmission de faisceau X, dans les directions parallèle (Y) et perpendiculaire (Z) à la direction de propagation. (a) NR0, (b) NR30, (c) NR50, (d) NR70.

6.2.1 Représentation des résultats

Avant toute chose, il est important de préciser les étapes de post-traitement qui permettent de représenter les cartographies d'index de cristallinité en pointe de fissure à partir des 90 points de mesure de χ obtenus lors des essais présentés dans le chapitre 3, tant en sollicitation statique qu'en sollicitation dynamique. La Figure 6.24a représente une cartographie discrète de valeurs de χ mesurées autour de la pointe de fissure dans une éprouvette de mélange de référence NR50 sollicitée en fatigue à $\lambda = 1,92$ ($G = 14141$ J/m^2), où chaque rectangle représente un point de mesure de diffraction X (la mesure étant effectuée au centre du rectangle). On notera notamment que les points de mesure dans la fissure ne sont pas représentés (à gauche sur la Figure 6.24a). L'index de cristallinité est par ailleurs borné entre $\chi_{min} = 0,0025$ et $\chi_{max} = 0,03$, et est représenté par une échelle de niveaux de gris allant du blanc ($\chi = 0$) au noir ($\chi \geq 0,03$). Les valeurs d'index inférieures à χ_{min} sont en effet jugées moins fiables compte tenu de la très faible intensité des pics de diffraction et de leur déconvolution plus compliquée avec le halo amorphe. Elles sont alors considérées comme nulles et représentées en blanc sur la Figure 6.24a. On notera aussi que l'on peut dans la zone toute proche de la pointe de fissure mesurer des index χ supérieurs à 0,03, mais de manière à visualiser les mêmes iso-valeurs sur toutes les cartographies, nous choisissons néanmoins de borner cet index à une même valeur maximale $\chi_{max} = 0,03$.

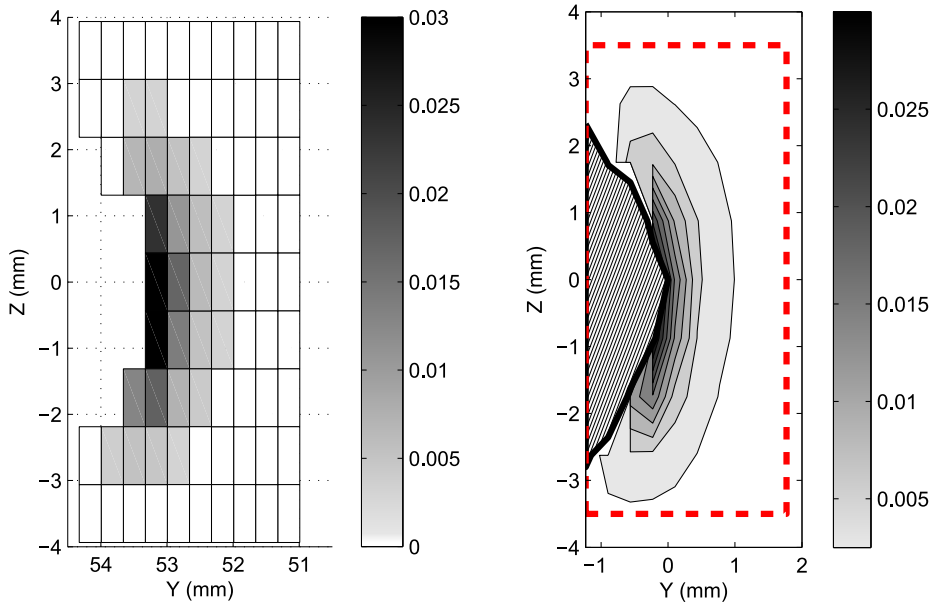


FIGURE 6.24 – Cartographie de mesures dynamiques d'index de cristallinité χ en pointe de fissure de fatigue dans le cas d'une éprouvette de caoutchouc NR50 sollicitée à $\lambda = 1,92$ ($G = 14141$ J/m^2) : (a) cartographie de valeurs discrètes, (b) isovaleurs d'index de cristallinité correspondant aux valeurs discrètes de (a). La zone hachurée représente la fissure et le contour discontinu marque les dimensions de la zone de mesure. Les valeurs de χ sont représentées par une échelle de niveaux de gris entre $\chi_{min} = 0,0025$ et $\chi_{max} = 0,03$.

A partir de cette cartographie de valeurs discrètes, il est ensuite possible d'obtenir à partir du logiciel Matlab®, des courbes d'isovaleurs d'index χ en pointe de fissure, comme

représentées sur la Figure 6.24b. Si aucune information quantitative supplémentaire n'est apportée par cette représentation « lissée » des résultats, elle permet néanmoins au lecteur de se faire plus facilement une idée de la forme de la zone cristallisée au voisinage de la pointe de fissure. Sur cette Figure 6.24b, le contour discontinu représente les dimensions de la zone de mesure où sont enregistrés les 90 clichés de diffraction, et la zone hachurée représente la fissure (à gauche sur la Figure 6.24b). Cette frontière est déterminée à partir des valeurs de l'intensité transmise I rapportée à l'intensité incidente I_0. La Figure 6.25a montre l'évolution de ce rapport I/I_0 le long de l'axe de la fissure, où l'on distingue la transition caoutchouc/fissure, avec deux paliers d'intensité différents. Dans la mesure où le faisceau n'est pas ponctuel (200 x 300 μm à mi-hauteur), cette transition n'est pas instantanée. Nous choisissons dès lors pour représenter la frontière caoutchouc/fissure une valeur de I/I_0 correspondant au début du palier d'intensité inférieur (correspondant aux valeurs d'intensité transmise lorsque le faisceau traverse l'échantillon, cf. Figure 6.25a). La courbe d'isovaleur correspondante ($I/I_0 \approx 0,38$ dans le cas présent), extraite à partir de la cartographie de données brutes du rapport I/I_0 (cf. Figure 6.25b), fournit alors les coordonnées de la fissure (cf. Figure 6.25c). La pointe de fissure (qui est un point dans le cas 2D) est finalement prise comme nouvelle origine du système de coordonnées (cf. Figure 6.24b).

Remarque : il est important de noter que les valeurs d'index χ mesurées en bordure de fissure, du fait du diamètre non négligeable du faisceau X, présentent une incertitude plus importante que les valeurs mesurées plus en aval de la fissure. Une partie du faisceau peut en effet être transmise sans impacter la matière, ce qui complique considérablement l'évaluation quantitative de la cristallinité en suivant la procédure d'analyse décrite dans le chapitre 3.

Ces cartographies nous informent de manière qualitative sur la taille et la forme de la zone cristallisée en pointe d'une fissure de fatigue. Toutefois, de manière à quantifier ces informations, on définit pour chaque cartographie de mesure le paramètre V_{detect} par la relation :

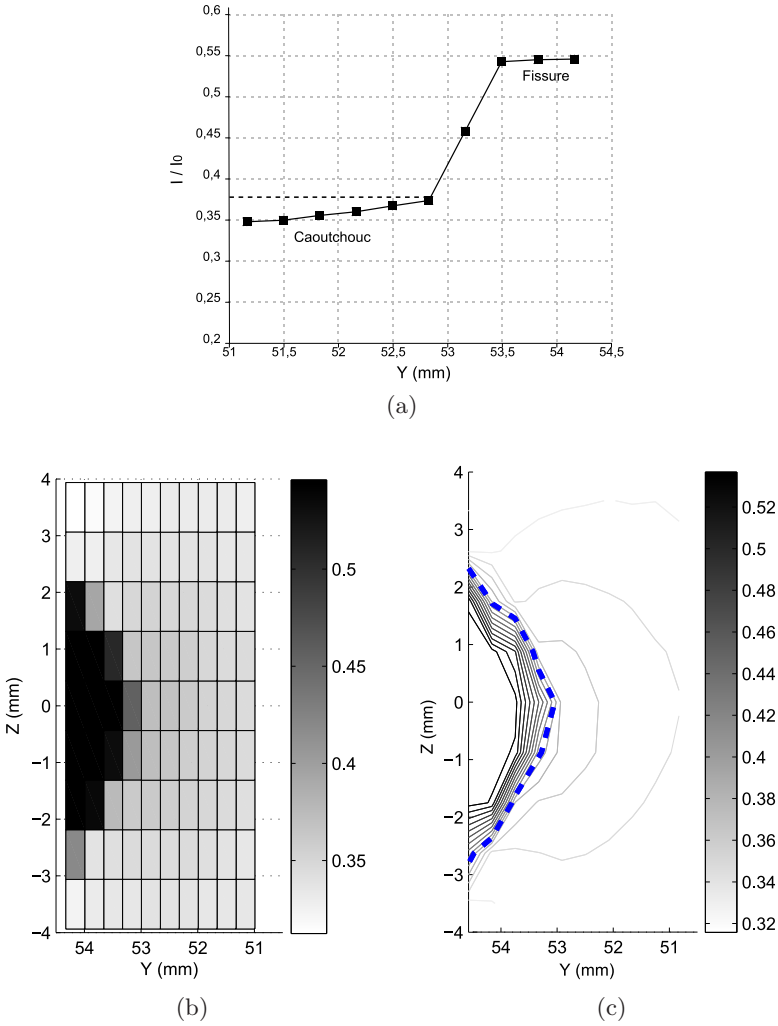
$$V_{detect} = S_{elem} \sum_i F_i e_i \tag{6.12}$$

où S_{elem} est la surface d'un élément du maillage de la cartographie de mesures (un rectangle unité sur la Figure 6.24a), F est une fonction de Heaviside définie pour chaque élément i par :

$$F_i = \begin{cases} 1 & \text{si } \chi_i \geq \chi_{min} = 0,0025 \\ 0 & \text{si } \chi_i < \chi_{min} = 0,0025 \end{cases} \tag{6.13}$$

et où e_i est l'épaisseur locale de chaque élément i, mesurée à partir des intensités incidentes I_0 et transmises I pour chaque cliché de diffraction, selon la relation 6.11 déjà mentionnée précédemment dans ce chapitre (cf. Annexe A). Finalement, V_{detect} représente **le volume de matière en pointe de fissure où de la cristallisation sous tension est détectée**. Nous définissons également le paramètre de volume cristallisé V_{crist}, en pondérant chaque paramètre e_i par l'index χ_i correspondant :

$$V_{crist} = S_{elem} \sum_i F_i e_i \chi_i \tag{6.14}$$



(a) (b) (c)

FIGURE 6.25 – Procédure de détermination de la frontière caoutchouc/fissure. (a) Evolution de l'intensité transmise (rapportée à l'intensité incidente) le long de l'axe de la fissure pour Z = 0. (b) Cartographie des valeurs discrètes du rapport I/I_0 en pointe de fissure. (c) Isovaleurs du rapport d'intensité I/I_0. Les pointillés représentent l'isovaleur retenue comme frontière ($I/I_0 \approx 0,38$ dans le cas présent). Cas du mélange NR50 sollicité à $\lambda = 1,92$ ($G = 14141$ J/m^2).

V_{crist} représente alors **un index du volume de matière cristallisée en pointe de fissure**, qu'il ne faut donc pas confondre avec le volume V_{detect} défini précédemment.

Dans toute la suite de ce chapitre, nous choisissons de présenter uniquement les cartographies d'index χ « lissées » pour chaque paramètre expérimental étudié, ainsi que les valeurs correspondantes des paramètres V_{detect} et V_{crist}. Il faut rappeler que les clichés de diffraction auraient pu également permettre de déterminer la répartition des paramètres de la maille cristalline où la taille des cristallites au voisinage de la pointe de fissure, mais faute de temps, ces points n'ont pas été étudiés.

6.2.2 Influence du niveau de sollicitation

Les Figures 6.26 et 6.27 présentent les cartographies lissées en pointe de fissure de fatigue mesurées respectivement en dynamique et en statique sur une éprouvette du mélange de référence NR50, pour quatre niveaux de sollicitation différents. Elles démontrent d'une part que le niveau de sollicitation a une influence notable sur la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure, en dynamique comme en statique, conformément à ce qui était attendu intuitivement compte tenu de l'augmentation des déformations en pointe de fissure avec l'élongation globale appliquée à l'éprouvette (cf. partie 6.1). Ces résultats corroborent ceux rapportés par Lee et Donovan (1987) qui évoquent également une augmentation de la taille de la zone cristallisée dans l'axe de la fissure, pour un caoutchouc naturel chargé à 40 pce de noir de carbone et étiré en statique. Néanmoins, des comparaisons plus quantitatives avec cette étude sont relativement compliquées compte tenu du protocole expérimental sensiblement différent (matériau, type d'éprouvette, conditions de sollicitations, cf. chapitre 3).

D'autre part, elles soulignent qualitativement l'augmentation de la taille de la zone cristallisée mesurée en conditions de sollicitations statiques, par rapport aux zones cristallisées mesurées en dynamique (attention cependant aux différences d'échelles entre les deux Figures 6.26 et 6.27). Les graphes de la Figure 6.28 complètent les informations qualitatives fournies par ces cartographies, en montrant l'évolution des paramètres V_{detect} et V_{crist} relatifs à ces dernières, en fonction de G pour les mesures statiques et dynamiques. On note que les points relatifs aux mesures statiques sont reportés sur ce graphe en fonction de la valeur du G correspondant à l'essai dynamique à même extension globale λ. Il apparaît que la taille de la zone cristallisée est plus importante dans le cas des mesures statiques, et la différence est d'autant plus importante que le G de sollicitation est élevé. Très peu de différences sont en effet constatées dans le cas des plus faibles valeurs de G (cf. Figure 6.28). La différence entre mesures statiques et dynamiques est à rapprocher de la forte dépendance au temps du phénomène de cristallisation sous tension (Rault *et al.*, 2006b). Les vingt minutes à élongation constante avant les mesures de cartographies statiques permettent à la SIC de progresser, tant en intensité (les valeurs d'index sont plus importantes qu'en dynamique en un même point du voisinage de la pointe de fissure) que spatialement (la zone cristallisée s'étend). Le fait que la taille de cette zone augmente d'autant plus que les valeurs de G sont élevées n'est pas non plus étonnant dans la mesure où la cinétique d'évolution du phénomène de SIC est fortement dépendante du niveau d'élongation constant appliqué à l'éprouvette (cinétique plus rapide pour une élongation λ plus élevée) comme le rapportent notamment les études de Dunning et Pennells (1967) (cf. Figure 1.18), de Komura *et al.* (2008) et de Tosaka *et al.* (2012). Une valeur de G élevée entrainant en pointe de fissure des déformations plus importantes et par conséquent une

zone cristallisée plus étendue.

Ces cartographies témoignent alors de la présence d'un gradient de déformation (λ) et de cristallinité (χ) en pointe de fissure, mais aussi par conséquent d'un gradient de vitesse de déformation ($\dot{\lambda}$) et d'un gradient de vitesse de cristallisation ($\dot{\chi}$) dans le cas des mesures dynamiques, ce qui complique quelque peu la discussion. Une fréquence d'essai de 2 Hz correspond à un temps de chargement de 250 ms, qui est plus de dix fois supérieur au temps caractéristique de la cristallisation sous tension dans le caoutchouc naturel de l'ordre de 20 ms rapporté par Candau *et al.* (2012) (cf. Figure 1.21) pour des extensions supérieures à l'extension critique d'apparition de la cristallisation λ_C. Il est donc peu probable d'avoir une « extinction » du phénomène de SIC dans les zones les plus proches de la pointe de fissure à cette fréquence. Cependant, ces mêmes auteurs rapportent un temps caractéristique beaucoup plus long (environ 250 ms) lorsque les extensions sont proches de l'extension critique de début de cristallisation λ_C. En bordure de zone cristallisée, il pourrait donc y avoir une disparition de la cristallisation. Dans la mesure où nos cartographies sont bornées à la valeur inférieure de $\chi = 0,0025$, il est possible que les extensions soient suffisamment supérieures au λ_C pour ne pas avoir affaire à ce cas particulier. D'une manière générale donc, aux fréquences de 0,1 Hz et 2 Hz, le phénomène de cristallisation sous tension ne disparait *a priori* jamais en pointe de fissure en haut des cycles de fatigue.

Remarque : cette discussion se base sur des mesures expérimentales du temps caractéristique de la cristallisation sous tension dans le cas d'un caoutchouc non chargé (Candau et al., 2012; Albouy et al., 2012). On suppose ici que ce temps caractéristique est toujours valable dans le cas de mélanges chargés au noir de carbone.

La dépendance de la SIC à la vitesse de déformation $\dot{\lambda}$ nous fait par ailleurs supposer raisonnablement que la taille de la zone cristallisée que l'on mesurerait à 2 Hz serait moins importante qu'à 0,1 Hz, mais que les interprétations qui en découlent restent valables à 0,1 Hz comme à 2 Hz. Aussi, la vitesse de déformation ($\dot{\lambda}$) augmente à même fréquence lorsque l'extension maximale augmente. Toutefois, un rapport 2 sur ces vitesses n'engendre qu'une faible différence de cristallinité (Trabelsi, 2002; Huneau, 2011; Beurrot-Borgarino, 2012) et n'influence donc que très peu la taille de la zone cristallisée mesurée.

6.2.3 Influence d'un vieillissement thermique préalable

L'influence de l'étape de vieillissement thermo-oxydant non contrôlé (cinq jours à 130°C dans une atmosphère partiellement azotée contenant sans doute également de l'oxygène résiduel), décrite dans le chapitre 3, sur les mesures de cristallinité en pointe de fissure a également été étudiée. La Figure 6.29 permet de comparer les cartographies de mesures lissées effectuées dans des conditions statiques à même élongation λ en pointe de fissure dans le cas d'une éprouvette demi-PS de mélange NR50 vieillie d'une part (Figure 6.29b) et non vieillie d'autre part (Figure 6.29a), prise comme référence. Les conditions de mesure dynamiques sont proscrites dans le cas du mélange vieilli compte tenu d'une vitesse de propagation de fissure trop élevée (cf. Figure 4.24). Il résulte de l'observation de ces deux cartographies que l'étape préalable de vieillissement thermo-oxydant ne semble pas entraîner de différences majeures quant au phénomène de SIC en pointe de fissure. On pourra éventuellement remarquer une légère diminution de la taille de la zone cristallisée par rapport à une éprouvette du même mélange non vieillie (observation qualitative notamment confortée quantitativement par les mesures de V_{detect} et V_{crist} rapportées dans la

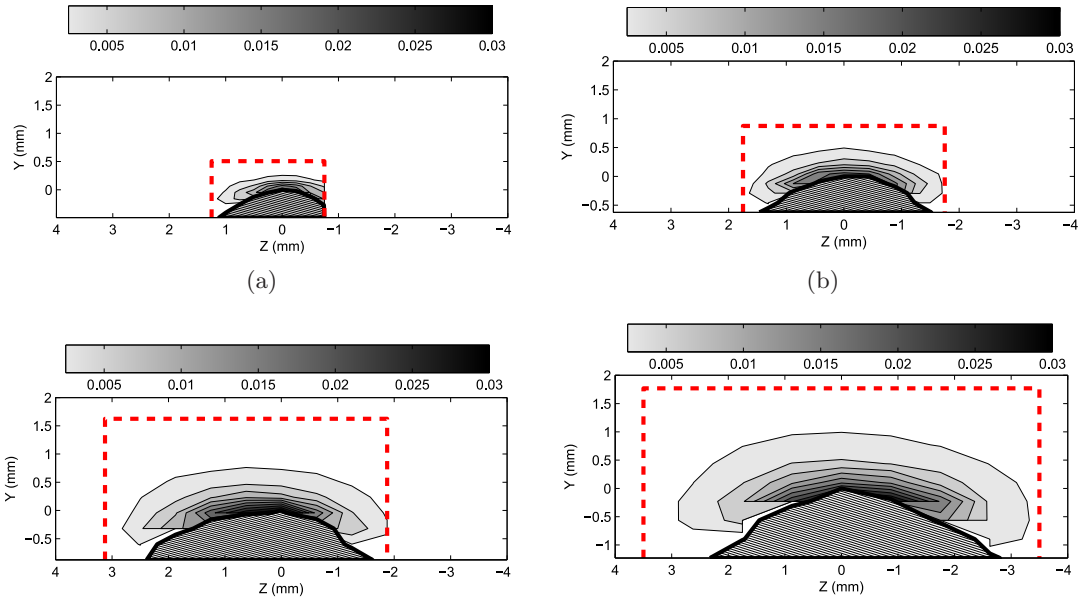


FIGURE 6.26 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées en dynamique dans le cas du mélange NR50, pour quatre niveaux de sollicitation différents. (a) : $\lambda = 1,46$ (taux de restitution d'énergie correspondant : $G = 4620$ J/m^2). (b) : $\lambda = 1,61$ (taux de restitution d'énergie correspondant : $G = 7290$ J/m^2). (c) : $\lambda = 1,77$ (taux de restitution d'énergie correspondant : $G = 10390$ J/m^2). (d) : $\lambda = 1,92$ (taux de restitution d'énergie correspondant : $G = 14140$ J/m^2). On notera que les échelles des axes sont similaires pour les quatre cartographies.

