

UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

LABORATOIRE DE MÉCANIQUE GABRIEL LAMÉ

THÈSE présentée par :

Clémence FRADET

soutenue le : **15 octobre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**

Discipline/ Spécialité : Génie Mécanique et Productique

Caractérisation d'élastomères synthétiques par Indentation Instrumentée (I.I.T.) Protocoles et Applications

THÈSE dirigée par :

**M. MÉO Stéphane
M. LE BOURHIS Éric**

Professeur, Université de Tours
Professeur, Université de Poitiers

RAPPORTEURS :

**Mme BILLON Noëlle
M. GAUTHIER Christian**

Professeur, CEMEF, MINES ParisTech
Professeur, Université de Strasbourg

JURY :

**Mme SMERDOVA Olga
Mme BERTON Gaëlle
M. LACROIX Florian
M. TRAN VAN François**

Maître de conférences, ISAE-ENSMA
Maître de conférences, Université de Tours
Professeur, Université de Tours
Professeur, Université de Tours

À ma mère,

À ma grand-mère

Remerciements

Enfin ! Une page se tourne. Pour vous, lecteurs, ces mots sont les premiers alors que pour moi, ils mettent fin à la rédaction de ce mémoire.

Ces travaux de thèse se sont vus jalonnés d'un certain nombre de difficultés et ont tout de même aboutis grâce à la participation et l'intervention de nombreuses personnes.

Ainsi, avant toute chose, je tiens à exprimer ma pleine et sincère reconnaissance à mon équipe encadrante. Je remercie Florian Lacroix, d'avoir cru en moi en me proposant cette thèse, de m'avoir soutenu à toutes les étapes de celle-ci et pour les innombrables heures qu'il a passé à travailler avec moi afin d'essayer de comprendre les origines d'équations centenaires. Il m'a donné le goût du challenge et de la recherche du «pourquoi du comment ». Je le remercie également pour ses conseils professionnels et humains et pour sa bienveillance.

Toute ma gratitude va également à Éric Le Bourhis pour sa présence sans faille. Sa grande disponibilité nous a permis d'avoir de longues et très enrichissantes discussions scientifiques et pratiques. Sa très grande réactivité quant aux retours de mes écrits (conférences, articles et mémoire) a, sans aucun doute, participé à l'avancée de tous les travaux réalisés.

Merci à Gaëlle Berton pour sa disponibilité et sa grande sagesse dans nos échanges professionnels. Je la remercie pour sa profonde humanité qui est une qualité tout autant, si ce n'est plus, importante que toute qualité professionnelle.

Ma gratitude envers mon équipe se termine par celle que j'ai pour Stéphane Méo. Je lui suis reconnaissante des heures qu'il a su me consacrer pour la mise en place des modèles. Il a su me faire passer au-dessus de mes inquiétudes quant à cette phase du projet, que je redoutais tant. Sans lui, cette partie des travaux n'aurait jamais été traitée. Je le remercie enfin pour sa très grande réactivité lors des corrections de ce mémoire et pour son pragmatisme, dont il fait preuve en tout temps.

Je remercie par ailleurs Monsieur François Tran Van, professeur des universités, président du jury de soutenance et examinateur, Madame Noëlle Billon, professeure des universités et rapporteure, Madame Olga Smerdova, maître de conférences et examinatrice et enfin Monsieur Christian Gaultier, professeur des universités et rapporteur, de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

J'adresse également tous mes remerciements à nos collaborateurs : Julie Pépin, Anne Rubin et Christian Gaultier de l'ICS de l'Université de Strasbourg et Paul Baral et Jean-Luc Loubet du LTDS de l'École Centrale de Lyon.

Durant ces années de thèse, j'ai eu l'occasion de travailler sur plusieurs sites, et donc, au contact de nombreuses personnes extrêmement sympathiques et disponibles pour un petit moment d'échange. Merci donc à l'équipe du CEROC : Régis, Alain, Damien, Antoine et René, pour l'accueil et la convivialité. Merci également à toute l'équipe du Département Productique de Polytech Tours, personnels administratifs, techniques et enseignants : Katia, Amélie, Lydia, Naïma, Anne, Sylvie, Jean-Paul, Emmanuel, Luc, Abdel, Arnaud, Florent, Guénhaël... Et j'en ai certainement oublié (désolée). Toute l'équipe est géniale, et l'ambiance est toujours au rendez-vous. Merci également à Julie Morcel et Chloé Valantin de Hutchinson, d'avoir été à l'origine des travaux sur la

nanointentation au CERMEL. Elles m'ont formée, fait confiance et fourni les moyens matériels et humains nécessaires à plusieurs études menées.