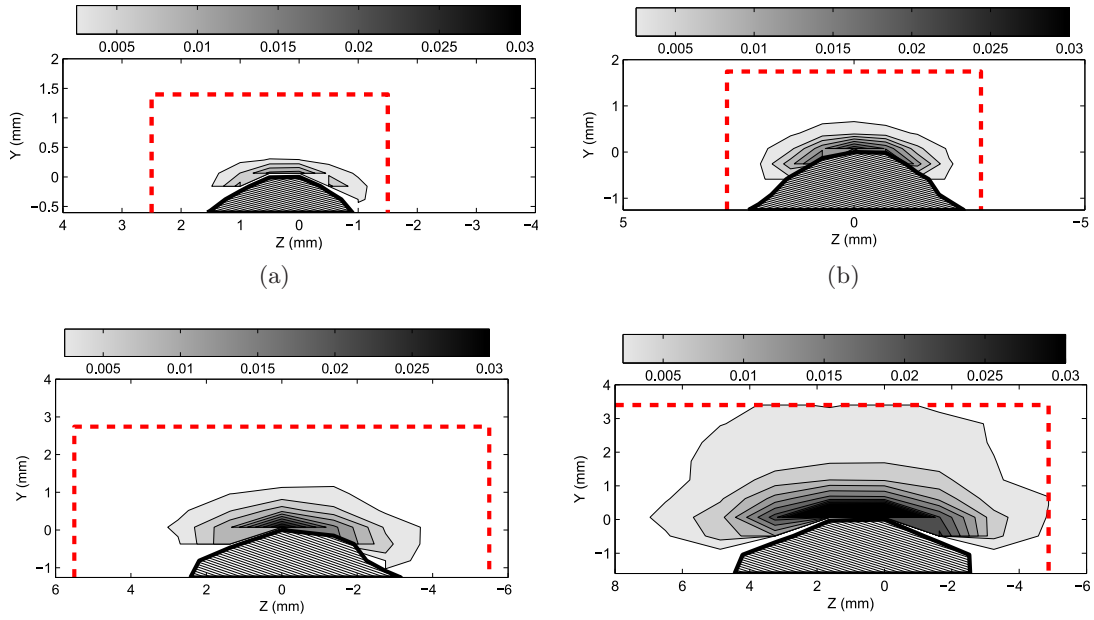


FIGURE 6.27 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées en statique dans le cas du mélange NR50, pour quatre niveaux de sollicitation différents. (a) : $\lambda = 1,46$ (taux de restitution d'énergie correspondant en dynamique : $G = 4620$ J/m^2). (b) : $\lambda = 1,61$ (taux de restitution d'énergie correspondant en dynamique : $G = 7290$ J/m^2). (c) : $\lambda = 1,77$ (taux de restitution d'énergie correspondant en dynamique : $G = 10390$ J/m^2). (d) : $\lambda = 1,92$ (taux de restitution d'énergie correspondant en dynamique : $G = 14140$ J/m^2). On notera que les échelles des axes varient pour les différentes cartographies.

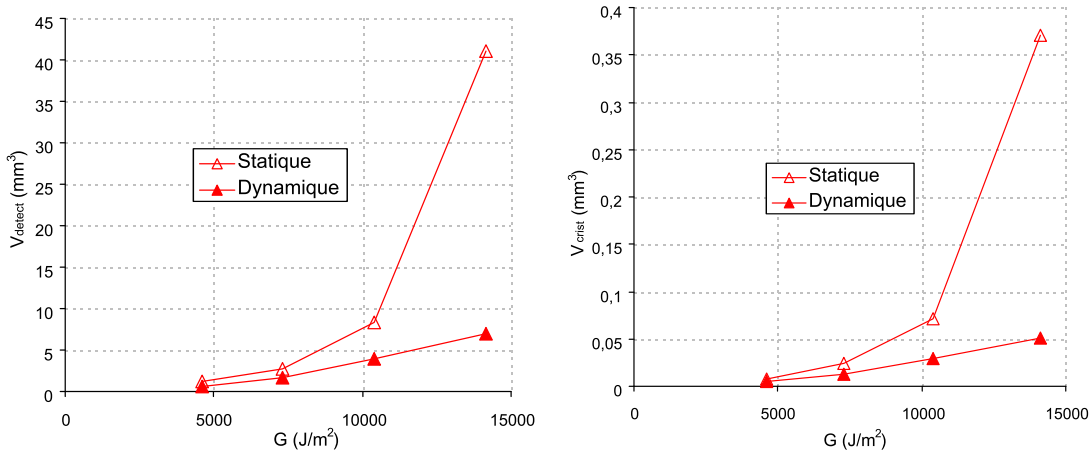


FIGURE 6.28 – Evolution des paramètres V_{detect} et V_{crist} mesurés en statique et en dynamique en fonction du taux de restitution d'énergie G dans le cas du mélange NR50.

légende de la Figure 6.29), mais les différentes incertitudes expérimentales, en particulier sur la position et la forme de la pointe de fissure, peuvent néanmoins fragiliser la validité de cette dernière affirmation. Par ailleurs, aucune référence bibliographique ne peut, à notre connaissance, être rapprochée des ces résultats expérimentaux sur l'influence d'un vieillissement thermique sur la cristallinité en pointe de fissure. Il découle finalement de ces mesures que le raccourcissement des ponts de soufre engendré par l'étape de vieillissement (cf. chapitre 4) ne semble pas affecter de façon importante le phénomène de SIC en pointe de fissure.

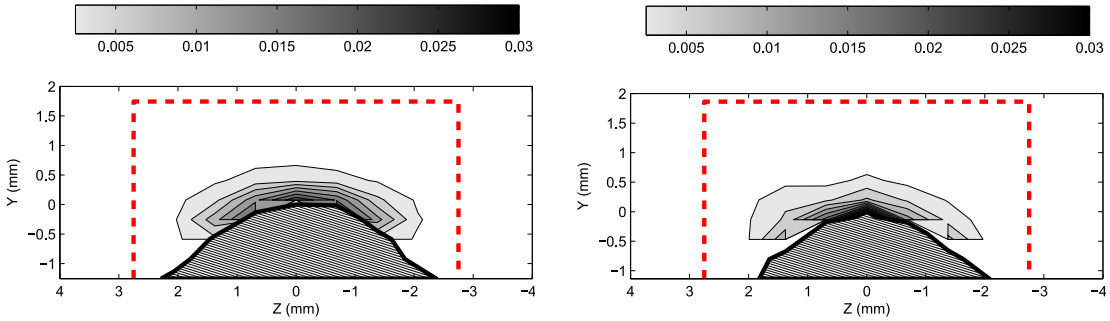


FIGURE 6.29 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées en statique dans le cas du mélange NR50 neuf (a) et du mélange NR50 vieilli 5 jours à 130°C (b), pour une même extension globale $\lambda = 1,61$ (taux de restitution d'énergie correspondant en dynamique : $G = 7290$ J/m^2). Volumes cristallisés correspondants : (a) $V_{detect} = 2,67$ mm^3, $V_{crist} = 0,024$ mm^3, (b) $V_{detect} = 2,22$ mm^3, $V_{crist} = 0,017$ mm^3.

Remarque : comme nous l'avons rapporté précédemment dans ce mémoire, les multiples fissures présentes en surface d'une éprouvette TR30 vieillie thermiquement et sollicitée uniaxialement, entrainent sa rupture précoce (cf. Figure 4.10) et ne permettent pas d'évaluer le phénomène de SIC dans ce cas. En revanche, une éprouvette demi-PS, plus massive, de par son épaisseur, permet malgré la présence des mêmes microfissures de surface, d'obtenir des mesures de cristallinité en pointe de fissure dans le cas d'un mélange vieilli dans les mêmes conditions.

6.2.4 Influence de l'émoussement de la pointe de fissure

Une propagation de fissure par fatigue entraîne un émoussement non négligeable de la pointe de fissure, qui a d'ailleurs tendance à ralentir la vitesse de propagation (cf. Figure 3.5). De manière à évaluer l'effet que peut avoir un tel émoussement sur la cristallisation en pointe de fissure, une cartographie de mesures WAXD a en parallèle été effectuée en pointe d'une fissure s'étant propagée lors d'une traction monotone de l'éprouvette (nous parlerons alors de propagation « statique », par opposition à la propagation de fatigue). La Figure 6.30 confronte en ce sens les cartographies obtenues en pointe de fissure d'éprouvettes demi-PS de mélange NR50, dans le cas d'une propagation de fatigue (cf. Figure 6.30a) et d'une propagation « statique » (cf. Figure 6.30b), dans des conditions de mesures statiques à même élongation λ. Ainsi, de façon similaire à l'effet du vieillissement thermo-oxydant, l'émoussement de la pointe de fissure semble peu altérer le champ de cristallinité mesuré au voisinage de celle-ci. De nouvelles mesures expérimentales permettraient à l'avenir de le confirmer.

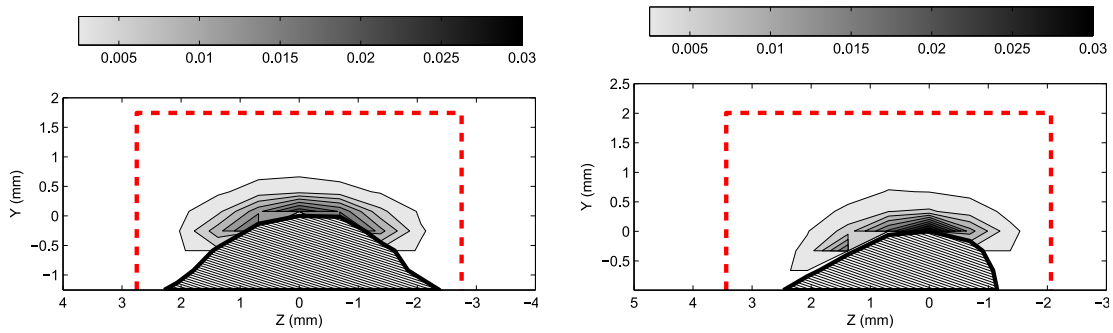
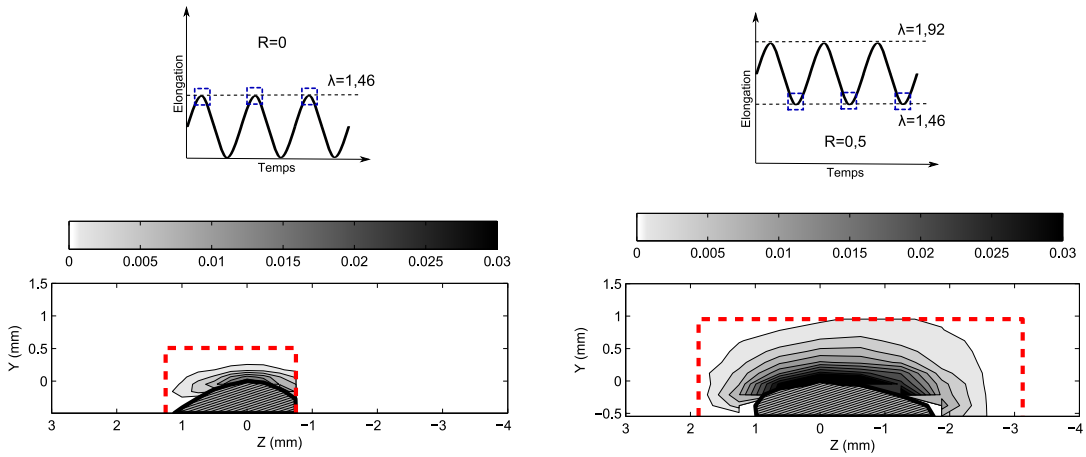


FIGURE 6.30 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées en statique dans le cas du mélange NR50 en pointe de fissure après une propagation de fatigue (a) et une propagation statique (b), pour une même extension globale $\lambda = 1,61$ (taux de restitution d'énergie correspondant en dynamique : $G = 7290$ J/m^2). Volumes cristallisés correspondants : (a) $V_{detect} = 2,67$ mm^3, $V_{crist} = 0,024$ mm^3, (b) $V_{detect} = 3,05$ mm^3, $V_{crist} = 0,026$ mm^3.

6.2.5 Influence de conditions de sollicitation non relaxantes

Les mesures WAXD réalisées en dynamique, *i.e.* sans arrêter l'essai de fatigue, permettent d'étudier l'influence d'un cycle non relaxant à rapport de chargement $R = (\lambda_{min} - 1)/(\lambda_{max} - 1)$ positif sur la zone cristallisée au voisinage de la pointe de fissure. Les cartographies de la Figure 6.31 confrontent les mesures de diffractions réalisées sur une éprouvette du mélange de référence NR50 à même $\lambda = 1,46$, mais pour des sollicitations cycliques différentes, à savoir un cycle de déplacement relaxant ($R = 0$) entre $\lambda = 1$ et $\lambda = 1,46$ (acquisition des mesures réalisée en haut des cycles) et un cycle de déplacement à $R = 0,5$ entre $\lambda = 1,46$ et $\lambda = 1,92$ (acquisition des mesures réalisée en bas des cycles). On constate qualitativement que la taille de la zone cristallisée augmente notablement dans le cas des conditions de chargement non relaxantes. Ces constatations sont confirmées quantitativement par les paramètres V_{detect} et V_{crist} mentionnés dans la légende de la Figure 6.31.

Les résultats reportés sur la Figure 6.32, qui présente les cartographies issues de mesures WAXD réalisées en haut des cycles de fatigue à $\lambda = 1,92$ pour trois rapports de chargement différents ($R = 0, R = 0,5$ et $R = 0,66$), vont également dans le sens de cette première constatation. Ces mesures révèlent une augmentation de la taille de la zone cristallisée avec le rapport de chargement. Quantitativement, le graphe de la Figure 6.33 confirme cette interprétation : pour un même taux de restitution d'énergie G, les volumes V_{detect} et V_{crist} sont plus importants pour les rapports de chargement plus élevés. Ces mesures de cristallinité en pointe de fissure dans le cas de chargements non relaxants n'ont à notre connaissance pas encore été effectuées par le passé, et ne peuvent en conséquence être comparées à des résultats de la littérature. Elles peuvent en revanche être rapprochées des résultats récents de Beurrot-Borgarino *et al.* (2012), qui ont évalué la cristallinité au sein d'une éprouvette haltère de caoutchouc naturel testée en fatigue à différents rapports de chargement (cf. Figure 2.7). Cette étude conclut notamment que lors d'un essai de fatigue dont l'extension minimale du cycle est supérieure à l'extension de fin de fusion des cristallites (λ_M dans ce mémoire), la cristallinité augmente par rapport à un essai complètement relaxant, du fait que toutes les cristallites ne fondent pas en bas du cycle de fatigue. Ces dernières ont alors tendance à grossir au cours du temps, phénomène dont résulte un index de cristallinité mesuré plus important. Il faut y voir finalement un effet de



(a) (b)

FIGURE 6.31 – Cartographies issues des mesures WAXD réalisées à $\lambda = 1,46$ en pointe de fissure de fatigue dans le cas du mélange de référence NR50. (a) : cycle de chargement relaxant ($R = 0$) entre $\lambda = 1$ et $\lambda = 1,46$ ($G_{max} = 4620$ J/m^2) ; l'acquisition des mesures est effectuée en haut des cycles. (b) : cycle de chargement non relaxant ($R = 0,5$) entre $\lambda = 1,46$ et $\lambda = 1,92$ ($G_{max} = 14140$ J/m^2, $G_{min} = 4620$ J/m^2) ; l'acquisition des mesures est effectuée en bas des cycles. Les carrés bleus sur les représentations schématiques du déplacement symbolisent les acquisitions des clichés de diffraction. Volumes cristallisés correspondants : (a) $V_{detect} = 0,59$ mm^3, $V_{crist} = 0,0045$ mm^3, (b) $V_{detect} = 5,22$ mm^3, $V_{crist} = 0,049$ mm^3.

« relaxation » durant lequel la cristallinité augmente, et qui vient s'ajouter à la cristallinité mesurée durant le cycle de fatigue. Ces interprétations sont transposables à notre étude, où la taille de la zone cristallisée augmenterait à rapport de chargement positif, du fait de cette persistance de cristallites non fondues en pointe de fissure en bas des cycles de fatigue. On constate alors, sur la Figure 6.33, qu'à même valeur de G_{max} (représentant la valeur maximale de G atteinte en haut du cycle de fatigue), une augmentation du rapport de chargement R tend à augmenter la taille de la zone cristallisée, jusqu'à une valeur critique de $R = 1$, qui correspondrait à l'essai réalisé en statique. Citons par ailleurs sur ce sujet l'étude également très récente de Bruning *et al.* (2012), qui constatent aussi un niveau de cristallinité plus élevé dans une éprouvette haltère non fissurée, lorsque celle-ci est sollicitée en chargement non relaxant, par comparaison à un chargement complètement relaxant.

On peut aussi remarquer pour ces trois essais dynamiques à rapports de chargement différents, que la fréquence étant maintenue constante, la vitesse de déformation diminue lorsque R augmente (car l'amplitude de déformation diminue). Cependant, il nous semble que cette différence de vitesse n'est que secondaire quant à l'augmentation constatée de la zone cristallisée, d'une part car comme mentionné précédemment, un facteur 2 ou 3 sur cette dernière n'engendrerait qu'une faible différence de cristallinité (Trabelsi, 2002; Huneau, 2011; Beurrot-Borgarino, 2012), et d'autre part puisque les cartographies présentées sur la Figure 6.31 montrent une augmentation importante de la taille de la zone cristallisée à $\lambda = 1,46$, pour un rapport de chargement $R = 0,5$, comparé à $R = 0$, et ce à même vitesse de déformation.

Remarque : le protocole expérimental de cette étude permet de mesurer la SIC en pointe

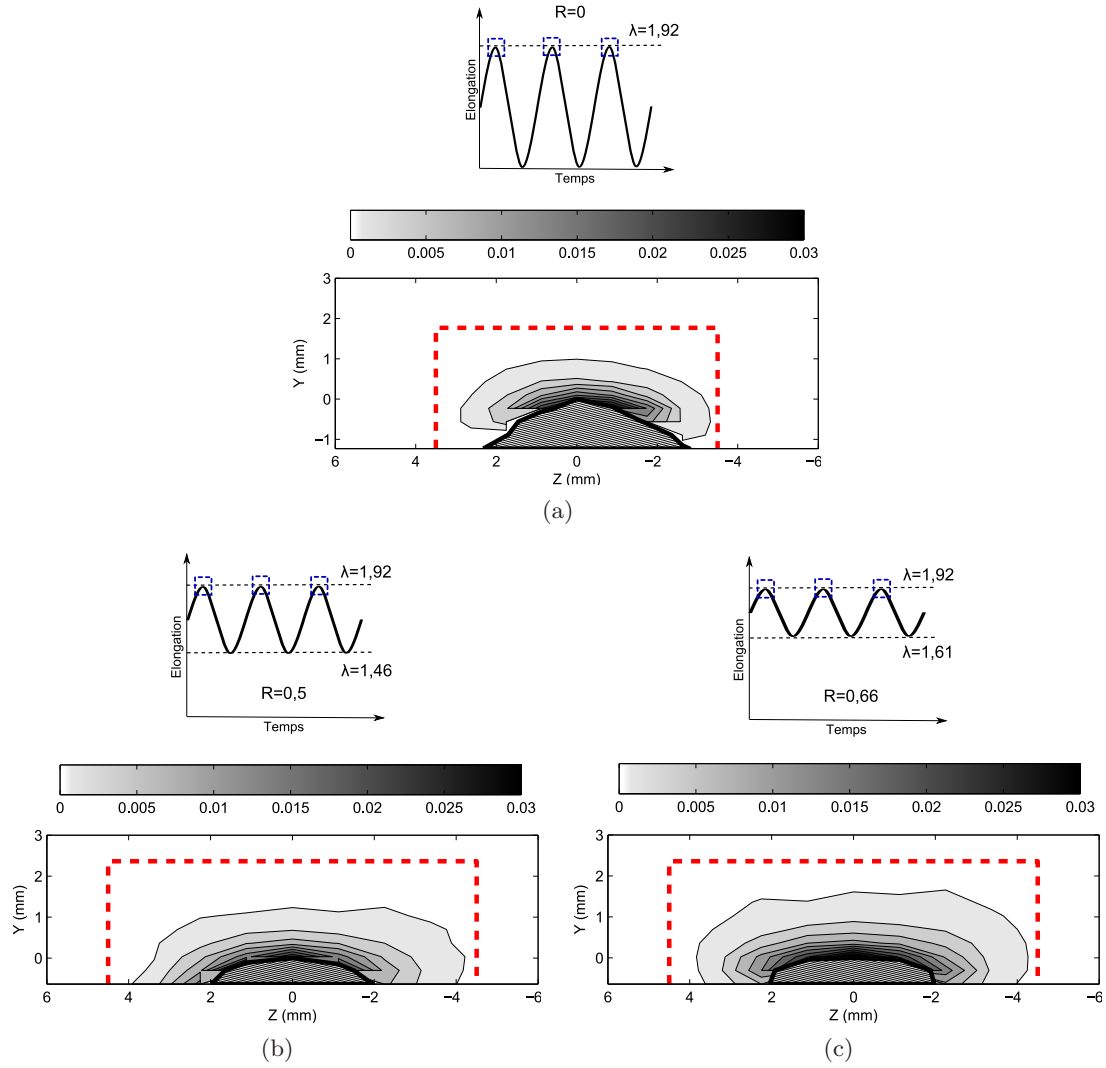
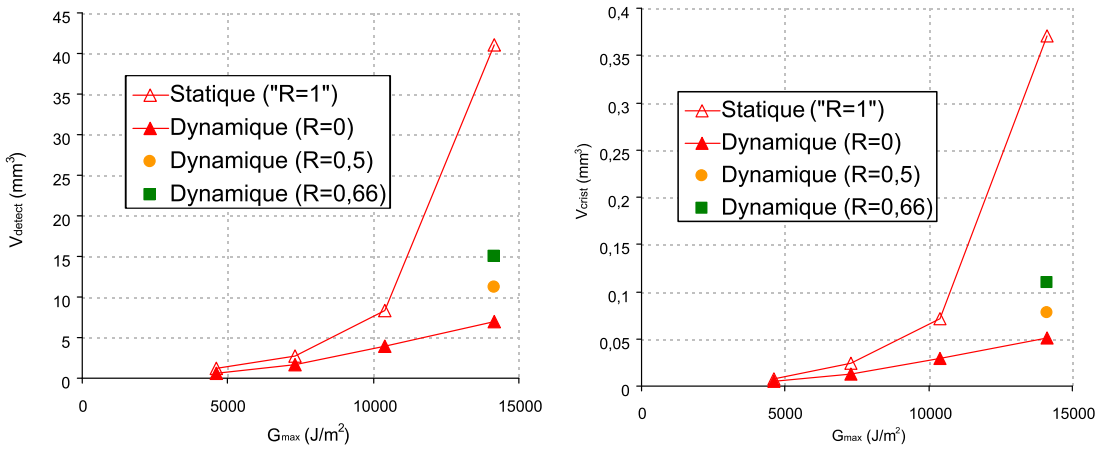


FIGURE 6.32 – Cartographies issues des mesures WAXD réalisées à $\lambda = 1,92$ ($G_{max} = 14140$ J/m^2) en pointe de fissure de fatigue dans le cas du mélange de référence NR50 pour $R = 0$, $R = 0,5$ et $R = 0,66$. L'acquisition des clichés s'effectue en haut des cycles. (a) : cycle à $R = 0$ entre $\lambda = 1$ et $\lambda = 1,92$. (b) : cycle à $R = 0,5$ entre $\lambda = 1,46$ et $\lambda = 1,92$. (c) : cycle à $R = 0,66$ entre $\lambda = 1,61$ et $\lambda = 1,92$. Les carrés sur les représentations schématiques du déplacement symbolisent les acquisitions des clichés de diffraction.



(a) (b)

FIGURE 6.33 – Paramètres V_{detect} et V_{crist} mesurés en dynamique en fonction de G_{max} dans le cas du mélange de référence NR50 pour trois rapports de chargement différents ($R = 0$, $R = 0,5$ et $R = 0,66$). L'essai réalisé en statique peut s'apparenter au cas critique $R = 1$.

de fissure à un instant donné de l'essai de fatigue, mais ne permet pas de connaître l'évolution que peut avoir le phénomène sur un grand nombre de cycles, comme il l'est étudié sur des éprouvettes non fissurées dans différentes études (Kawai, 1975; Beurrot-Borgarino et al., 2013). Il est notamment envisageable que la taille de la zone cristallisée augmente au cours des cycles de fatigue, lorsque R est positif, par un phénomène de « cumul de cristallisation » (comme évoqué dans Saintier et al. (2011)), mais les résultats expérimentaux présentés précédemment ne permettent pas de le confirmer.

6.2.6 Influence du taux de noir de carbone

La section suivante s'intéresse aux résultats des mesures dynamiques et statiques réalisées au synchrotron sur les quatre matériaux à matrices naturelles (NR0, NR30, NR50 et NR70). Aucune mesure dynamique n'a cependant été effectuée sur la matrice non chargée NR0, dans la mesure où une vitesse de propagation trop importante aux niveaux de sollicitation considérés dans ce matériau invalide l'hypothèse d'une avancée de fissure négligeable durant les 90 cycles nécessaires aux mesures WAXD (cf. chapitre 3). Les Figures 6.34 et 6.35 montrent les cartographies dynamiques pour les trois matériaux chargés sollicités en fatigue, respectivement à élongation maximale du cycle $\lambda = 1,61$ et $\lambda = 1,92$. De la même manière, les Figures 6.36 et 6.37 présentent les cartographies statiques aux mêmes élongations maximales pour l'ensemble des matériaux. D'un point de vue général, il apparaît que l'addition de charge augmente la taille de la zone cristallisée pour une même élongation globale λ, et ce en mesure dynamique comme en statique. Ces résultats sont relativement intuitifs du fait de l'augmentation de la déformation locale consécutive à l'addition de noir de carbone (cf. Figure 6.16b), et vont dans le sens de ceux rapportés dans la littérature, par Lee et Donovan (1987) d'une part, qui constatent une augmentation de la cristallinité avec le taux de noir de carbone dans l'axe de la fissure (cf. Figure 2.8a), et par Yan *et al.* (2013) d'autre part, qui de la même manière rapportent une augmentation de leur index de cristallinité en pointe de fissure lors de l'ajout de charges renforçantes (graphène dans ce cas). On remarquera en particulier sur les Figures 6.36 et 6.37, la faible

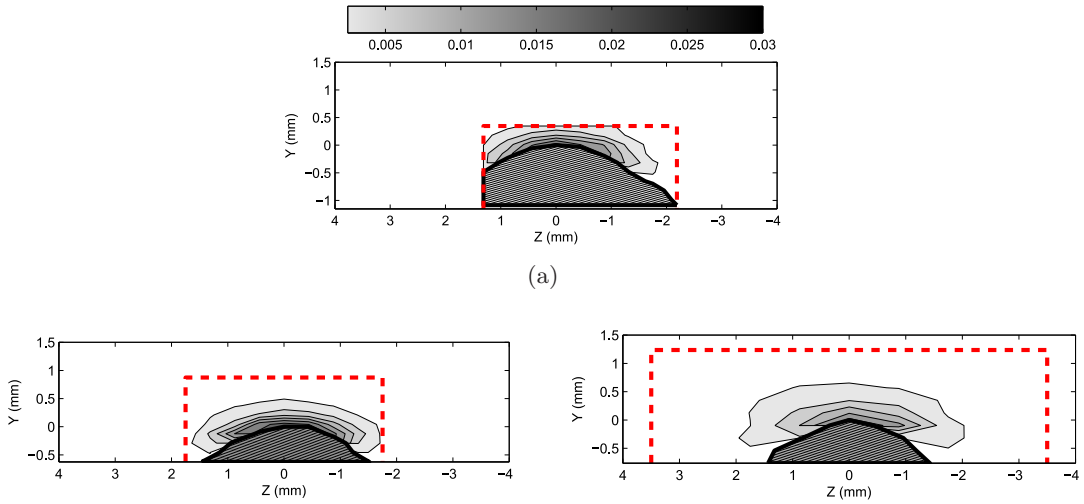


FIGURE 6.34 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées par WAXD en dynamique dans le cas des mélanges chargés, pour une même élongation maximale $\lambda = 1,61$ de sollicitation. (a) : NR30, $G = 5230$ J/m^2. (b) : NR50, $G = 7290$ J/m^2. (c) : NR70, $G = 10230$ J/m^2.

taille de la zone cristallisée dans le cas du mélange non chargé, comparé à ses homologues chargés au noir de carbone. Ces résultats corroborent ceux de Trabelsi *et al.* (2002) (cf. Figure 2.8b) qui mesurent en statique une taille de zone cristallisée en pointe de fissure d'un caoutchouc naturel non chargé (environ 0,2 mm dans la direction de l'axe de propagation) bien moins importante que les tailles de zones rapportées par Lee et Donovan (1987) dans des matrices chargées (de l'ordre de 1 à 2 mm dans la direction de l'axe de propagation). Rappelons que compte tenu des différences de protocoles expérimentaux, la comparaison aux résultats de Trabelsi *et al.* (2002) et de Lee et Donovan (1987) peut difficilement être plus approfondie.

Remarque : on notera sur les cartographies de la Figure 6.37 les tailles importantes des zones de mesure, qui résultent elles mêmes de zones cristallisées de grandes tailles, ce qui diminue considérablement la résolution spatiale de la cartographie, compte tenu d'un nombre de points de mesure constant (90 points). Par ailleurs, la cartographie 6.37a notamment, relative au mélange non chargé, présente une taille de zone de mesure bien plus large que la taille effective de la zone cristallisée. Ceci met en exergue l'une des principales difficultés de la méthode expérimentale développée dans cette étude, à savoir pressentir efficacement a priori la taille de la zone à mesurer en pointe de fissure avant de définir les dimensions de la cartographie des points de mesure.

Les constatations qualitatives précédentes sont par ailleurs confirmées quantitativement par le calcul de V_{detect} et V_{crist}, tracés en fonction de λ pour les quatre matériaux sur la Figure 6.38. On observe une augmentation de ces deux paramètres, qui nous le rappelons caractérisent la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure, avec le taux de noir de carbone incorporé à la matrice pour une même élongation globale λ. De surcroît, les valeurs mesurées sont également plus importantes dans les conditions de mesures statiques par rapport aux mesures dynamiques, comme nous l'avions déjà mentionné plus en amont

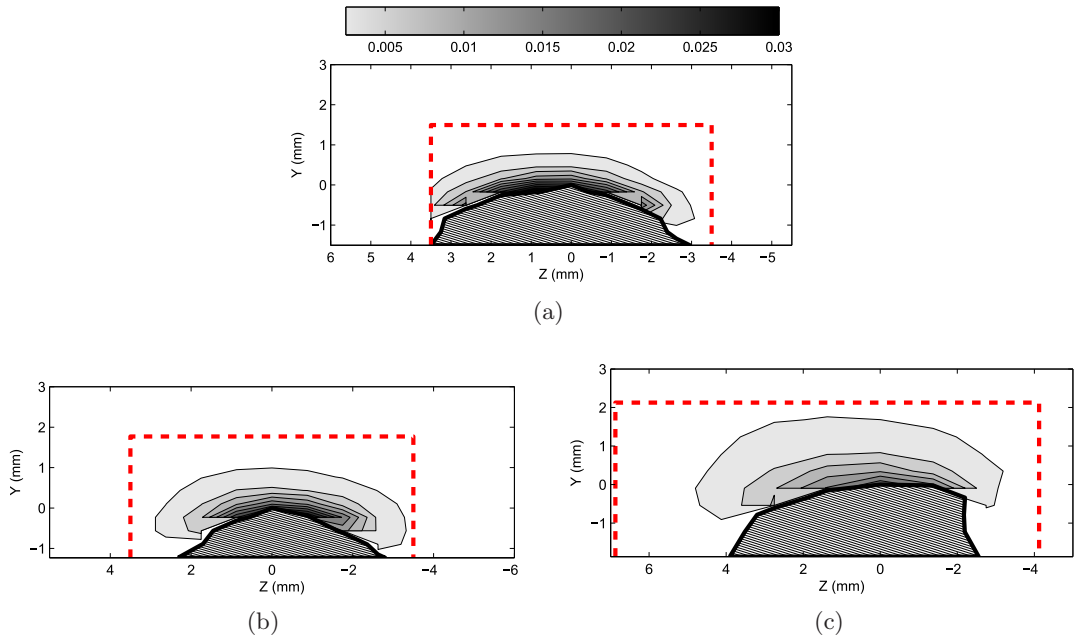


FIGURE 6.35 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées par WAXD en dynamique dans le cas des mélanges chargés, pour une même élongation maximale $\lambda = 1,92$ de sollicitation. (a) : NR30, $G = 10200$ J/m^2. (b) : NR50, $G = 14140$ J/m^2. (c) : NR70, $G = 20392$ J/m^2.

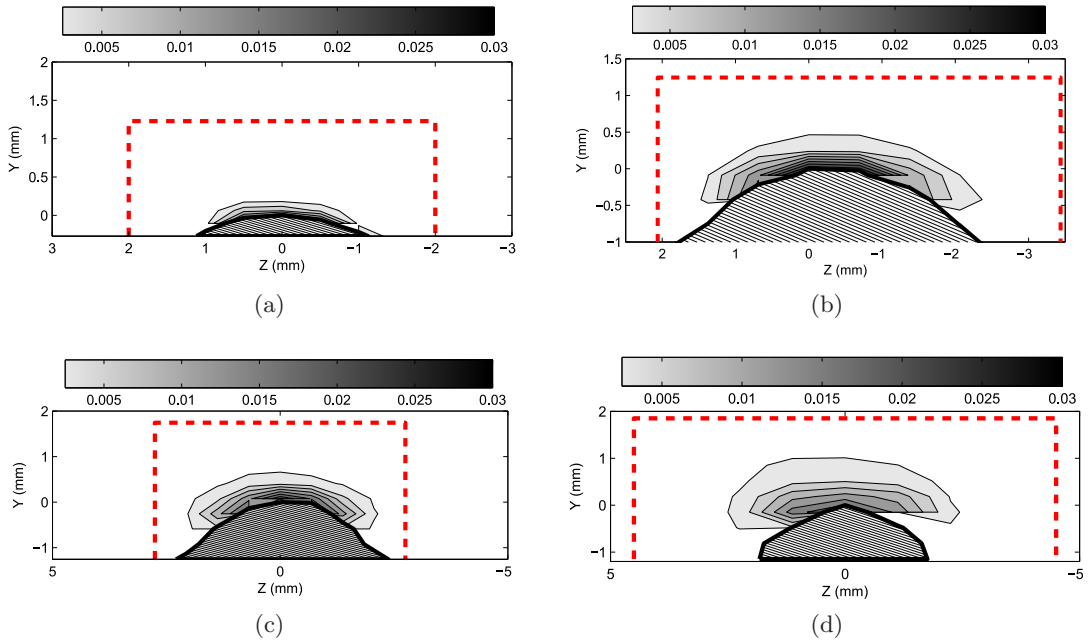


FIGURE 6.36 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées par WAXD en statique dans le cas des mélanges naturels, pour une même élongation maximale $\lambda = 1,61$ de sollicitation. (a) NR0 : $G = 3200$ J/m^2. (b) : NR30, $G = 5230$ J/m^2. (b) : NR50, $G = 7290$ J/m^2. (d) : NR70, $G = 10230$ J/m^2. On notera que les échelles des axes varient pour les différentes cartographies.

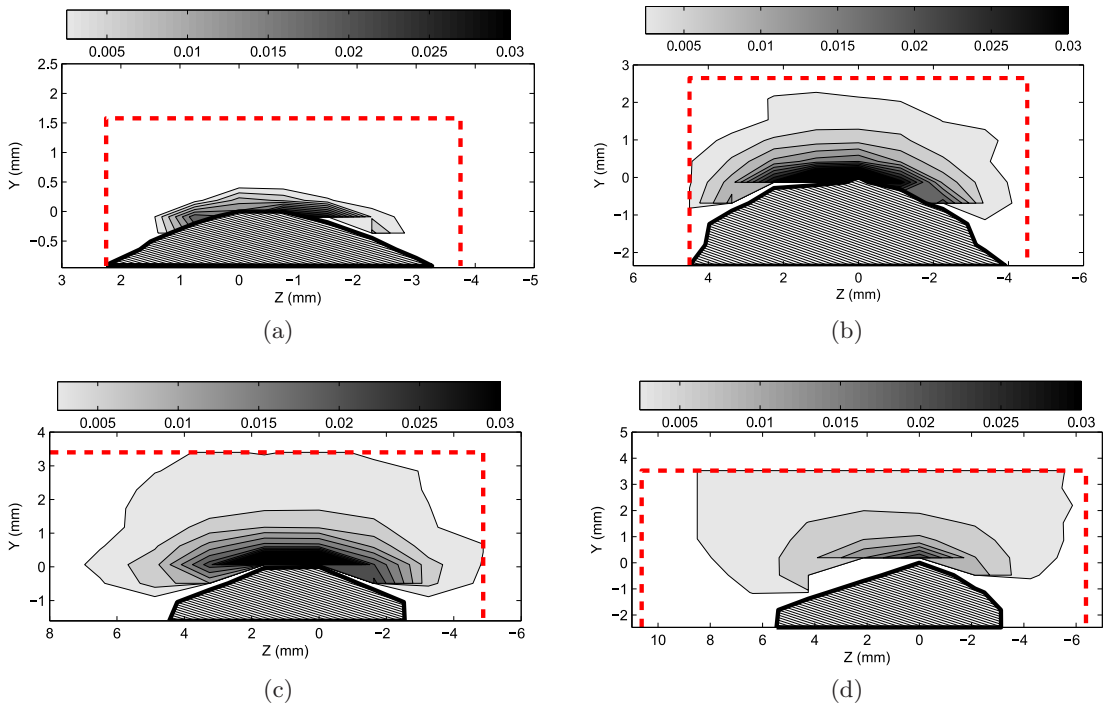


FIGURE 6.37 – Cartographies lissées des valeurs de χ mesurées par WAXD en dynamique dans le cas des mélanges chargés, pour une même élongation maximale $\lambda = 1,92$ de sollicitation. a) NR0 : $G = 6270$ J/m^2. (b) : NR30, $G = 10200$ J/m^2. (b) : NR50, $G = 14140$ J/m^2. (d) : NR70, $G = 20392$ J/m^2. On notera que les échelles des axes varient pour les différentes cartographies.

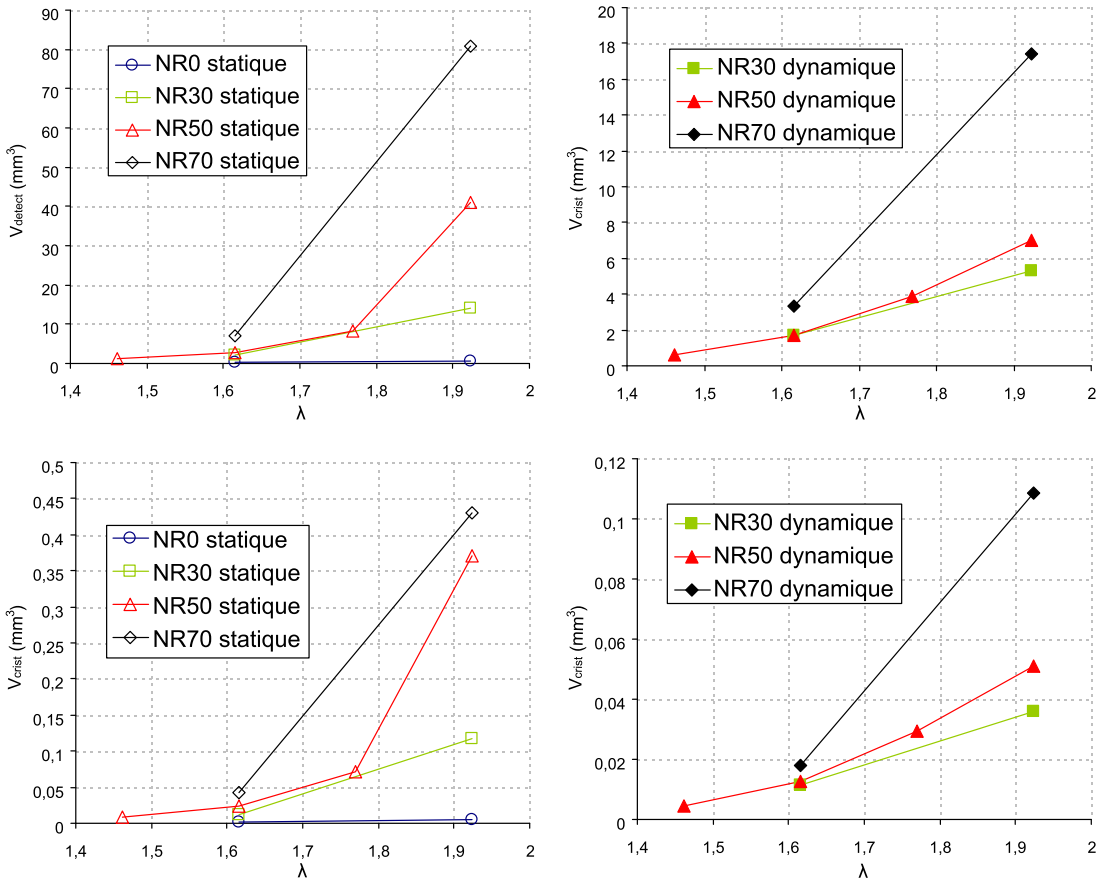


FIGURE 6.38 – Evolution des paramètres V_{detect} et V_{crist}, pour les différents mélanges de NR chargés au noir de carbone, en fonction l'élongation globale maximale λ appliquée lors de la sollicitation statique ou dynamique.

dans ce chapitre.

En considérant la démarche déjà adoptée lors de la discussion sur les mesures de corrélation d'images (cf. partie 6.1), il est également intéressant ici de reporter les valeurs des paramètres V_{detect} et V_{crist} en fonction de λ_{loc}, correspondant à l'élongation globale λ corrigée par la formule de Nielsen 4.1, comme présenté sur les graphes de la Figure 6.39. Les interprétations qui en découlent s'avèrent alors sensiblement différentes, puisqu'il semble dans ce cas apparaître une « courbe maîtresse » permettant de réunir les valeurs de V_{detect} et V_{crist} mesurées pour des caoutchoucs naturels présentant différents taux de noirs de carbone. *A priori*, nous sommes alors légitimement amenés à interpréter ces résultats, par un paramètre λ_{loc} qui « piloterait » la taille de la zone cristallisée et la quantité de matière cristallisée en pointe de fissure dans le cas de nos mélanges de NR, et ce quel que soit le taux de noir de carbone incorporé à la matrice de caoutchouc.

De la même manière, nous choisissons également de reporter l'ensemble de ces valeurs expérimentales en fonction du paramètre énergétique G, utilisé précédemment dans ce mémoire pour reporter les mesures de vitesses de propagation de fissure en fatigue. Il semblerait ainsi que l'on observe également sur la Figure 6.40 une « courbe maîtresse » en termes de taux de restitution d'énergie G, et ce pour les mesures statiques et dynamiques.

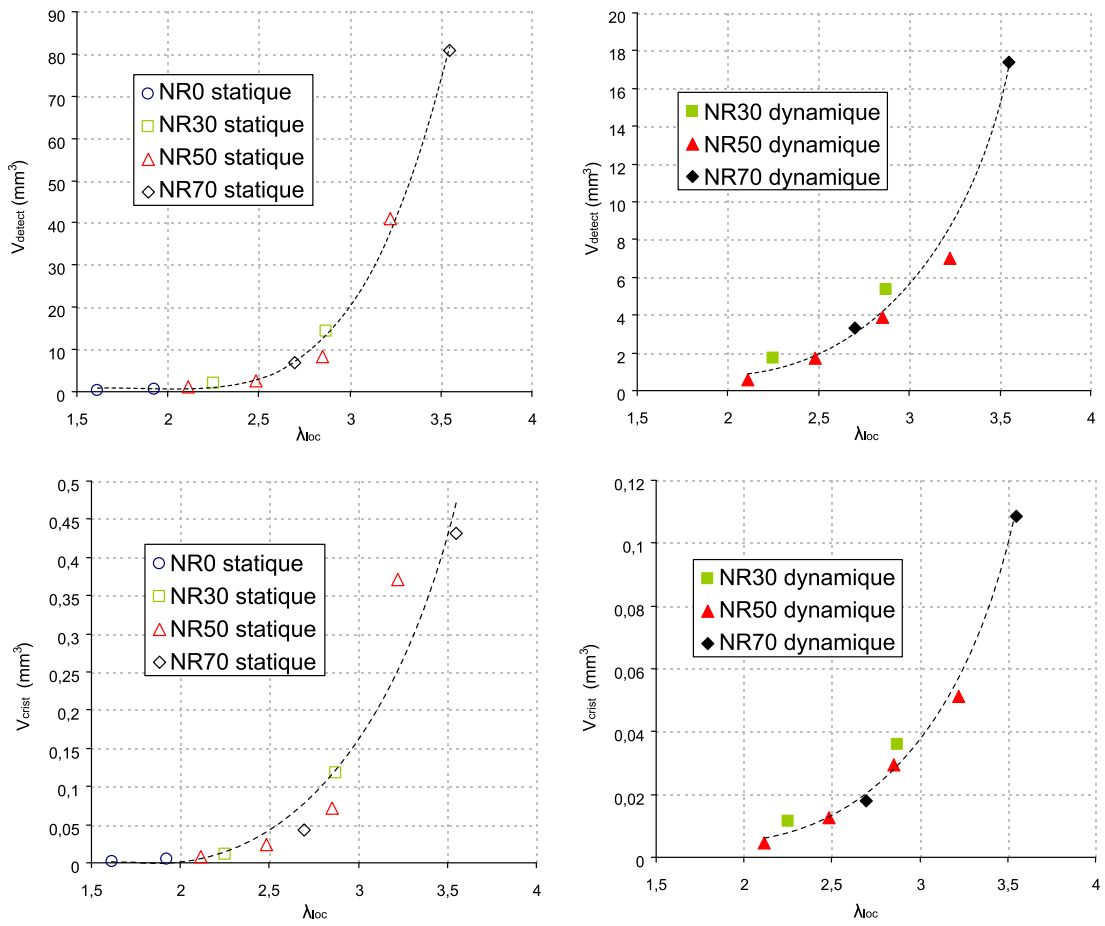


FIGURE 6.39 – Evolution des paramètres V_{detect} et V_{crist}, pour les différents mélanges NR chargés au noir de carbone, en fonction l'élongation appliquée corrigée par la formule de Nielsen λ_{loc}. Les courbes en traits pointillés représentent des fonctions ajustées sur les valeurs expérimentales, et servent seulement à donner une tendance d'évolution des données.

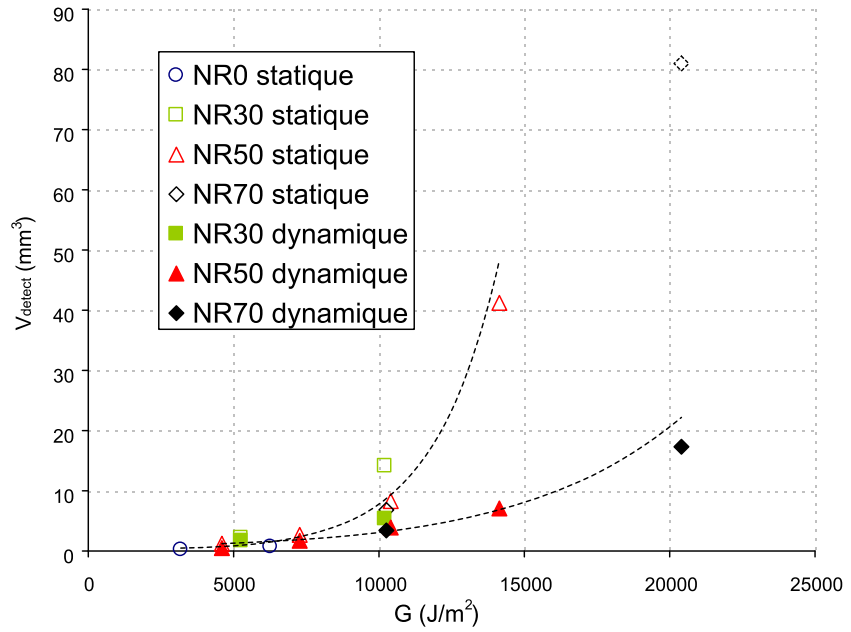
Nous devons néanmoins ici tempérer nos propos en soulignant le faible nombre de points de mesure à partir duquel se détache cette tendance. Dans leur article, Lee et Donovan (1987) ont également la même démarche expérimentale, en traçant l'évolution de la largeur r_X de la zone cristallisée dans l'axe de propagation de la fissure en fonction de J, l'équivalent du paramètre G de la présente étude. Pour faciliter la discussion, nous choisissons de reporter ce graphe sur la Figure 6.41. L'interprétation qu'ils font de ces données expérimentales est quelque peu différente puisqu'ils affirment que le taux de charge aurait tendance à augmenter la taille de la zone cristallisée, pour un même taux de restitution d'énergie de sollicitation J. Toutefois, en gardant en tête les incertitudes expérimentales inévitables, tant sur la mesure de la taille de la zone cristallisée que sur la mesure du G de sollicitation, les différents points expérimentaux reportés sur la Figure 6.41 pourraient tout à fait mener à une interprétation similaire à celle que nous formulons ici, à savoir que la taille de zone cristallisée en pointe de fissure de fatigue dépendrait uniquement du G de sollicitation, quel que soit le taux de noir de carbone incorporé à la matrice d'un caoutchouc naturel. La comparaison avec le graphe de la Figure 6.41b tirée de la même étude, reportant l'évolution de r_X avec l'élongation λ et montrant des écarts bien plus conséquents entre les différentes matrices chargées, aurait d'ailleurs tendance à alimenter cette hypothèse. Notons enfin que les travaux de Lee et Donovan (1987) s'intéressent à une seule dimension (r_X) de la zone cristallisée, et non au volume entier comme c'est le cas dans notre étude, ce qui encore une fois pourrait expliquer les divergences de leurs résultats expérimentaux avec ceux de nos travaux. On peut alors se demander au vu des précédents résultats (« courbes maîtresses » en G et λ_{loc}) si il existe une relation entre le taux de restitution d'énergie G et l'extension locale λ_{loc}. De notre point de vue, il semble en fait que, de par son calcul expérimental (faisant intervenir l'énergie de déformation W et donc la contrainte nominale σ_n, cf. chapitre 3), la valeur de G prenne en compte l'extension locale vue par le matériau, mais de façon implicite par l'intermédiaire de la contrainte nominale σ_n.

Les graphes de la Figure 6.40 confirment par ailleurs la forte dépendance de la taille de la zone cristallisée aux conditions de sollicitations (statiques ou dynamiques). Comme nous l'avions déjà évoqué précédemment, la différence entre les deux types de mesure est d'autant plus importante que les valeurs de G sont élevées.

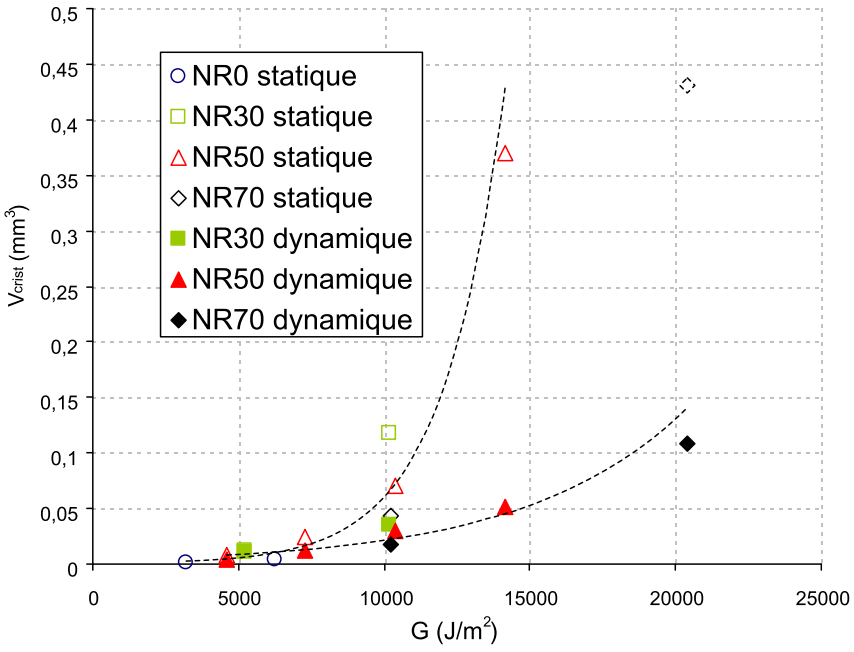
Remarque : il faut noter que la cartographie rapportée sur la Figure 6.35c, relative au mélange NR70, est tronquée du fait d'une taille de zone de mesure trop petite. Nous choisissons tout de même de reporter les points de mesure de V_{detect} et V_{crist} correspondants sur les différents graphes, mais ces points sont alors sous-estimés (ce que l'on remarque notamment sur la Figure 6.40).

6.3 Confrontation des résultats et discussion générale

En premier lieu, il est intéressant de confronter les résultats des Figures 6.16c et 6.39 qui présentent les paramètres V_{def} et V_{detect} (mesurés dans des conditions statiques) en fonction de l'extension imposée à l'éprouvette et corrigée par la formule de Nielsen λ_{loc}. Le fait qu'une « courbe maîtresse » rassemble sur ces deux graphes les différentes mesures issues de matériaux chargés à différents taux de noir de carbone, a tendance à alimenter l'hypothèse d'un phénomène de cristallisation en pointe de fissure piloté par la déformation locale de la matière (ce qui tend d'ailleurs à légitimer son nom de « Strain-Induced Crystallization »). Cette constatation rejoint l'interprétation déja effectuée dans le chapitre 4,

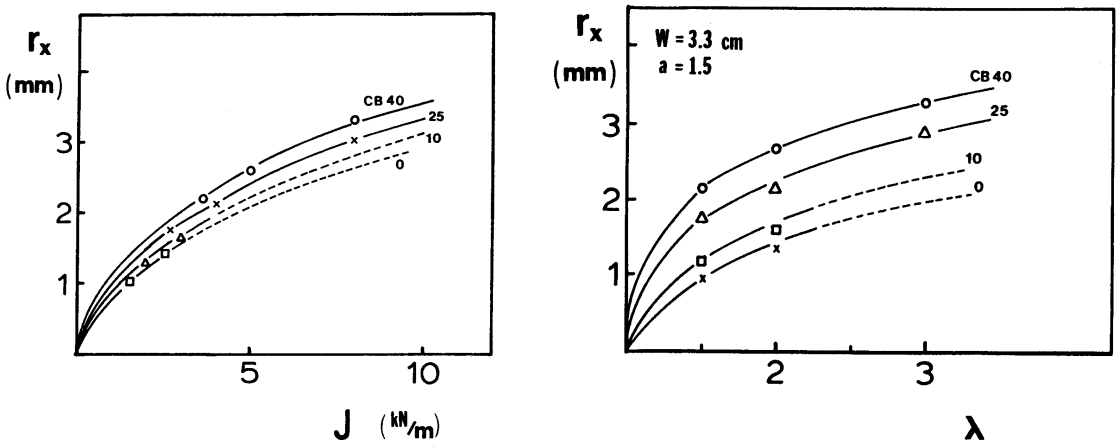


(a)



(b)

FIGURE 6.40 – Evolution des paramètres V_{detect} (a) et V_{crist} (b), pour les différents mélanges NR chargés au noir de carbone, en fonction du taux de restitution d'énergie maximal G appliqué lors de la sollicitation. Les points relatifs aux mesures statiques sont reportés en fonction des valeurs de taux de restitution d'énergie G mesurées aux élongations globales maximales λ correspondantes en dynamique. Les courbes en traits pointillés représentent des fonctions ajustées sur les valeurs expérimentales, et servent seulement à donner une tendance d'évolution des données. Le point sous-estimé relatif au mélange NR70 en losange pointillé n'est pas pris en compte lors de l'ajustement.



(a) (b)

FIGURE 6.41 – Evolution du paramètre r_X, dimension de la zone cristallisée dans l'axe de la fissure, pour différents mélanges NR chargés au noir de carbone, en fonction (a) du taux de restitution d'énergie maximal J, et (b) de l'élongation globale maximale λ, d'après les résultats de Lee et Donovan (1987).

sur les mesures de cristallinité effectuées pendant les essais quasistatiques uniaxiaux.

De manière à approfondir cette discussion, la démarche adoptée dans ce mémoire pour mettre en parallèle les mesures de déformations en pointe de fissure par corrélation d'images avec les données obtenues par WAXD au synchrotron se base sur l'hypothèse sous-jacente d'une relation directe entre l'élongation λ_1 vue par le matériau et l'index de cristallinité χ, telle que $\chi = f(\lambda_1)$. Cette relation n'est cependant pas bijective, et il est nécessaire d'introduire deux fonctions f_c (pour « charge ») et f_d (pour « décharge ») relatives à la charge et à la décharge de l'éprouvette (cf. Figure 6.42), telles que :

$$\begin{cases} \chi = f_c(\lambda_1) & \text{pour la phase de charge} \\ \chi = f_d(\lambda_1) & \text{pour la phase de décharge} \end{cases} \tag{6.15}$$

Il est alors ensuite possible de confronter les valeurs de λ_1 obtenues par corrélation d'images aux valeurs de λ_1 issues des relations 6.15 précédentes, et donc indirectement des mesures de diffraction aux grands angles. C'est ce qui est effectué, le long de la direction de propagation de la fissure, sur les graphes de la Figure 6.43 pour les matériaux NR30, NR50 et NR70. Il est important de noter que les cartographies d'index prises en compte pour les mesures de λ_1 sont celles réalisées en statique, puisque les déformations mesurées par CIN sont également obtenues en statique. D'un point de vue général, il apparaît que les valeurs d'élongation λ_1 obtenues indirectement par l'intermédiaire de χ, sont supérieures aux déformations mesurées par corrélation d'image, et ce pour $\lambda_1 = f_c^{-1}(\chi)$ comme pour $\lambda_1 = f_d^{-1}(\chi)$. Les valeurs issues de la relation f_d à la décharge se rapprochent cependant beaucoup plus nettement des élongations mesurées par CIN.

Remarque : les mesures de diffraction X relatives au mélange non chargé NR0 ne sont pas confrontées ici aux mesures obtenues par CIN, compte tenu de la très mauvaise résolution spatiale des cartographies WAXD, due à la faible taille de la zone cristallisée en pointe de fissure dans le cas de ce matériau (cf. Figure 6.37a).

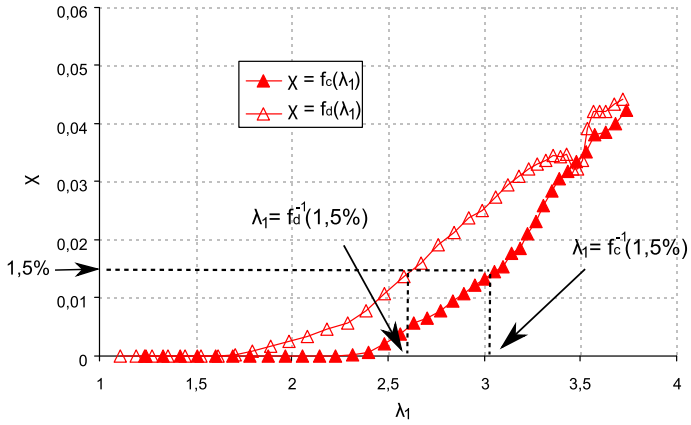
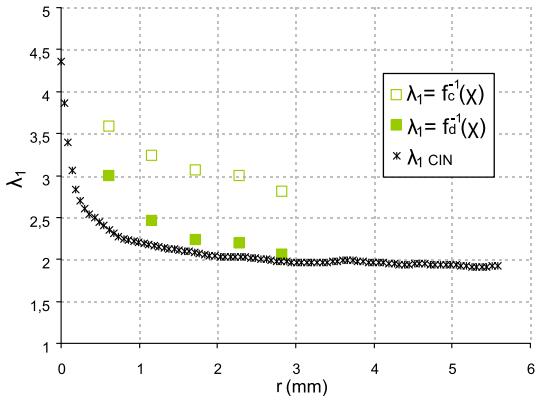
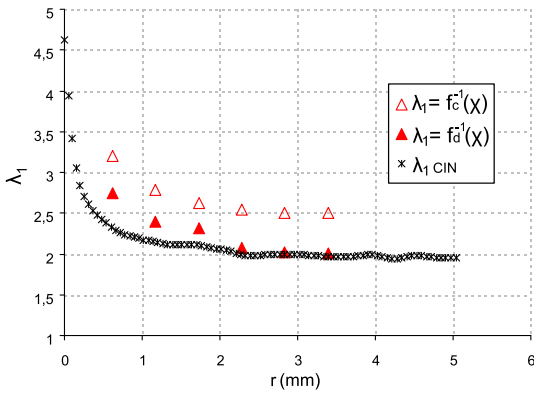


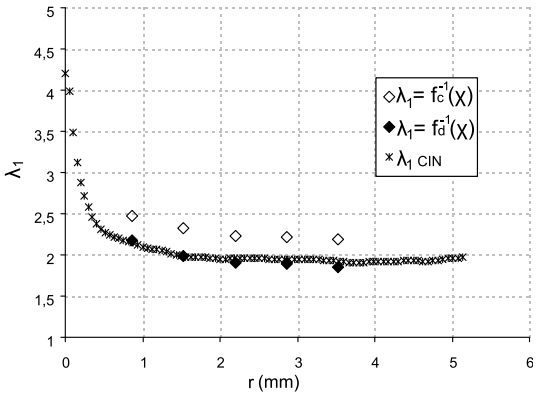
FIGURE 6.42 – Définition de la relation entre λ_1 et χ. A titre d'exemple, la valeur χ=1,5% peut être associée à deux valeurs différentes de λ_1, relatives à la phase de charge et la phase de décharge de l'éprouvette.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 6.43 – Evolution de l'élongation locale en pointe de fissure, mesurée directement par CIN ($\lambda_{1,CIN}$) ou indirectement via l'index de cristallinité χ, à une élongation statique globale $\lambda = 1,92$, dans le cas des matériaux naturels chargés : (a) NR30 ($G = 10200$ J/m^2 en dynamique), (b) NR50 ($G = 14140$ J/m^2 en dynamique) et (c) NR70 ($G = 20392$ J/m^2 en dynamique).

Mélange	NR0	NR30	NR50	NR70
$\lambda_{c(0,25\%)}$	4,1	2,9	2,4	2
$\lambda_{d(0,25\%)}$	2,7	2,2	2	1,8

TABLE 6.3 – $\lambda_{c(0,25\%)}$ et $\lambda_{d(0,25\%)}$ dans le cas des différents mélanges sollicités à température ambiante.

Une approche plus globale consiste maintenant à comparer le paramètre V_{detect} mesuré en pointe de fissure pour chacun des matériaux, au paramètre V_{def} obtenu par corrélation d'images. Rappelons que V_{detect} correspond au volume de matière ou l'index χ mesuré est supérieur à 0,25%, il est alors nécessaire, pour le comparer à V_{def}, de déterminer les paramètres $\lambda_{1,lim}$ correspondants tel que $\lambda_{1,lim,c} = f_c^{-1}(\chi = 0,25\%)$ et $\lambda_{1,lim,d} = f_d^{-1}(\chi = 0,25\%)$. Nous choisissons de noter ces valeurs $\lambda_{c(0,25\%)}$ pour la charge et $\lambda_{d(0,25\%)}$ pour la décharge. Ces dernières sont mentionnées dans le Tableau 6.3. Le volume V_{detect} que nous choisissons de comparer ici à V_{def} sera, comme mentionné précédemment, celui obtenu en statique, dans des conditions qui se rapprochent de l'équilibre thermodynamique.

Le paramètre $V_{detect}(\chi \geq 0,25\%)$ obtenu en statique est alors comparé au paramètre $V_{def}(\lambda_{1,lim} = \lambda_{c(0,25\%)})$ correspondant, pour l'ensemble des matériaux, en fonction du taux de restitution d'énergie G, sur la Figure 6.44. De la même manière, $V_{detect}(\chi \geq 0,25\%)$ et $V_{def}(\lambda_{1,lim} = \lambda_{d(0,25\%)})$ sont confrontés sur la Figure 6.45. Les valeurs de G tracées en abscisse sur ces graphes sont les valeurs obtenues en dynamique pour une élongation globale maximale correspondante à l'élongation globale imposée ici en statique. Ce paramètre utilisé en abscisse a en effet pour intérêt, comme nous l'avons vu précédemment, de regrouper sur une « courbe maîtresse » les mesures relatives aux différents matériaux naturels. Nous aurions pu également reporter en abscisse l'extension corrigée λ_{loc} sans que cela se répercute sur la discussion qui va suivre. Sur ces graphes, les courbes en traits pointillés représentent ces « courbes maîtresses », elle sont ajustées sur les données expérimentales à partir d'une relation exponentielle et ont pour seul objectif de donner au lecteur une tendance de variation qualitative.

A l'observation de ces deux figures, les constatations suivantes émergent rapidement. La zone déformée au delà de $\lambda_{1,lim} = \lambda_{C(0,25\%)}$ apparaît tout d'abord nettement plus petite que la zone de matière où l'index χ est mesuré à plus de 0,25%, comme en témoignent les données du graphe de la Figure 6.44. La différence étant d'ailleurs accentuée pour les valeurs de G les plus élevées. *A contrario*, en mesurant le paramètre V_{def} tel que $\lambda_{1,lim} = \lambda_{d(0,25\%)}$, autrement dit en se basant sur la courbe de décharge du cycle, les données WAXD et CIN se rapprochent cette fois très nettement. D'une manière générale donc, ces résultats corroborent les constatations avancées précédemment après comparaison des mesures effectuées sur l'axe de propagation de la fissure (cf. Figure 6.43).

En consultant certaines données de la littérature, nous pouvions en fait nous attendre à un tel résultat. En effet, Marchal (2006) et Albouy *et al.* (2012) notamment identifient dans leurs études, la phase de décharge comme la phase la plus proche d'un état d'équilibre du matériau. Pour illustrer concrètement ces propos, nous choisissons de présenter sur la Figure 6.46 les résultats expérimentaux obtenus lors de la thèse de doctorat de Marchal (2006). On y voit se confondre presque parfaitement la contrainte nominale (cf.

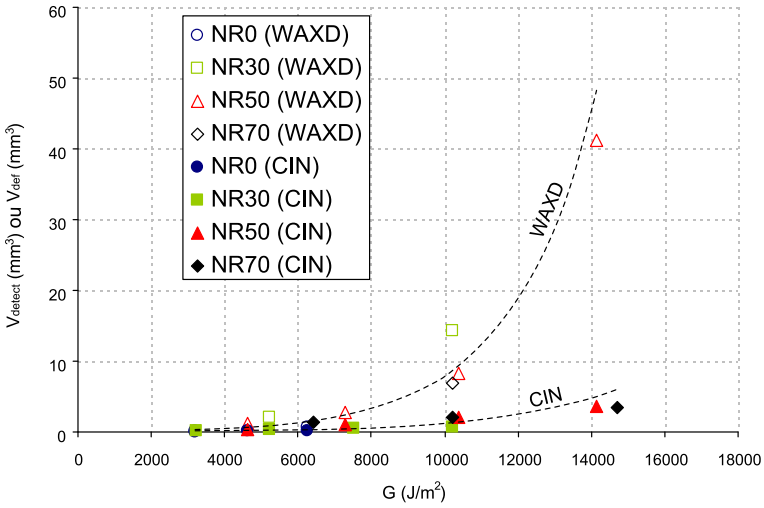


FIGURE 6.44 – Evolution des paramètres V_{detect} et $V_{def}(\lambda_{1,lim} = \lambda_{c(0,25\%)})$ mesurés en statique en pointe de fissure en fonction du taux de restitution d'énergie G pour les différents matériaux. Les courbes en traits pointillés représentent les ajustements sur les données expérimentales à partir d'une relation exponentielle.

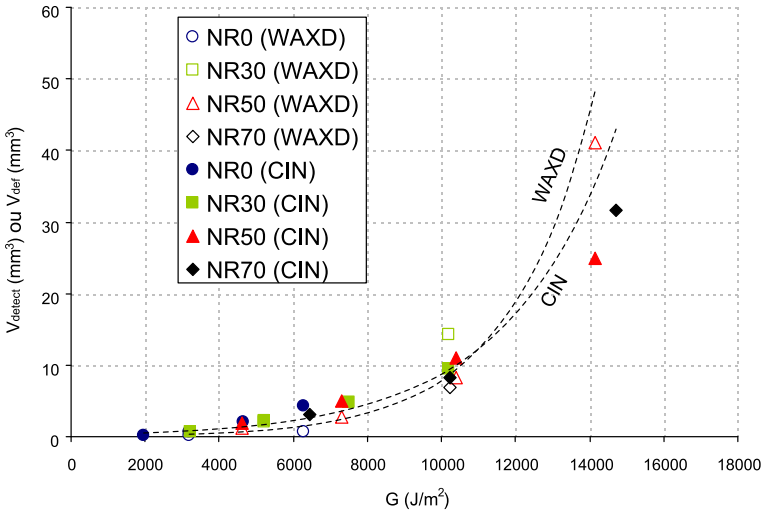
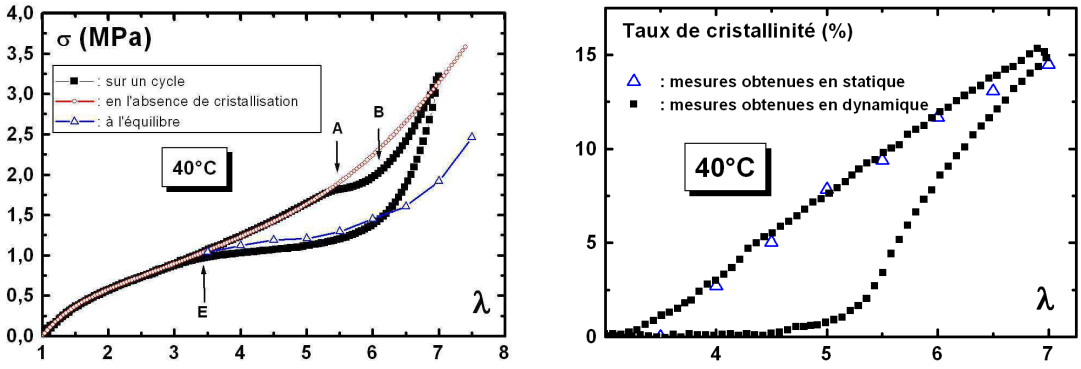


FIGURE 6.45 – Evolution des paramètres V_{detect} et $V_{def}(\lambda_{1,lim} = \lambda_{d(0,25\%)})$ mesurés en statique en pointe de fissure en fonction du taux de restitution d'énergie G pour les différents matériaux. Les courbes en traits pointillés représentent les ajustements sur les données expérimentales à partir d'une relation exponentielle.



(a) (b)

FIGURE 6.46 – Evolution de la contrainte nominale (a) et du taux de cristallinité (b) obtenus lors d'un cycle de charge-décharge effectué à une vitesse de 2 mm/min (mesures « dynamiques »), et lors d'un essai à extension statique (mesures « statiques »). D'après Marchal (2006).

Figure 6.46a) et le taux de cristallinité (cf. Figure 6.46b) mesurés lors de la phase de décharge d'un cycle mécanique effectué sur un caoutchouc naturel non chargé à la vitesse de 2 mm/min, avec ces mêmes paramètres mesurés par ailleurs dans des conditions statiques (triangles creux). Ces points de mesure sont obtenus après extension de l'éprouvette à une certaine valeur de λ, chauffage de cette dernière pour éliminer la cristallinité, puis refroidissement à la température souhaitée de manière à obtenir la cristallinité du matériau à l'équilibre. Ces résultats permettent à l'auteur de conclure notamment que la phase de décharge correspond à un état d'équilibre. Dans notre étude, les cartographies WAXD comparées aux données de corrélation d'images numériques, sont obtenues après une extension statique de l'éprouvette durant vingt minutes. Nous pouvons donc raisonnablement estimer le matériau comme étant dans un état proche de l'équilibre lors de la prise de mesures. Il n'est donc pas étonnant au vu des données de la littérature d'obtenir une bonne corrélation avec les mesures de χ obtenues lors de la décharge du cycle « quasistatique ».

Remarque : un essai de corrélation d'images supplémentaire nous a par ailleurs permis de confirmer que les champs de déformation en pointe de fissure ne changent pas lors des vingts minutes à extension constante.

Conclusion

Les différentes mesures expérimentales rapportées dans ce sixième chapitre ont ainsi permis de caractériser précisément à la fois les champs de déformation ainsi que la zone cristallisée, présents en pointe d'une fissure de fatigue dans un caoutchouc naturel. L'association des techniques expérimentales de corrélation d'images et de diffraction des rayons X aux grands angles a mis en exergue une étroite correspondance entre ces champs de déformation locaux et la zone cristallisée, ce qui témoigne par ailleurs de la complémentarité des deux techniques expérimentales. D'une manière générale, la taille de la zone cristallisée a pu être quantifiée en fonction de divers paramètres, comme la nature de l'élastomère, la teneur en noir de carbone ou les conditions de sollicitation.

Chapitre 7

Discussion générale - Influence de la cristallisation sous tension sur la résistance à la fissuration en fatigue

Dans cet ultime chapitre, nous revenons sur les résultats expérimentaux mentionnés tout au long de la deuxième partie du présent mémoire, afin de discuter d'une manière générale, de l'influence que peut avoir le phénomène de cristallisation sous tension en pointe de fissure, sur la résistance à la propagation en fatigue. Pour ce faire, nous nous basons essentiellement sur les résultats de mesure des vitesses de propagation dc/dn, que nous confrontons aux mesures WAXD réalisées au synchrotron qui permettent de caractériser la zone cristallisée en pointe de fissure, pour valider ou non l'hypothèse de nombreuses études de la littérature qui font de cette zone cristallisée la cause principale de la très bonne résistance à la fissuration du caoutchouc naturel.

Sommaire

7.1 Résultats expérimentaux confirmant l'hypothèse 196
7.1.1 Influence de la matrice élastomère 196
7.1.2 Influence de conditions de sollicitation non relaxantes 197
7.2 Résultats expérimentaux infirmant l'hypothèse 198
7.2.1 Influence de la fréquence d'essai 198
7.2.2 Influence de la température 199
7.3 Résultats expérimentaux à discuter vis à vis de l'hypothèse . . 201
7.4 Discussion générale 202

Le chapitre 5, s'intéressant aux faciès des fissures de fatigue observés au MEB dans les différents mélanges de l'étude, nous a conduit à la conclusion que le phénomène de cristallisation sous tension ne joue pas un rôle majeur quant aux mécanismes de propagation observés en fond de fissure. Nous ne nous baserons donc que très peu sur les clichés MEB rapportés dans ce mémoire pour discuter de l'influence de la SIC sur la résistance à la propagation de fissures de fatigue. En revanche, les mesures de diffraction réalisées à plus petite échelle, et présentées dans le chapitre 6, permettent de caractériser ce phénomène (gradients de cristallinité) au voisinage de la pointe de fissure. En mettant en parallèle ces résultats avec les mesures de vitesse de propagation dc/dn, il est alors possible d'argumenter la validité de l'hypothèse suivante, bien présente dans les esprits des différents auteurs s'intéressant à la propagation de fissures dans le caoutchouc naturel (Mars et Fatemi, 2003, 2004) :

HYPOTHESE

La zone cristallisée en pointe de fissure d'un caoutchouc naturel est la cause principale de la bonne résistance à la fissuration en fatigue, de par son effet renforçant et/ou de la dissipation d'énergie qu'elle engendre

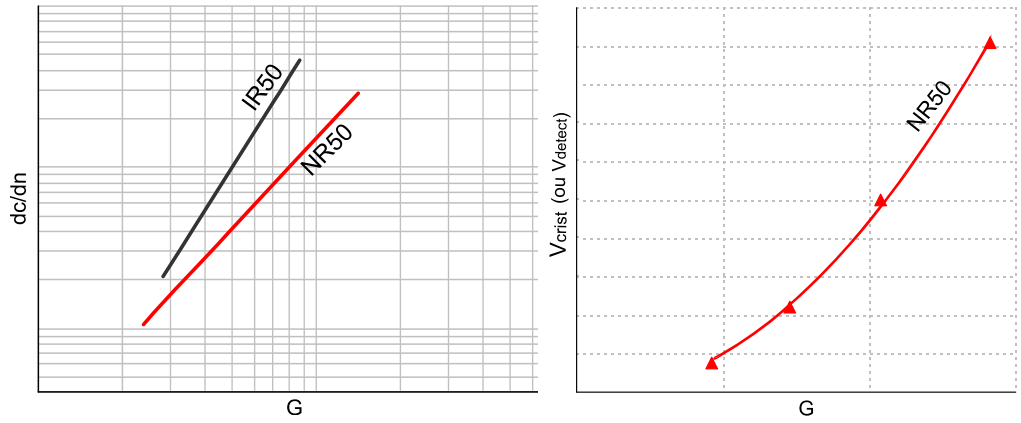
Les différents résultats expérimentaux sont alors discutés dans la suite, en dissociant ceux qui semblent confirmer cette hypothèse, de ceux qui ont à l'inverse tendance à l'infirmer. Pour favoriser une discussion qualitative, les figures présentées dans ce chapitre sont simplifiées par rapport à celles des chapitres précédents (elles feront cependant toujours référence à ces dernières dans leur légende).

7.1 Résultats expérimentaux confirmant l'hypothèse

7.1.1 Influence de la matrice élastomère

La Figure 7.1a, présentant schématiquement le comportement en fissuration des mélanges IR50 et NR50 (dc/dn en fonction de G), est confrontée à l'évolution avec G des paramètres V_{crist} et V_{detect}, qui caractérisent la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure (cf. chapitre 6), dans le cas d'une éprouvette de mélange NR50 (cf. Figure 7.1b). L'augmentation constatée de ces deux paramètres avec G peut alors être intuitivement rapprochée de la divergence des droites de la Figure 7.1a pour les plus fortes valeurs de G, dans la mesure où nous rappelons que le phénomène de SIC est fortement inhibé dans le cas de l'IR50 par rapport à la matrice naturelle. En d'autres termes, plus la valeur du taux de restitution d'énergie G est importante, plus la zone cristallisée en pointe de fissure est étendue, ce qui tendrait à expliquer que la vitesse de propagation mesurée dans une éprouvette de NR50 soit moindre par rapport à la vitesse mesurée dans une éprouvette de mélange IR50 à même valeur de G (où l'on suppose que la zone cristallisée est moins importante). On notera que seule une mesure uniaxiale de la SIC a été effectuée dans le cas du mélange synthétique, pour en déduire que le phénomène était fortement inhibé, et qu'aucune mesure WAXD en pointe de fissure ne peut appuyer cette constatation.

D'autre part, les observations des faciès en fond de fissure au microscope électronique peuvent également appuyer cette interprétation. Il est en effet constaté dans le chapitre 5 que l'endommagement par le faisceau d'électrons incidents est beaucoup plus important dans le cas du mélange synthétique ainsi que dans le cas du mélange naturel sollicité à 100°C, par comparaison au NR50 sollicité à température ambiante où l'influence du faisceau apparaît négligeable. Le phénomène de cristallisation sous tension, beaucoup moins



(a) (b)

FIGURE 7.1 – Comportement schématique des mélanges NR50 et IR50 en termes de vitesses de propagation de fissure de fatigue (a), et évolution schématique des paramètres V_{crist} et V_{detect} avec le taux de restitution d'énergie G (b). Figures de référence : 4.20 et 6.28.

prononcé en pointe de fissure dans le cas de l'IR50 et dans le cas du NR50 à 100°C, pourrait alors a priori expliquer ce renforcement constaté vis-à-vis du faisceau incident dans le cas du mélange NR50 sollicité à température ambiante.

7.1.2 Influence de conditions de sollicitation non relaxantes

Les mesures rapportées dans ce manuscrit dans le cas d'essais de propagation de fissure de fatigue dans des conditions de sollicitation non relaxantes (R>0) appuient également l'hypothèse de départ. Ainsi, la Figure 7.2 schématise l'évolution de dc/dn en fonction de G pour le mélange NR50 (traits pointillés) dans le cas de trois rapports de chargement différents ($R = 0$, $R = 0,25$ et $R = 0,5$). On constate une diminution de vitesse de propagation à même valeur de G_{max} (que l'on rappelle égale à la valeur maximale de G atteinte pendant le cycle de fatigue) lors de l'augmentation du rapport de chargement. Cette diminution est d'ailleurs bien plus marquée pour R=0,5 (plusieurs décades) que pour R=0,25 (rapport 2-3). Les valeurs mesurées correspondantes de V_{crist} et V_{detect} pour $R = 0,5$ et $R = 0,66$ sont alors présentées en parallèle sur le graphe de droite de la Figure 7.2. Il apparaît d'autre part qu'une augmentation du rapport R a tendance à augmenter la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure. Ainsi, la taille de la zone cristallisée peut également dans ce cas être considérée comme bénéfique en ce qui concerne les propriétés de résistance à la fissuration. La relation entre V_{detect} (ou V_{crist}), représentatif de la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure, et dc/dn n'est cependant pas proportionnelle compte tenu de la différence de plusieurs décades sur les valeurs de dc/dn entre $R = 0$ et $R = 0,5$ comparée au rapport $\sim 1,5$ constaté entre les valeurs de V_{crist} pour ces mêmes valeurs de R. Ceci peut être expliqué notamment par le fait que la cristallisation persiste en bas des cycles (mais sur une zone moins étendue qu'en haut des cycles) pour des rapports de chargement $R > 0$, ce qui n'est pas le cas pour des chargements totalement relaxants (cf. Figure 6.31). L'effet renforçant supposé de cette dernière serait donc présent tout au long du cycle de fatigue dans ce cas, entraînant une vitesse de propagation considérablement réduite.

Une autre remarque intéressante résulte de l'observation du comportement en fissura-

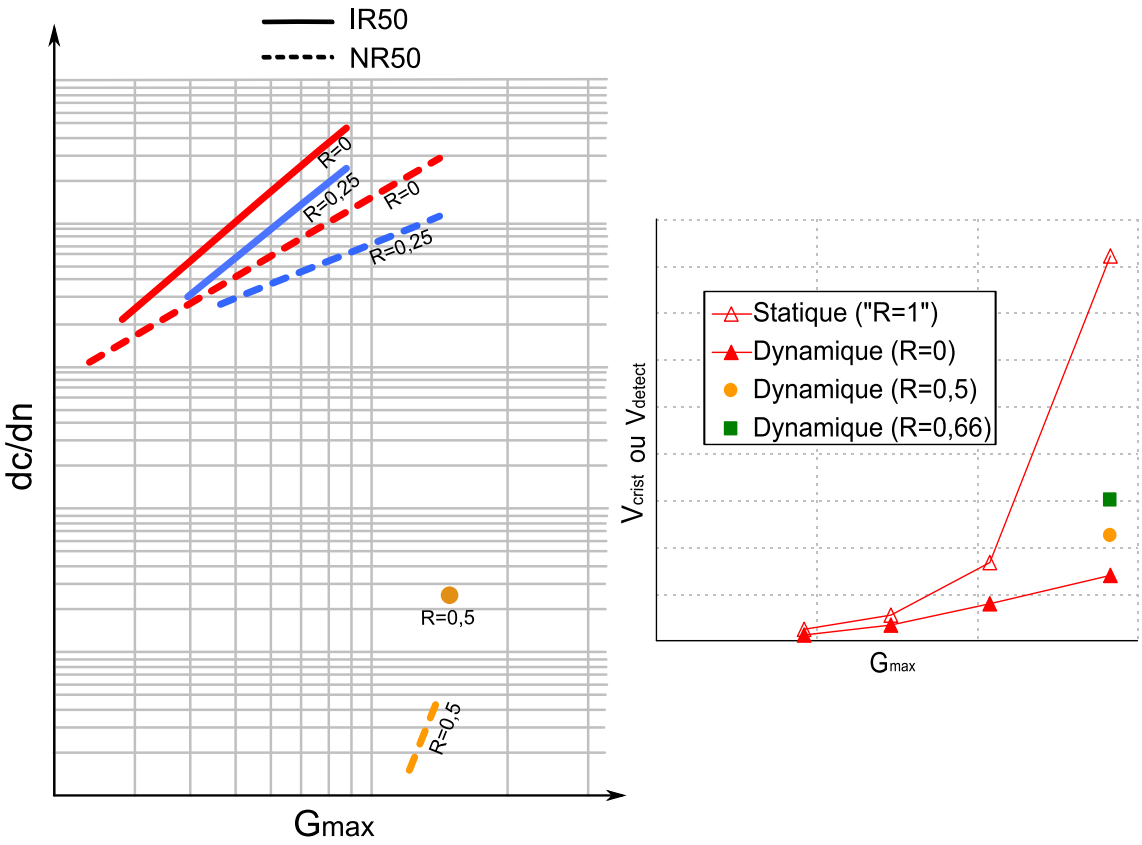


FIGURE 7.2 – Comportement schématique des mélanges NR50 et IR50 en termes de vitesses de propagation de fissure de fatigue pour différents rapports de chargement R (à gauche), et évolution schématique des paramètres V_{crist} et V_{detect} (mesurés en haut des cycles) avec le taux de restitution d'énergie G pour différents rapports de chargement R dans le cas du mélange NR50 (à droite). Figures de référence : 4.21 et 6.33.

tion dans le cas du mélange IR50, rapporté également sur la Figure 7.2 (traits continus). La vitesse de propagation est également très sensiblement diminuée pour $R = 0,5$ mais d'une façon moindre que pour la matrice naturelle. En supposant encore une fois une zone cristallisée moins étendue à même valeur de G que dans le cas du mélange NR50, ces mesures vont également dans le sens de l'hypothèse d'une zone cristallisée qui ralentirait notablement la propagation de fissure en fatigue.

7.2 Résultats expérimentaux infirmant l'hypothèse

7.2.1 Influence de la fréquence d'essai

Le chapitre 4 a notamment mis en évidence l'importance du protocole expérimental sur les mesures de vitesses de propagation, et en particulier l'influence de la fréquence de l'essai de fatigue. La Figure 7.3 reporte schématiquement les vitesses dc/dn mesurées dans le cas du mélange NR50 en fonction de G, pour deux fréquences de sollicitation différentes (2 Hz et 8 Hz) et dans le cas d'un essai à vitesse de déformation imposée à 10 s^{-1} (correspondant à des fréquences de sollicitation d'environ 5,5 Hz à 11 Hz). Comme nous l'avions déjà constaté précédemment, une augmentation de la fréquence (ou de la vitesse de déformation) diminue la valeur de dc/dn, particulièrement pour les plus faibles valeurs

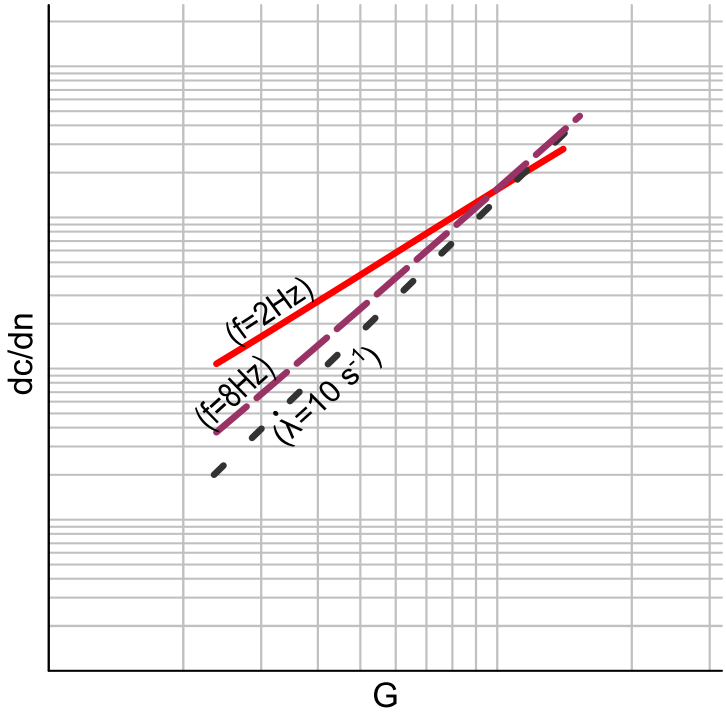


FIGURE 7.3 – Comportement schématique du mélange NR50 en termes de vitesses de propagation de fissure de fatigue pour différentes fréquences et vitesses de sollicitation. Figure de référence : 4.17.

de la plage de G étudiée.

Ainsi, en considérant la discussion proposée dans le chapitre 6 précédent sur l'influence de la fréquence de sollicitation vis-à-vis du phénomène de cristallisation sous tension, il est très probable que la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure dans le cas des essais effectués à 8 Hz et 10 s^{-1} soit inférieure à celle que l'on mesurerait à 2 Hz. Cependant, compte tenu des contraintes expérimentales nous imposant d'enregistrer les clichés WAXD à faible fréquence (0,1 Hz, cf. chapitre 3), aucune mesure expérimentale ne peut alors confirmer directement cette hypothèse. Si l'on considère néanmoins cette dernière comme valide, les résultats expérimentaux rapportant une vitesse de propagation de fissure plus faible dans le cas d'une fréquence plus élevée vont à l'encontre de l'hypothèse initiale qui fait de la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure le principal paramètre pilotant la résistance à la propagation de fissure.

7.2.2 Influence de la température

La Figure 7.3 rappelle d'une manière simplifiée le comportement en fissuration des différents mélanges chargés à température ambiante et à 100°C. On rappelle également qu'aucune mesure de vitesse de propagation n'a été effectuée sur la matrice non chargée NR0 compte tenu de la valeur critique très faible de G dans ces conditions de température pour ce matériau. D'une manière générale, les constatations évoquées dans le chapitre 4 à l'observation de ces résultats concluent à une faible influence de la température sur le comportement en propagation des matrices naturelles (hormis sur les valeurs de $G_{critique}$), et à une influence plus notable dans le cas de la matrice synthétique chargée IR50.

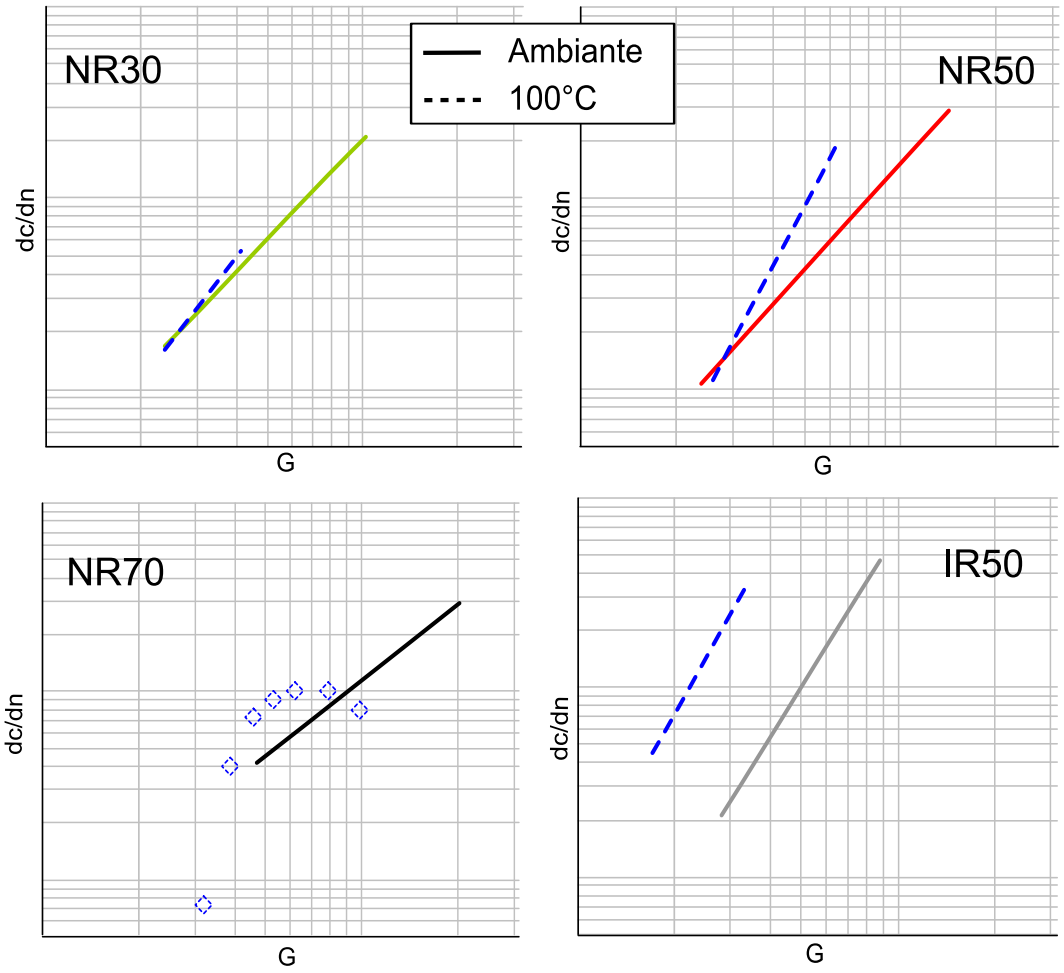
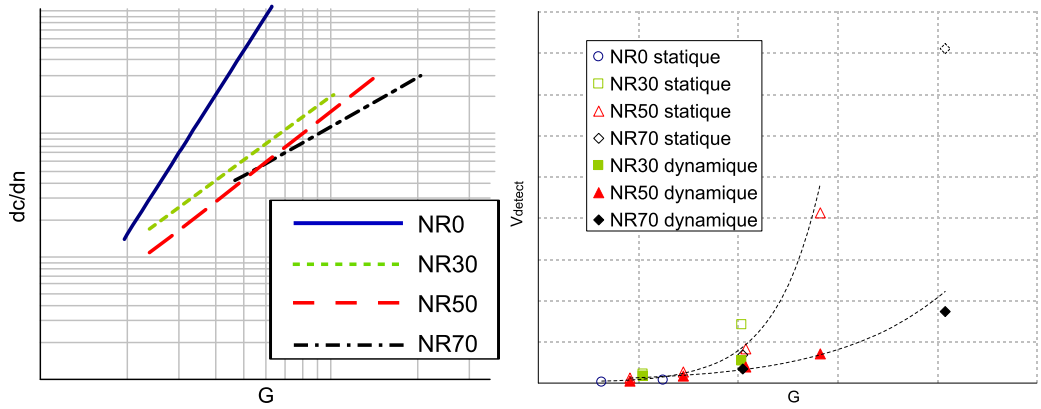


FIGURE 7.4 – Comportement schématique des mélanges NR30, NR50, NR70 et IR50 en termes de vitesse de propagation de fissure de fatigue à température ambiante et à 100°C. Les points de mesures sont seulement reportés dans le cas du mélange NR70 à 100°C car leur évolution ne semble pas suivre une loi puissance de type $dc/dn = CG^{\beta}$. Figure de référence : 4.22.

De la même manière que précédemment, on peut s'interroger quant à l'influence de la température sur la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure. Comme dans le cas de l'étude de l'impact de la fréquence de sollicitation, nous ne pouvons nous baser ici directement sur des mesures expérimentales (aucun dispositif de chauffage n'a en effet été adapté pour permettre l'acquisition des clichés WAXD à chaud). Toutefois, les données de la littérature (Trabelsi, 2002; Trabelsi *et al.*, 2003a; Albouy *et al.*, 2005, entre autres) permettent d'estimer raisonnablement que, si le phénomène de SIC peut persister en pointe de fissure à la température de 100°C (comme le mesure Trabelsi *et al.* (2003b) pour une extension $\lambda = 4$ dans un caoutchouc naturel chargé à 50 pce de noir de carbone), la taille de la zone cristallisée est significativement réduite par rapport à un essai effectué à température ambiante. La faible influence constatée de la température sur les résultats de vitesses de propagation mesurées dans le cas des matrices naturelles va donc une nouvelle fois à l'encontre de l'hypothèse discutée dans ce chapitre.

Aussi, la chute importante de dc/dn avec la température dans le cas de la matrice



(a) (b)

FIGURE 7.5 – Comportement schématique des mélanges naturels en termes de vitesses de propagation de fissure de fatigue (a), et évolution du paramètre V_{detect} avec le taux de restitution d'énergie G (b). Figures de référence : 4.19 et 6.40.

synthétique IR50 peut être reliée à la chute importante des propriétés à rupture avec ce même paramètre température lors d'un essai de traction uniaxiale, constatée dans le chapitre 4 (cf. Figure 4.6e). *A contrario*, le caoutchouc naturel NR50 ne présente pas quant à lui une chute aussi significative de ses propriétés à rupture (cf. Figure 4.6c).

7.3 Résultats expérimentaux à discuter vis à vis de l'hypothèse

La discussion concernant les résultats expérimentaux s'intéressant à l'influence du taux de noir de carbone est en revanche plus délicate. La Figure 7.5 confronte les mesures de vitesse de propagation pour les quatre caoutchoucs naturels de l'étude d'une part, et l'évolution du paramètre V_{detect} en fonction de G d'autre part. Elle rappelle notamment l'existence d'une « courbe maîtresse » permettant de rassembler les différents matériaux contenant divers taux de noir de carbone, et ceci en conditions de sollicitation dynamique comme statique (cf. Figure 7.5). Si l'on considère cette relation entre V_{detect} et G (relation qui semble également exister entre V_{crist} et G comme nous l'avons vu dans le chapitre 6), la taille de la zone cristallisée ne semble pas *a priori* pouvoir expliquer les différences de vitesse de propagation mesurées entre les quatre matériaux (cf. Figure 7.5a), et notamment l'écart important existant à même valeur de G entre la matrice non chargée et les trois matrices chargées. Ceci est alors cohérent avec le fait que ces différences en termes de dc/dn (entre matrices chargées et non chargées) soient également observées dans le cas de caoutchoucs qui ne cristallisent pas sous tension (Medalia, 1978; Papadopoulos *et al.*, 2008).

Néanmoins, une autre interprétation n'est pas à exclure. Les mesures du paramètre V_{detect} dans le cas du mélange NR0, compte tenu des faibles tailles de zones cristallisées comparées aux tailles importantes des zones de mesure (cf. chapitre 6), pourraient en effet ne pas suivre la « courbe maîtresse » comme évoqué précédemment mais se situer en deçà, ce qui différencierait la matrice non chargée des autres matrices chargées quant au phénomène de SIC en pointe de fissure. Le paramètre G ne piloterait plus dans ce cas la taille de la zone cristallisée, et les valeurs plus faibles de V_{detect} pourraient alors expliquer

l'augmentation de dc/dn par rapport aux matrices chargées (les comportements en fissuration des trois mélanges chargés pouvant être dans ce cas considérés comme similaires en prenant en compte la dispersion des résultats expérimentaux lors des mesures de dc/dn).

7.4 Discussion générale

Il apparaît finalement que les différents résultats expérimentaux de ce travail de doctorat, résumés pour certains dans cet ultime chapitre de discussion, mènent à la plus grande prudence quant à l'omnipotence, supposée dans la littérature, de la zone cristallisée en pointe de fissure sur la résistance à la propagation en fatigue. Si certains résultats tendent en effet à confirmer l'hypothèse d'une forte influence bénéfique du phénomène de cristallisation sous tension en pointe de fissure (influence du type d'élastomère, influence de conditions de sollicitation non relaxantes), d'autres en revanche laissent à penser que son impact n'est peut-être pas si notable (comme l'influence de la fréquence de l'essai de fatigue ou l'effet modéré de la température sur les mesures de vitesses de propagation).

Une autre approche, qui ne doit pas ici faire office d'absolue vérité mais doit plutôt être vue comme une ouverture finale de ce travail de thèse, consiste à considérer le bon comportement du caoutchouc naturel vis-à-vis de la résistance à la propagation de fissure de fatigue comme résultant, avant même l'apparition du phénomène de SIC, de la mobilité importante des chaînes de polymère dans ce matériau et donc de la forte orientation de ces dernières dans la direction de traction, notamment en pointe de fissure. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, ce phénomène serait entre autres dû à la configuration *cis*-1,4 quasi-exclusive des monomères. La littérature témoigne d'ailleurs largement de l'orientation de la phase amorphe du matériau avant même l'apparition du phénomène de cristallisation (Toki *et al.*, 2003; Tosaka *et al.*, 2004; Albouy *et al.*, 2012, pour n'en citer que quelques uns). Cette forte anisotropie de la matière en pointe de fissure pourrait alors suffire pour augmenter la résistance du caoutchouc naturel par rapport aux autres élastomères, et ainsi expliquer les faibles influences constatées de la fréquence de sollicitation et de la température (en supposant que ces paramètres n'influent pas ou peu sur l'orientation de la matière en pointe de fissure).

Selon ce dernier point de vue, la zone cristallisée, qui est une conséquence de cette orientation importante des chaînes, viendrait le cas échéant renforcer davantage encore la résistance à la propagation de fissure, de par les phénomènes de durcissement et de dissipation d'énergie, déjà évoqués dans ce mémoire et dans la littérature. Finalement, la très bonne résistance à la fissuration constatée dans le caoutchouc proviendrait d'un effet complémentaire de la structure fortement anisotrope en pointe de fissure (orientation des chaînes) et du phénomène de cristallisation sous tension qui en résulte, lorsque les conditions de vitesses de sollicitation et de température permettent son apparition. Les données de la littérature permettent d'ailleurs d'appuyer ce point de vue, notamment lorsqu'il s'agit de comparer le caoutchouc naturel à son homologue synthétique IR, dont les chaînes de polymère ne contiennent « que » 98% de monomères en configuration *cis*-1,4 au maximum (Trabelsi *et al.*, 2004). Ceci expliquerait un phénomène de cristallisation sous tension moins important (Toki *et al.*, 2003, 2004b; Tosaka *et al.*, 2004, 2006, 2012; Trabelsi *et al.*, 2004) et moins rapide à même extension (Tosaka *et al.* (2006); Huneau (2011) et « supporting information » de Bruning *et al.* (2012)) dans le cas de ce matériau par rapport au caoutchouc naturel. Dans la mesure où l'orientation de la phase amorphe est relativement similaire pour l'IR et le NR à même extension (Toki *et al.*, 2003; Tosaka

et al., 2004), la différence de dc/dn mesurée entre ces deux matériaux proviendrait essentiellement du phénomène de SIC en pointe de fissure. Rappelons toutefois que le matériau synthétique utilisé dans cette étude présente un taux de configuration *cis*-1,4 bien inférieur (environ 89%) aux 98% habituellement mentionnés pour les polyisoprènes de la littérature, et que les interprétations que nous faisons à partir de ces résultats bibliographiques peuvent être différentes dans le cas de notre étude. Ce faible taux de configuration *cis*-1,4 doit en effet engendrer une baisse de l'orientation des macromolécules et par conséquent de la SIC.

Enfin une dernière approche peut être envisagée, qui remettrait en avant le phénomène de SIC comme cause principale de l'amélioration des propriétés de fissuration du caoutchouc naturel. Elle consiste à ne plus prendre en compte l'intégralité de la zone cristallisée en pointe de fissure, mais plutôt la SIC au plus proche voisinage de cette dernière. Il est en effet probable qu'à la fréquence de 8 Hz (cf. Figure 7.3) le phénomène de cristallisation soit encore présent en toute pointe de fissure, du fait des grandes extensions. De la même manière, il peut encore subsister au proche voisinage de la pointe de fissure à la température de 100°C (cf. Figure 7.4), comme le mesure Trabelsi *et al.* (2003b). La présence du phénomène de SIC juste en aval de la pointe de fissure pourrait alors suffire à améliorer considérablement la résistance à la fissuration.

Conclusion

La confrontation directe des différents résultats expérimentaux obtenus à différentes échelles met donc en relief l'influence sans doute prépondérante du phénomène de cristallisation sur la résistance à la propagation de fissure. Toutefois, de notre point de vue, il semble fort probable que la structure moléculaire très particulière du caoutchouc naturel, qui est d'ailleurs à l'origine de la SIC, joue également en amont puis en parallèle un rôle important sur la résistance à la fissuration. Il faudrait ainsi voir une complémentarité de ces deux phénomènes (forte anisotropie et SIC) en pointe de fissure pour expliquer le bon comportement du caoutchouc naturel par rapport aux matrices synthétiques. Cette hypothèse n'est cependant pas formellement démontrée dans cette étude.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de doctorat s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la *propagation des fissures de fatigue* au sein de pièces de caoutchouc naturel, matériau qui a la propriété de cristalliser sous chargement mécanique. Ce phénomène de *cristallisation sous tension* a été et continue d'être largement étudié par de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, mais dans la plupart des cas sous sollicitations uniaxiales au sein d'éprouvettes non fissurées. L'originalité de ce travail résidait donc dans l'investigation de sollicitations de fatigue appliquées à des éprouvettes contenant initialement une fissure. L'objectif sous-jacent était de comprendre les mécanismes à l'origine de la grande résistance à la propagation de fissure du caoutchouc naturel chargé et non chargé, et en particulier de déterminer l'importance du phénomène singulier de cristallisation sous tension qui survient en pointe de fissure sur le comportement en fissuration. La démarche adoptée consiste à étudier par une *approche multi-échelle* la propagation de la fissure lors d'un essai de fatigue en s'intéressant tout particulièrement à la zone se trouvant au voisinage proche de la pointe de fissure. Nous avons ainsi développé deux méthodes expérimentales originales à deux échelles différentes (mésoscopique et microscopique), dont les résultats sont finalement confrontés aux mesures de vitesse de propagation de fissure de fatigue plus macroscopiques. Ces deux méthodes expérimentales *in-situ* sont les suivantes :

- Une technique d'observation des mécanismes de propagation de fissures de fatigue en fond de fissure au microscope électronique à balayage, où le développement d'un système de chauffage a notamment permis d'effectuer l'essai de fatigue à l'intérieur de la chambre du microscope à des températures pouvant aller jusqu'à 100°C. Ces observations sont effectuées à l'échelle mésoscopique.
- Un protocole expérimental permettant de solliciter en fatigue une éprouvette fissurée à l'intérieur d'une ligne de lumière synchrotron et d'effectuer ainsi des mesures de diffraction en temps réel sans arrêter l'essai de fatigue, pour *in fine* caractériser la zone cristallisée en pointe de fissure. Ces mesures sont ainsi obtenues à une échelle microscopique.

Par ailleurs, la technique de corrélation d'images numériques, bien que moins originale que les précédentes, a permis de discuter la distribution 2D de cristallinité obtenue par les essais WAXD en pointe de fissure.

A notre sens, outre le développement des méthodes expérimentales mentionnées précédemment, les contributions majeures qui ont été rapportées dans ce mémoire sont les suivantes :

- **Les mesures de vitesses de propagation de fissures de fatigue** dc/dn représentent une base de données importante qui permet d'appréhender le comportement en fissuration de mélanges de caoutchouc naturel chargés au noir de carbone ou non. Ces essais ont par ailleurs permis de mettre en lumière l'importance du protocole expérimental sur les mesures de vitesse obtenues.

- **Les observations des faciès de fond de fissure au microscope électronique à balayage**, qui vont très probablement à l'encontre de l'hypothèse évoquée précédemment dans la littérature qui faisait du faciès ligamenteux observé une conséquence du phénomène de cristallisation sous tension.
- **Les mesures de diffraction des rayons X en dynamique sans arrêter l'essai de fatigue** effectuées au synchrotron en pointe de fissure ont permis pour la première fois d'évaluer la taille de la zone cristallisée en fonction du déplacement imposé, du taux de noir de carbone et de conditions de chargement non relaxantes. L'association de ces mesures originales avec les mesures obtenues par la méthode de corrélation d'images soulignent par ailleurs l'étroite dépendance de la zone cristallisée au champ de déformation en pointe de fissure.

Finalement, l'ensemble de ces résultats expérimentaux multi-échelles ont permis de discuter de l'influence de la zone cristallisée sur les propriétés en fissuration. Il faut garder à l'esprit que ce mémoire ne donne pas un avis sans équivoque sur la question puisque les divers résultats expérimentaux laissent la place à différentes interprétations, qui ne sont pas avancées de manière catégorique mais bien dans un esprit de discussion. Toutefois, nous estimons qu'il est probable que la très bonne résistance à la propagation de fissure de fatigue du caoutchouc naturel trouve son origine non seulement dans la présence de la zone cristallisée en pointe de fissure, mais aussi dans sa structure macromoléculaire particulière (qui permet entre autres l'apparition de la cristallisation).

A l'issue des travaux effectués, plusieurs perspectives de recherche peuvent être envisagées. A court terme, il sera possible d'exploiter de manière plus approfondie les clichés de diffraction réalisés au synchrotron, en évaluant notamment la distribution de la taille et de l'orientation des cristallites en pointe de fissure, paramètres qui n'ont pas été étudiés faute de temps dans ces travaux. Par ailleurs, des travaux de simulation peuvent être envisagés pour être confrontés aux mesures de diffraction et de corrélation d'images en pointe de fissure. A titre d'exemple il est possible d'utiliser des modèles hyperélastiques simples (comme le modèle GNH évoqué dans ce manuscrit) sans directement modéliser la cristallisation sous tension mais en la prenant en compte indirectement par le raidissement du matériau. Enfin, il serait intéressant de réaliser des cartographies de mesures de diffraction sur des éprouvettes du mélange synthétique IR, qui n'ont pas été effectuées durant le projet au synchrotron.

A plus long terme, d'autres perspectives expérimentales peuvent être envisagées. Tout d'abord, on peut s'interroger sur un changement de procédure d'acquisition des clichés au microscope électronique qui permettrait de limiter, voire d'empêcher, la dégradation du faciès de fond de fissure par le faisceau d'électrons. Par ailleurs, il serait intéressant de pouvoir réaliser les clichés WAXD en pointe de fissure à plus haute température (100°C) pour mesurer directement l'influence de la température sur la taille de la zone cristallisée. Il faudrait ainsi prévoir d'adapter un système de chauffage à la machine de fatigue. De la même manière, il peut être envisagé d'augmenter la fréquence des essais de fatigue pendant l'acquisition des cartographies, en ayant toutefois en tête les exigences technologiques nécessaires (rapidité d'acquisition du détecteur, rapidité de mouvement du diffractomètre). Finalement, une plus grande résolution spatiale des cartographies (obtenue par un nombre de points de mesures et donc un nombre de cycles plus important) serait aussi intéressante. Il faudrait alors envisager un système de suivi de la pointe de fissure pendant l'acquisition des mesures car cette dernière se propagerait de façon plus conséquente.

Références bibliographiques

Bibliographie

Acken, M. F., Singer, W. E. et Davey, W. P. (1932). X-Ray study of rubber structure. *Industrial and Engineering Chemistry*, 24(1):54–57. *Cité page 28*

Albouy, P.-A., Guillier, G., Petermann, D., Vieyres, A., Sanseau, O. et Sotta, P. (2012). A stroboscopic X-ray apparatus for the study of the kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber. *Polymer*, 53(15):3313–3324. *5 citations pages 28, 82, 174, 191, et 202*

Albouy, P.-A., Marchal, J. et Rault, J. (2005). Chain orientation in natural rubber, Part I : the inverse yielding effect. *The European Physical Journal. E, Soft Matter*, 17(3):247–259. *7 citations pages 29, 82, 92, 98, 104, 140, et 200*

Amin, A., Lion, A. et Höfer, P. (2010). Effect of temperature history on the mechanical behaviour of a filler-reinforced NR/BR blend : literature review and critical experiments. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 90(5):347–369. *Cité page 106*

Amnuaypornsri, S., Sakdapipanich, J., Toki, S., Hsiao, B. S., Ichikawa, N. et Tanaka, Y. (2008). Strain-induced crystallization of natural rubber : effect of proteins and phospholipids. *Rubber Chemistry and Technology*, 81(5):753–766. *2 citations pages 10 et 17*

André, N., Cailletaud, G. et Piques, R. (1999). Haigh diagram for fatigue crack initiation prediction of natural rubber components. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 52(2):120–123. *Cité page 32*

Andreini, G., Straffi, P. et Cotugno, S. (2010). Comparison of sine versus pulse waveform effects on fatigue crack growth behavior of NR, SBR, and BR compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 83(4):391–403. *Cité page 113*

Andreini, G., Straffi, P., Cotugno, S., Gallone, G. et Polacco, G. (2013). Crack growth behavior of styrene-butadiene rubber, natural rubber, and polybutadiene rubber compounds : comparison of pure-shear versus strip tensile test. *Rubber Chemistry and Technology*, 86(1):132–145. *3 citations pages 38, 45, et 46*

Andrews, E. (1962). Spherulite morphology in thin films of rubber. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 270(1341):232–241. *Cité page 16*

Andriyana, A. (2006). *Définition d'une nouvelle grandeur prédictive pour la durée de vie en fatigue des matériaux élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. *Cité page 32*

Ban, L., Hess, W. et Papazian, L. (1974). New studies of carbon-rubber gel. *Rubber Chemistry and Technology*, 47(4):858–894. *Cité page 15*

Bekkedahl, N. et Wood, L. (1941). Crystallization of vulcanized rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 14(2):347–355. *Cité page 16*

Beurrot, S. (2007). *Micromécanismes de propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel (NR) et un caoutchouc synthétique (SBR).* Thèse de master, Ecole Centrale de Nantes. *Cité page 129*

Beurrot, S., Huneau, B. et Verron, E. (2010). In situ SEM study of fatigue crack growth mechanism in carbon black-filled natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 117:1260–1269. *7 citations pages 60, 61, 63, 124, 129, 135, et 140*

Beurrot, S., Huneau, B. et Verron, E. (2011). Strain-induced crystallization of natural rubber subjected to biaxial loading conditions as revealed by X-ray diffraction. *In* Jerrams, S. et Murphy, N., éditeurs : *Constitutive Models for Rubber VII*, pages 23–28, Dublin. Taylor & Francis. *2 citations pages 68 et 82*

Beurrot-Borgarino, S. (2012). *Cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en fatigue et sous sollicitation multiaxiale.* Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. *14 citations pages 63, 68, 69, 77, 78, 79, 80, 92, 124, 129, 140, 174, 179, et 223*

Beurrot-Borgarino, S., Huneau, B., Verron, E. et Rublon, P. (2013). Strain-induced crystallization of carbon black-filled natural rubber during fatigue measured by in situ synchrotron X-ray diffraction. *International Journal of Fatigue*, 47:1–7. *4 citations pages 40, 41, 82, et 181*

Beurrot-Borgarino, S., Huneau, B., Verron, E., Rublon, P., Thiaudière, D., Mocuta, C. et Zozulya, A. (2012). In-situ synchrotron X-ray diffraction study of strain induced crystallization of natural rubber during fatigue tests. *Plastics, Rubber and Composites*, 41(7):290–295. *2 citations pages 82 et 178*

Bouasse, H. et Carrière, Z. (1903). Courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. *Annales Faculté des Sciences de Toulouse*, 5(3):257–283. *Cité page 22*

Bruning, K., Schneider, K., Roth, S. V. et Heinrich, G. (2012). Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber studied by WAXD : dynamic and impact tensile experiments. *Macromolecules*, 45:7914–7919. *3 citations pages 40, 179, et 202*

Bueche, F. (1961). Molecular basics for the Mullins effect. *Rubber Chemistry and Technology*, 34(2):493–505. *3 citations pages 24, 92, et 94*

Bueche, F. (1962). Mullins effect and rubber-filler interaction. *Rubber Chemistry and Technology*, 35(2):259–273. *2 citations pages 22 et 23*

Bunn, C. (1942). Molecular structure and rubber-like elasticity. 1. The crystal structures of beta-gutta-percha, rubber and polycholoroprene. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 180(A980):40–66. *Cité page 17*

Cadwell, S., Merril, R., Sloman, C. et Yost, F. (1940). Dynamic fatigue life of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 13(2):304–315. *Cité page 32*

Candau, N., Chazeau, L., Chenal, J.-M., Gauthier, C., Ferreira, J., Munch, E. et Rochas, C. (2012). Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber. *Polymer*, 53(13):2540–2543. *4 citations pages 28, 82, 84, et 174*

Chagnon, G. (2003). *Modélisation de l'effet Mullins dans les élastomères.* Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. *Cité page 22*

Chenal, J.-M., Chazeau, L., Guy, L., Bomal, Y. et Gauthier, C. (2007a). Molecular weight between physical entanglements in natural rubber : A critical parameter during strain-induced crystallization. *Polymer*, 48(4):1042–1046. *3 citations pages 82, 94, et 98*

Chenal, J.-M., Gauthier, C., Chazeau, L., Guy, L. et Bomal, Y. (2007b). Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber. *Polymer*, 48(23):6893–6901. *4 citations pages 24, 25, 68, et 82*

Choi, I. S. et Roland, C. (1997). Strain-crystallization of guayule and hevea rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 70(2):202–210. *Cité page 25*

Compagnon, P. (1986). *Le caoutchouc naturel.* Maisonneuve & Larose. *Cité page 10*

de Crevoisier, J. (2012). *Analyse multi-échelles de la fatigue des élastomères : définition et identification de l'endommagement en pointe de fissure.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. *3 citations pages 148, 149, et 151*

de Crevoisier, J., Besnard, G., Merckel, Y., Zhang, H., Vion-Loisel, F., Caillard, J., Berghezan, D., Creton, C., Diani, J., Brieu, M., Hild, F. et Roux, S. (2012). Volume changes in a filled elastomer studied via digital image correlation. *Polymer Testing*, 31(5):663–670. *Cité page 148*

Demassieux, Q. (2012). *Fissuration en mode III dans les caoutchoucs. Limite d'endurance et propagation.* Thèse de master, Ecole Centrale de Nantes. *Cité page 104*

Diani, J., Fayolle, B. et Gilormini, P. (2009). A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, 45(3):601–612. *Cité page 22*

Donnet, J. (2003). Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composites Science and Technology*, 63:1085–1088. *Cité page 13*

Dumbleton, J. et Bowles, B. (1966). X-ray determination of crystallinity and orientation in poly(ethylene terephtalate). *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 4(6):951–958. *Cité page 82*

Dunning, D. et Pennells, P. (1967). Effect of strain on rate of crystallization of natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 40:1381–1393. *3 citations pages 26, 28, et 173*

Einstein, A. (1906). A new determination of molecular dimensions. *Annalen der Physik*, 19(289):289–306. *Cité page 21*

Flory, P. (1953). *Principles of Polymer Chemistry.* Cornell University Press. *3 citations pages 19, 25, et 98*

Gent, A., Lindley, P. et Thomas ; A.G. (1965). Cut growth and fatigue of rubbers. I. The relationship between cut growth and fatigue. *Rubber Chemistry and Technology*, 38(2):292–300. *2 citations pages 53 et 113*

Geubelle, P. H. et Knauss, W. G. (1994). Finite strains at the tip of a crack in a sheet of hyperelastic material : I . Homogeneous case. *Journal of Elasticity*, 35:61–98. *2 citations pages 154 et 156*

Griffith, A. (1921). The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 221:163–198. *2 citations pages 33 et 37*

Guinier, A. (1964). *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod. *Cité page 77*

Guth, E. (1945). Theory of filler reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*, 18(3):596–604. *Cité page 21*

Guth, E. et Gold, O. (1938). On the hydrodynamic theory of the viscosity of suspensions. *Physical Review*, 53:322. *3 citations pages 21, 24, et 94*

Hainsworth, S. (2007). An environmental scanning electron microscopy investigation of fatigue crack initiation and propagation in elastomers. *Polymer Testing*, 26:60–70. *2 citations pages 60 et 129*

Harbour, R., Fatemi, A. et Mars, W. V. (2007a). The effect of a dwell period on fatigue crack growth rates in filled SBR and NR. *Rubber Chemistry and Technology*, 80:838–853. *2 citations pages 45 et 53*

Harbour, R. J., Fatemi, A. et Mars, W. V. (2007b). Fatigue crack growth of filled rubber under constant and variable amplitude loading conditions. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 30(7):640–652. *4 citations pages 46, 48, 114, et 115*

Harwood, J., Mullins, L. et Payne, A. (1966). Stress softening in naturel rubber vulcanizates. Part II. Stress softening in pure gum and filler loaded rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 39(4):814–822. *Cité page 22*

Harwood, J. et Payne, A. (1966). Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part III. Carbon black filled vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 39(5):1544–1552. *Cité page 22*

Hild, F. et Roux, S. (2006). Digital image correlation : from displacement measurement to identification of elastic properties. *Strain*, 42(2):69–80. *Cité page 148*

Hild, F. et Roux, S. (2008). *A software for "finite-element" displacement field measurements by digital image correlation*. Internal report 254, LMT Cachan. *Cité page 148*

Holownia, B. (1974). Effect of carbon black on the elastic constant of elastomers. *Rubber Industry*, pages 157–160. *2 citations pages 21 et 98*

Huneau, B. (2011). Strain-induced crystallization of natural rubber : a review of X-ray diffraction investigations. *Rubber Chemistry and Technology*, 84(3):425–452. *4 citations pages 68, 174, 179, et 202*

Ikeda, Y., Kato, A., Shimanuki, J., Kohjiya, S., Tosaka, M. et Poompradub, S. (2007). Nano-structural elucidation in carbon black loaded NR vulcanizate by 3D-TEM and in-situ WAXD measurements. *Rubber Chemistry and Technology*, 80:251–264. *Cité page 81*

Irwin, G. (1957). Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *Journal of Applied Mechanics*, 24:361–364. *Cité page 34*

Kaang, S., Jin, Y., Huh, Y., Lee, W. et Im, W. (2006). A test method to measure fatigue crack growth rate of rubbery materials. *Polymer Testing*, 25(3):347–352. *5 citations pages 38, 45, 53, 109, et 113*

Katz, J. (1925). Rontgen spectographic testings on expanded rubber and its possible relevance for the problem of the extension characteristics of this substance. *Naturwissenschaften*, 13:410–416. *2 citations pages 17 et 68*

Kawai, H. (1975). Dynamic X-ray diffraction technique for measuring rheo-optical properties of crystalline polymeric materials. *Rheologica Acta*, 14(1):27–47. *3 citations pages 28, 40, et 181*

Kim, S. et Lee, S.-H. (1994). Effect of crosslink structures on the fatigue crack growth behavior of NR vulcanizates with various aging conditions. *Rubber Chemistry and Technology*, 67:649–661. *3 citations pages 43, 44, et 119*

Komura, M., Nakajima, K., Nishi, T., Ikehara, T. et Zhaobin, Q. (2008). Pulsed NMR studies on long-term crystallization behavior and melting process of natural rubber under elongation. *Rubber Chemistry and Technology*, 81(1):110–120. *2 citations pages 25 et 173*

Lake, G. (1972). Mechanical fatigue of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 45:309–328. *Cité page 113*

Lake, G. (1995). Fatigue and fracture of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 68(3):435–460. *7 citations pages 34, 36, 37, 38, 39, 58, et 114*

Lake, G. et Lindley, P. (1965). Mechanical fatigue limit for rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(4):1233–1251. *4 citations pages 37, 38, 53, et 58*

Le Cam, J. (2005). *Endommagement en fatigue des élastomères*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes. *2 citations pages 32 et 129*

Le Cam, J.-B., Huneau, B., Verron, E. et Gornet, L. (2004). Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. *Macromolecules*, 37(13):5011–5017. *4 citations pages 60, 61, 129, et 144*

Leblanc, J. (2002). Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, 27(4):627–687. *Cité page 15*

Lee, D. et Donovan, J. (1987). Microstructural changes in the crack tip region of carbon-black-filled natural rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 60:910–923. *9 citations pages 41, 42, 68, 82, 173, 181, 182, 187, et 189*

Legorju-Jago, K. et Bathias, C. (2002). Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers. *International Journal of Fatigue*, 24(2-4):85–92. *4 citations pages 46, 58, 114, et 115*

Li, G.-Y. et Koenig, J. L. (2005). A Review of rubber oxidation. *Rubber Chemistry and Technology*, 78(2):355–390. *Cité page 99*

Lindley, P. (1973). Relation between hysteresis and the dynamic crack growth resistance of natural rubber. *International Journal of Fracture*, 9:449–462. *2 citations pages 46 et 48*

Lion, A. (1997). On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 45:1805–1834. *Cité page 23*

Long, J., Singer, W. et Davey, W. (1934). Fibering of Rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(5):543–547. *Cité page 28*

Magill, J. H. (1995). Crystallization and morphology of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 68(3):507–539. *Cité page 16*

Marchal, J. (2006). *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes*. Thèse de doctorat, Université Paris VI Orsay. *9 citations pages 16, 23, 24, 92, 98, 104, 140, 191, et 193*

Mars, W. et Fatemi, A. (2002). A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber. *International Journal of Fatigue*, 24(9):949–961. *Cité page 32*

Mars, W. V. et Fatemi, A. (2003). A phenomenological model for the effet of R ratio on fatigue of strain crystallizing rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 76(5):1241–1258. *6 citations pages 39, 46, 47, 48, 114, et 196*

Mars, W. V. et Fatemi, A. (2004). Factors that affect the fatigue life of rubber : a literature survey. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(3):391–412. *4 citations pages 39, 43, 47, et 196*

Medalia, A. (1978). Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 51:437–523. *2 citations pages 43 et 201*

Merckel, Y. (2012). *Experimental characterization and modeling of the mechanical behavior of filled rubbers under cyclic loading conditions*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lille. *4 citations pages 19, 20, 103, et 104*

Meunier, L., Chagnon, G., Favier, D., Orgéas, L. et Vacher, P. (2008). Mechanical experimental characterisation and numerical modelling of an unfilled silicone rubber. *Polymer Testing*, 27(6):765–777. *2 citations pages 19 et 20*

Mitchell, J. (1968). Rapid stress-induced crystallization in natural rubber. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 6(10):1689–1703. *Cité page 28*

Mullins, L. (1948). Effect of stretching on the properties of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 21(2):281–300. *Cité page 22*

Mullins, L. (1969). Softening of rubber by deformation. *Rubber Chemistry and Technology*, 42(1):339–362. *Cité page 22*

Murakami, S., Senoo, K., Toki, S. et Kohjiya, S. (2002). Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation. *Polymer*, 43(7):2117–2120. *Cité page 81*

Mzabi, S. (2010). *Caractérisation et analyse des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. *8 citations pages 34, 52, 60, 144, 148, 149, 151, et 167*

Mzabi, S., Berghezan, D., Roux, S., Hild, F. et Creton, C. (2011). A critical local energy release rate criterion for fatigue fracture of elastomers. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 49(21):1518–1524. *2 citations pages 148 et 151*

Neogi, C., Bhowmick, A. K. et Basu, S. P. (1992). Fatigue behaviour of carbon black filled rubber vulcanizates at high temperature and under swollen conditions. *Journal of Elastomers and Plastics*, 24(2):96–114. *Cité page 38*

Nie, Y., Wang, B., Huang, G., Qu, L., Zhang, P. et Weng, G. (2010). Relationship between the material properties and fatigue crack-growth characteristics of natural rubber filled with different carbon blacks. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(6):3441–3447. *4 citations pages 43, 53, 58, et 113*

Nielsen, L. (1967). Simple theory of stress strain properties of filled polymers. *Rubber Chemistry and Technology*, 40(3):801–805. *3 citations pages 24, 94, et 159*

Omnes, B. (2007). *Modélisation micromécanique du comportement d'élastomères chargés.* Thèse de doctorat, Université de Bretagne sud. *Cité page 15*

Pannier, Y., Proudhon, H., Mocuta, C., Thiaudière, D. et Cantournet, S. (2011). In situ multi-axial loading frame to probe elastomers using X-ray scattering. *Journal of Synchrotron Radiation*, 18:907–11. *Cité page 68*

Papadopoulos, I. C., Thomas, A. G. et Busfield, J. J. C. (2008). Rate transitions in the fatigue crack growth of elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(3):1900–1910. *6 citations pages 38, 44, 53, 58, 113, et 201*

Poompradub, S., Tosaka, M., Kohjiya, S., Ikeda, Y., Toki, S., Sics, I. et Hsiao, B. S. (2005). Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates. *Journal of Applied Physics*, 97(10):103529 – 103529–9. *2 citations pages 68 et 81*

Ramier, J. (2004). *Comportement mécanique d'élastomères chargés. Influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. *2 citations pages 15 et 16*

Ran, S., Fang, D., Zong, X., Hsiao, B. S., Chu, B. et Cunniff, P. M. (2001). Structural changes during deformation of Kevlar fibers via on-line synchrotron SAXS / WAXD techniques. *Polymer*, 42:1601–1612. *2 citations pages 79 et 223*

Rault, J., Marchal, J., Judeinstein, P. et Albouy, P. (2006a). Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers : 2 H NMR study. *Macromolecules*, 39(24):8356–8368. *5 citations pages 82, 92, 98, 104, et 140*

Rault, J., Marchal, J., Judeinstein, P. et Albouy, P. A. (2006b). Chain orientation in natural rubber, Part II : H-NMR study. *The European Physical Journal. E, Soft matter*, 21(3):243–61. *9 citations pages 19, 25, 26, 27, 29, 68, 82, 98, et 173*

Rice, J. R. (1968). A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks. *Journal of Applied Mechanics*, 35:379–386. *2 citations pages 35 et 37*

Rivlin, R. et Thomas, A. (1953). Rupture of rubber. *Journal of Polymer Science*, 10(3):291–318. *3 citations pages 34, 35, et 36*

Rouvière, J., Bennani, A., Pachoutinsky, D., Besson, J. et Cantournet, S. (2007). Influence of mechanical and fatigue loading on crystallization of carbon black-filled natural rubber. *In Constitutive Models for Rubber V*, pages 323–326, Londres. *2 citations pages 40 et 82*

Rublon, P., Huneau, B., Saintier, N., Beurrot, S., Leygue, A., Verron, E., Mocuta, C., Thiaudière, D. et Berghezan, D. (2013). In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber. *Journal of Synchrotron Radiation*, 20:105–109. *3 citations pages 76, 82, et 84*

Saintier, N. (2001). *Fatigue multiaxiale dans un elastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure.* Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris. *Cité page 12*

Saintier, N., Cailletaud, G. et Piques, R. (2011). Cyclic loadings and crystallization of natural rubber : An explanation of fatigue crack propagation reinforcement under a positive loading ratio. *Materials Science and Engineering : A*, 528(3):1078–1086. *5 citations pages 39, 47, 82, 115, et 181*

Soma, P., Tada, N., Uchida, M., Nakahara, K. et Taga, Y. (2010). A fracture mechanics approach for evaluating the effects of heat aging on fatigue crack growth of vulcanized natural rubber. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 4(6):727–737. *2 citations pages 43 et 113*

Suquet, P. (2005). *Rupture et Plasticité.* Cours de l'Ecole Polytechnique. *Cité page 34*

Tanaka, Y. (2001). Structural characterization of natural polyisoprenes : Solve the mystery of natural rubber based on structural study. *Rubber Chemistry and Technology*, 74(3):355–375. *2 citations pages 10 et 17*

Thomas, A. (1994). The development of fracture mechanics for elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 67:G50–G60. *Cité page 34*

Toki, S., Fujimaki, T. et Okuyama, M. (2000). Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique. *Polymer*, 41(14): 5423–5429. *2 citations pages 68 et 81*

Toki, S., Hsiao, B. S., Amnuaypornsri, S. et Sakdapipanich, J. (2009). New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in unvulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction. *Polymer*, 50(9):2142–2148. *Cité page 82*

Toki, S., Sics, I., Hsiao, B. S., Murakami, S., Tosaka, M., Poompradub, S., Kohjiya, S. et Ikeda, Y. (2004a). Structural developments in synthetic rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 42(6):956–964. *Cité page 84*

Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L. et Hsiao, B. S. (2003). Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Polymer*, 44(19):6003–6011. *Cité page 202*

Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L., Hsiao, B. S., Murakami, S., Senoo, K. et Kohjiya, S. (2002). New insights into itructural ievelopment in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray siffraction. *Macromolecules*, 35(17):6578–6584. *Cité page 68*

Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L., Hsiao, B. S., Murakami, S., Tosaka, M., Kohjiya, S., Poompradub, S., Ikeda, Y. et Tsou, A. H. (2004b). Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial

deformation by in-situ synchrotron X-ray study. *Rubber Chemistry and Technology*, 77(2):317–335. *Cité page 202*

Toki, S., Takagi, R., Ito, M. et Hsiao, B. S. (2011). Rupture, orientation and strain-induced crystallization of polymer chain and network in vulcanized polyisoprene during uniaxial deformation by in-situ Electron Spin Resonance (ESR) and synchrotron X-ray analysis. *Polymer*, 52(11):2453–2459. *Cité page 82*

Tosaka, M., Kawakami, D., Senoo, K., Kohjiya, S., Toki, S. et Hsiao, B. S. (2006). Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue. *Macromolecules*, 39:5100–5105. *2 citations pages 25 et 202*

Tosaka, M., Kohjiya, S., Murakami, S., Poompradub, S., Ikeda, Y., Toki, S., Sics, I. et Hsiao, B. S. (2004). Effect of network-chain length on strain-induced crystallization of NR and IR vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 77:711–723. *3 citations pages 17, 82, et 202*

Tosaka, M., Senoo, K., Sato, K., Noda, M. et Ohta, N. (2012). Detection of fast and slow crystallization processes in instantaneously-strained samples of cis-1,4-polyisoprene. *Polymer*, 53(3):864–872. *2 citations pages 173 et 202*

Trabelsi, S. (2002). *Etude statique et dynamique de la cristallisation des élastomères sous tension*. Thèse de doctorat, Université de Paris-sud. *9 citations pages 24, 27, 28, 29, 98, 104, 174, 179, et 200*

Trabelsi, S., Albouy, P. et Rault, J. (2004). Stress-induced crystallization properties of natural and cis-polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 77:303–316. *2 citations pages 82 et 202*

Trabelsi, S., Albouy, P.-A. et Rault, J. (2002). Stress-induced crystallization around a crack tip in natural rubber. *Macromolecules*, 35(27):10054–10061. *5 citations pages 41, 42, 68, 82, et 182*

Trabelsi, S., Albouy, P.-A. et Rault, J. (2003a). Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber. *Macromolecules*, 36(20):7624–7639. *9 citations pages 19, 20, 25, 68, 82, 92, 98, 140, et 200*

Trabelsi, S., Albouy, P.-a. et Rault, J. (2003b). Effective local deformation in stretched filled rubber. *Macromolecules*, 36(24):9093–9099. *7 citations pages 24, 82, 84, 92, 98, 200, et 203*

Verron, E. (2003). *Modélisation du comportement des structures et des matériaux elastomères*. Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Ecole Centrale de Nantes. *Cité page 18*

Vilgis, T. (2005). Time scales in the reinforcement of elastomers. *Polymer*, 46(12):4223–4229. *Cité page 14*

Yan, N., Xia, H., Zhan, Y. et Fei, G. (2013). New insights into fatigue crack growth in graphene-filled natural rubber composites by microfocus hard-X-ray beamline radiation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(1):38–44. *3 citations pages 41, 68, et 181*

YOUNG, D. (1985). Dynamic property and fatigue crack propagation research on tire sidewall and model compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 58(4):785–805. *4 citations pages 39, 40, 53, et 58*

YOUNG, D. (1986). Fatigue crack propagation in elastomer compounds : effects of strain rate, temperature, strain level and oxidation. *Rubber Chemistry and Technology*, 59:809–825. *10 citations pages 42, 43, 45, 53, 54, 58, 59, 109, 111, et 117*

YOUNG, D. (1990). Application of fatigue method based on fracture mechanics for tire compound development. *Rubber Chemistry and Technology*, 63:567–581. *Cité page 58*

Annexes

Annexe A

Correction des clichés de diffraction

Cette correction est largement inspirée de la méthode de Ran *et al.* (2001) et la démarche a déjà été rapportée en annexe du rapport de Beurrot-Borgarino (2012). Nous choisissons cependant pour plus de clarté de la retranscrire intégralement dans ce rapport.

A.1 Correction du bruit expérimental et de la diffusion de l'air

On considère deux expériences : l'une sans éprouvette et l'autre avec une éprouvette étirée d'épaisseur d à l'état déformé. Les figures A.1 et A.2 présentent ces deux expériences. Les intensités mesurées par les diodes PIN 1 et 2 et le détecteur sont notées I_1, I_2 et I_d respectivement ; les exposants SE et AE indiquent les expériences sans éprouvette et avec éprouvette respectivement.

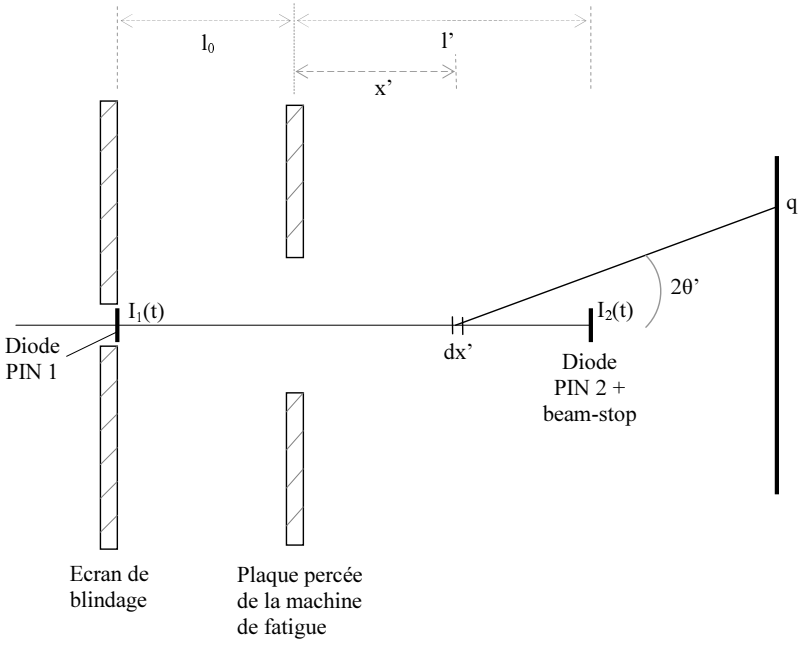


FIGURE A.1 – Expérience sans éprouvette.

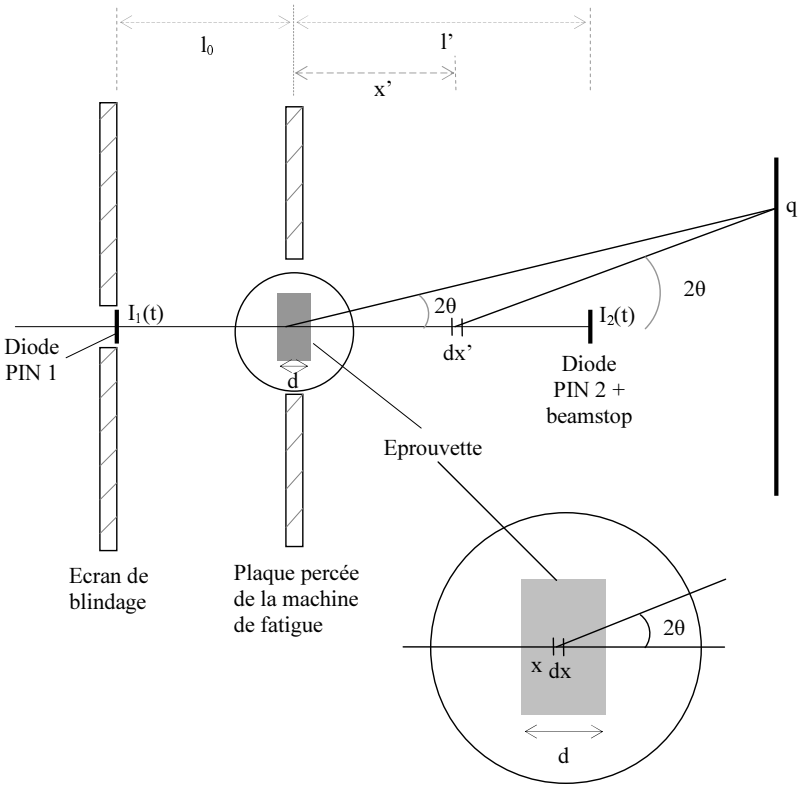


FIGURE A.2 – Expérience avec éprouvette.

A.1.1 Mesures sans éprouvette

On réalise un premier essai sans éprouvette, durant lequel l'intensité des photons est mesurée sur la diode PIN 2 et sur le détecteur pendant une période T_1. D'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité I_2^{SE} mesurée par la diode PIN 2 intégrée sur la période T_1 est l'intégrale de l'intensité de photons non absorbés par l'air entre les deux diodes PIN :

$$I_2^{\mathrm{SE}} = \eta_2 \int_0^{T_1} i_1(t) e^{-\mu_0(l_0+l')} \mathrm{d}t, \tag{A.1}$$

où η_2 est le coefficient de rendement de la diode PIN 2, $i_1(t)$ est l'intensité du flux de photons à l'emplacement de la diode PIN 1 et μ_0 est le coefficient d'absorption de l'air. Ici, on suppose que μ_0 est constant. L'équation peut également s'écrire :

$$I_2^{\mathrm{SE}} = \eta_2 \; e^{-\mu_0(l_0+l')} \; \mathbb{I}_{01}, \tag{A.2}$$

avec

$$\mathbb{I}_{01} = \int_0^{T_1} i_1(t) \mathrm{d}t = \frac{I_1^{\mathrm{SE}}}{\eta_1}, \tag{A.3}$$

où $\mathbb{I}_{01}$ est l'intensité incidente intégrée sur la période T_1 avant l'absorption par l'air et η_1 est le coefficient de rendement de la diode PIN 1. L'intensité mesurée au point q du détecteur au cours du même essai est l'intensité transmise (non absorbée) par l'air entre la diode PIN 1 et le point x', puis diffusé au point x' avec un angle $2\theta'$, puis transmise (non absorbée) par l'air entre les points x' et q (x' étant situé entre l'emplacement de l'éprouvette et la diode PIN 2). On note que les photons diffusés entre la diode PIN 1 et

l'emplacement de l'éprouvette ne sont pas considérés :

$$I_d^{\mathrm{SE}}(q) = \eta_d \int_0^{l'} \int_0^{T_1} i_1(t) e^{-\mu_0(l_0+x')} \mathrm{d}t \; S_a(q') \; e^{-\mu_0(l-x')/\cos 2\theta'} \mathrm{d}x', \tag{A.4}$$

où η_d est le coefficient de rendement du détecteur. On peut écrire cette fonction sous la forme :

$$I_d^{\mathrm{SE}}(q) = \eta_d \; \mathbb{I}_{01} \; \bar{S}_a(\bar{q}) \; e^{-\mu_0 l_0}, \tag{A.5}$$

avec

$$\bar{S}_a(\bar{q}) = \int_0^{l'} e^{-\mu_0(l-x')/\cos 2\theta'} S_a(q') \mathrm{d}x'. \tag{A.6}$$

Le terme $\bar{S}_a(\bar{q})$ peut être vu comme un terme de diffusion moyenné. Le ratio entre les deux intensités mesurées I_d^{SE} (par le détecteur) et I_2^{SE} (par la diode PIN 2) est :

$$\frac{I_d^{\mathrm{SE}}(q)}{I_2^{\mathrm{SE}}} = \frac{\eta_d}{\eta_2} \; \bar{S}_a(\bar{q}) \; e^{\mu_0 l'} \tag{A.7}$$

A.1.2 Mesures avec eprouvette

On réalise maintenant un deuxième essai avec une éprouvette sur une période de temps T_2. L'intensité mesurée par la diode PIN 2 est l'intégrale du flux de photons à l'emplacement de diode PIN 1 non absorbés par l'air entre la diode PIN 1 et l'éprouvette, par l'éprouvette puis par l'air entre l'éprouvette et la diode PIN 2 :

$$I_2^{\mathrm{AE}} = \eta_2 \int_0^{T_2} i_1(t) e^{-\mu_0(l'+l_0)} e^{-\mu_m d} \mathrm{d}t, \tag{A.8}$$

où μ_m est le coefficient d'absorption du matériau de l'éprouvette. On peut également écrire la fonction sous la forme :

$$I_2^{\mathrm{SE}} = \eta_2 \; e^{-\mu_0(l_0+l')-\mu_m d} \; \mathbb{I}_{02} \tag{A.9}$$

$$\mathbb{I}_{02} = \int_0^{T_2} i_1(t) \mathrm{d}t, \tag{A.10}$$

où $i_1(t)$ est le flux de photons à l'emplacement de la diode PIN 1.

L'intensité mesurée en un point q du détecteur est la somme de l'intensité des photons diffractés par l'éprouvette et de l'intensité des photons diffusés par l'air entre l'éprouvette et la diode PIN 2 (comme précédemment, les photons diffusés entre la diode PIN 1 et l'éprouvette ne peuvent pas atteindre le détecteur). Les photons diffractés par l'éprouvette sont d'abord transmis (donc non absorbés) par l'air entre la diode PIN 1 et l'éprouvette, transmis par l'éprouvette jusqu'à un point x, puis diffractés au point x avec un angle 2θ et enfin transmis par la seconde partie de l'éprouvette puis par l'air entre l'éprouvette et le détecteur. Les photons diffusés par l'air sont d'abord transmis par l'éprouvette. Finalement, l'intensité mesurée par le détecteur est :

$$I_d^{\mathrm{AE}}(q) = \eta_d \int_0^{d} \int_0^{T_2} i_1(t) e^{-\mu_0 l_0 - \mu_m x} \mathrm{d}t \; S_S(q) \; e^{-\mu_c(d-x)/\cos 2\theta} e^{-\mu_0 l/\cos 2\theta} \mathrm{d}x + \eta_d \; e^{-\mu_0 l_0 - \mu_c d} \; \mathbb{I}_{02} \; \bar{S}_a(\bar{q}), \tag{A.11}$$

soit encore

$$I_d^{\mathrm{AE}}(q) = \eta_d \; \mathbb{I}_{02} \; e^{-\mu_0(l/\cos 2\theta + l_0)} \; S_S(q) \; F(d, cos2\theta) + \eta_d \; e^{-\mu_0 l_0 - \mu_m d} \; \mathbb{I}_{02} \; \bar{S}_a(\bar{q}), \tag{A.12}$$

avec

$$F(d,\cos 2\theta) = \int_0^d e^{-\mu_m (x+(d-x)/\cos 2\theta)} \mathrm{d}x. \tag{A.13}$$

Le ratio entre les deux intensités mesurées I_d^{AE} (par le détecteur) et I_2^{AE} (par la diode PIN 2) est :

$$\frac{I_d^{\mathrm{AE}}(q)}{I_2^{\mathrm{AE}}} = \frac{\eta_d}{\eta_{p2}}\, S_S(q)\; F(d,\cos 2\theta)\; e^{-\mu_0 (l/\cos 2\theta - l') + \mu_c d} + \frac{I_d^{\mathrm{SE}}(q)}{I_2^{\mathrm{SE}}}. \tag{A.14}$$

A.1.3 Bilan

Finalement, la différence entre les équations (A.7) et (A.14) permet d'obtenir l'expression de la fonction de diffraction « corrigée » :

$$S_S(q) = \frac{\eta_{p2}}{\eta_d} \frac{e^{-\mu_0 (l' - l/\cos 2\theta) - \mu_c d}}{F(d,\cos 2\theta)} \left(\frac{I_d^{\mathrm{AE}}(q)}{I_2^{\mathrm{AE}}} - \frac{I_d^{\mathrm{SE}}(q)}{I_2^{\mathrm{SE}}} \right), \tag{A.15}$$

avec

$$F(d,\cos 2\theta) = \int_0^d e^{-\mu_c (x+(d-x)/\cos 2\theta)} \mathrm{d}x. \tag{A.16}$$

Aucune mesure ne sera effectuée au delà de l'angle de diffraction du premier anneau de ZnO, soit $2\theta = 27,1°$ et $\cos 2\theta = 0,89$. Ainsi, le terme intégral dans l'équation précédente peut être approché par :

$$\int_0^d \exp\left[-\mu_c \left(x + (d-x)/\cos 2\theta\right)\right] dx \approx \int_0^d \exp\left(-\mu_c d\right) dx = d \exp\left(-\mu_c d\right). \tag{A.17}$$

Finalement,

$$S_S(q) = \frac{\eta_2}{\eta_d} \frac{\exp\left[-\mu_0 \left(l' - l\right)\right]}{d} \left[\frac{I_d^{\mathrm{AE}}(q)}{I_2^{\mathrm{AE}}} - \frac{I_d^{\mathrm{SE}}(q)}{I_2^{\mathrm{SE}}} \right]. \tag{A.18}$$

En factorisant les termes constants, on obtient une fonction de diffusion $\mathcal{S}(q)$ corrigée de la diffusion de l'air :

$$\mathcal{S}(q) = S_S(q) \frac{\eta_d}{\eta_2} \exp\left[-\mu_0 \left(l - l'\right)\right] d_0 = \frac{d_0}{d} \left[\frac{I_d^{\mathrm{AE}}(q)}{I_2^{\mathrm{AE}}} - \frac{I_d^{\mathrm{SE}}(q)}{I_2^{\mathrm{SE}}} \right], \tag{A.19}$$

où d_0 est l'épaisseur de l'éprouvette dans l'état non déformé.

A.2 Calcul de l'épaisseur de l'éprouvette étirée

On considère à nouveau la loi de Beer-Lambert pour calculer la transmission de photons par l'air et l'éprouvette. Tout d'abord pour l'expérience sans éprouvette entre les deux diodes PIN :

$$\frac{I_2^{\mathrm{SE}}}{\eta_2} = \frac{I_1^{\mathrm{SE}}}{\eta_1} e^{-\mu_0 (l_0 + l')}. \tag{A.20}$$

Ensuite avec une éprouvette non étirée entre les deux diodes PIN d'épaisseur d_0 :

$$\frac{I_2^{\mathrm{NE}}}{\eta_{p2}} = \frac{I_1^{\mathrm{NE}}}{\eta_{p1}} e^{-\mu_0 l_0} e^{-\mu_m d_0} e^{-\mu_0 l'} = \frac{I_1^{\mathrm{NE}}}{\eta_{p1}} e^{-\mu_0 (l_0 + l') - \mu_m d_0}, \tag{A.21}$$

où l'exposant NE signifie « non étirée ». On obtient exactement la même expression pour l'éprouvette étirée en remplaçant NE et d_0, par E (pour « étirée ») et d :

$$\frac{I_2^{\mathrm{E}}}{\eta_2} = \frac{I_1^{\mathrm{E}}}{\eta_1} e^{-\mu_0(l_0+l')-\mu_m d}. \tag{A.22}$$

En combinant les équations (A.20) et (A.21), on obtient l'expression de μ_m :

$$\mu_m = \frac{1}{d_0} \ln\left(\frac{I_2^{\mathrm{SE}}/I_1^{\mathrm{SE}}}{I_2^{\mathrm{NE}}/I_1^{\mathrm{NE}}}\right). \tag{A.23}$$

Rq : on a bien $I_2^{\mathrm{SE}}/I_1^{\mathrm{SE}} > I_2^{\mathrm{NE}}/I_1^{\mathrm{NE}}$ et donc $\mu_m > 0$. Le rapport des équations (A.21) et (A.22) conduit à

$$\mu_m(d-d_0) = \ln\left(\frac{I_2^{\mathrm{NE}}/I_1^{\mathrm{NE}}}{I_2^{\mathrm{E}}/I_1^{\mathrm{E}}}\right) < 0. \tag{A.24}$$

En considérant ces deux dernières équations, il vient

$$\frac{d}{d_0} = \frac{\ln\left(\frac{I_2^{\mathrm{SE}}/I_1^{\mathrm{SE}}}{I_2^{\mathrm{E}}/I_1^{\mathrm{E}}}\right)}{\ln\left(\frac{I_2^{\mathrm{SE}}/I_1^{\mathrm{SE}}}{I_2^{\mathrm{NE}}/I_1^{\mathrm{NE}}}\right)}. \tag{A.25}$$

On vérifie bien $0 < d < d_0$ puisque $I_2^{\mathrm{SE}}/I_1^{\mathrm{SE}} > I_2^{\mathrm{E}}/I_1^{\mathrm{E}} > I_2^{\mathrm{NE}}/I_1^{\mathrm{NE}}$.

A.3 Bilan

Finalement, l'index que nous extrairons des données expérimentales est obtenu à partir des équations (A.19) et (A.25) :

$$\boxed{\mathcal{S}(q) = \frac{\ln\left(\frac{I_2^{\mathrm{SE}}/I_1^{\mathrm{SE}}}{I_2^{\mathrm{NE}}/I_1^{\mathrm{NE}}}\right)}{\ln\left(\frac{I_2^{\mathrm{SE}}/I_1^{\mathrm{SE}}}{I_2^{\mathrm{E}}/I_1^{\mathrm{E}}}\right)} \left(\frac{I_d^{\mathrm{AE}}(q)}{I_2^{\mathrm{AE}}} - \frac{I_d^{\mathrm{SE}}(q)}{I_2^{\mathrm{SE}}}\right)} \tag{A.26}$$

où I_1^{SE}, I_2^{SE} et $I_d^{\mathrm{SE}}(q)$ sont mesurées lors d'un même essai « de référence » sans éprouvette ; I_1^{NE} et I_2^{NE} sont mesurées lors d'un deuxième essai « de référence » avec une éprouvette non étirée ; et enfin I_1^{E}, I_2^{E}, I_2^{AE} et $I_d^{\mathrm{AE}}(q)$ sont les mesures prises durant l'essai que l'on cherche à dépouiller.

Résumé

Cette thèse de doctorat vise à caractériser expérimentalement la propagation de fissures de fatigue dans le caoutchouc naturel, en s'intéressant notamment à la zone située au voisinage de la pointe de fissure et au phénomène singulier de cristallisation sous tension. Les travaux ont pour objectif principal d'expliquer la remarquable résistance à la fissuration du caoutchouc naturel rapportée depuis un certain nombre d'années dans la littérature. Des essais de mesure de vitesse de propagation de fissure en fatigue sont d'une part menés de sorte à cerner l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que la nature de la matrice élastomère, le taux de noir de carbone incorporé à cette dernière et les conditions de sollicitation, sur la résistance à la propagation. D'autre part, différentes méthodes expérimentales sont mises en œuvre à différentes échelles pour caractériser la zone se trouvant au voisinage de la pointe de fissure. Un rayonnement synchrotron permet notamment de caractériser le phénomène de cristallisation par la technique de diffraction des rayons X aux grands angles. Ces résultats expérimentaux sont également comparés aux mesures de champs de déformation par la technique de corrélation d'images numériques. Par ailleurs, la mise en place d'un essai de fatigue au sein d'un microscope électronique à balayage permet d'observer *in situ* les mécanismes de propagation présents en fond de fissure. Finalement, la confrontation de l'ensemble de ces résultats expérimentaux mène à discuter de l'influence que peut avoir le phénomène de cristallisation sous tension sur la résistance à la propagation de fissure en fatigue.

Mots-clés Cristallisation sous tension, Caoutchouc naturel, Noir de carbone, Fissure, Fatigue

Multiscale experimental study of fatigue crack growth in natural rubber

This PhD thesis aims to experimentally characterize the fatigue crack growth behaviour in natural rubber, and is particularly interested in the neighbourhood of the crack tip where the well-known phenomenon of strain-induced crystallization takes place due to the large strains in this region. The final goal is therefore to explain the outstanding fatigue properties and crack growth resistance of natural rubber which are recognized for a while in literature. On the one hand, fatigue crack growth rate tests are performed to evaluate the influence of various parameters such as the type of elastomer, the carbon-black content and non-relaxing conditions, on the fatigue crack growth resistance. On the other hand, various experimental methods are used at different scales to characterize the fatigue crack tip neighbourhood. First of all, a synchrotron radiation allows us to measure quantitatively the strain-induced crystallization phenomenon at the crack tip using the wide-angle X-ray diffraction method. Moreover, those results are related to strain field measurements obtained by digital image correlation. Besides, an original fatigue experiment performed in a scanning electron microscope enables us to observe *in situ* the fatigue crack growth mechanisms at the crack tip. Finally, all these experimental results, compared to macroscopic measurements of fatigue crack growth rates in our samples, lead to a discussion about the influence that has the strain-induced crystallization phenomenon on the resistance to fatigue crack growth in natural rubber.

Keywords Strain-induced crystallization (SIC), Natural rubber (NR), Carbon-black fillers (CB), Crack, Fatigue

Discipline Sciences de l'ingénieur