Enfin, j'ai une grosse pensée pour mon équipe, le CERMEL. Bien plus qu'un lieu de travail, le CERMEL fonctionne comme une famille où les moments chaleureux se mêlent aux rires et aux potins. Je remercie Mathieu Venin pour le support technique et expérimental. Il m'a fait gagner un temps précieux, au moment où je n'en avais plus beaucoup. Merci aussi à lui pour l'écoute dont il a fait preuve lorsque je traversais une période difficile. Par ailleurs, lors de cette période j'ai bénéficié de l'écoute et du réconfort apportés par Christophe Cruanes et Marie-Pierre Deffarges. Merci à eux pour leur gentillesse et leur compassion, exemptes de tout jugement. Je n'oublie pas le reste de l'équipe : Yohann, Oumaima et Mahmood.

J'ai également eu la chance d'être épaulée par deux amis, Christophe et Julien, qui se sont naturellement positionnés en protecteurs auprès de moi.

Tous ces soutiens m'ont indubitablement permis de mener ces travaux à terme, tout en restant, moralement, à flot. Mais, en dépit de cela, rien n'aurait été possible sans ma famille : mon père, ma mère et mes deux sœurs. Merci à ma mère avant tout : pour sa patience quotidienne, ses encouragements et pour m'avoir soutenu et aidé tout au long de mes études. C'est à elle que je dois mes « qualités rédactionnelles », que j'ai essayé de faire ressortir dans ce manuscrit pour vous lecteurs. Ensuite, j'ai à peine les mots pour remercier mes sœurs, qui sont en réalité bien plus que cela (*#fleuron*). Elles sont mes confidentes, mes meilleures amies et mes soutiens les plus forts et les plus fidèles. Elles n'ont jamais manqué de me dire à quel point elles croient en moi et je leurs dois énormément, tous aspects confondus.

Pour clore ces paragraphes, je remercie celui qui partage ma vie, Julien. J'avais l'habitude de dire que la rédaction du manuscrit était « mon Everest ». Il a su rester au plus près de moi pendant cette épreuve, me soutenir, me donner motivation, conseils et patience. Je lui suis infiniment redevable pour tout cela car il est facile d'oublier que les sombres moments d'un thésard affectent également son proche entourage.

Résumés

L'essai d'indentation instrumentée est une technique de caractérisation locale très largement développée, qui a mis en lumière un potentiel considérable pour sonder le comportement des matériaux. Elle est néanmoins circonscrite aux métaux, aux céramiques voire aux polymères. De ce fait, elle est peu présente dans la littérature relevant de la mécanique des élastomères, notamment en raison de leur hétérogénéité locale et de leur viscoélasticité, qui sont responsables de biais expérimentaux non négligeables.

Pléthore de phénomènes locaux dans les élastomères sont de très bons candidats à l'emploi de cette technique. Cette thèse a donc pour objectif premier de mettre en place un protocole expérimental robuste et d'apporter des éléments de réponse pertinents à des problématiques industrielles concrètes.

Ces travaux s'intéressent spécifiquement à l'influence de la micro-morphologie et de la cinématique de chargement-déchargement sur les essais d'indentation d'un élastomère synthétique. Le protocole ainsi ajusté s'est vu appliqué à des matériaux de l'industrie aéronautique et automobile pour capter les effets locaux d'un vieillissement thermique, d'une fatigue mécanique, de différents taux de vulcanisation et des gradients interfaciaux d'un composite polymères-élastomères.

Mots-clés : Indentation instrumentée, Élastomères, Microstructure, Protocole, Gradients



Instrumented indentation testing (I.I.T.) is a local method of significant potential to probe materials' behaviors. Nevertheless, for now, its use has been limited to metals, ceramics or more recently to polymers. Thus I.I.T. applications to elastomers are rare in the literature, mainly due to their local heterogeneity and viscoelasticity which are responsible for non-negligible experimental bias.

Plethora of local phenomena in elastomers are serious candidates for the application of this technique. The first aim of this thesis was to set up a robust protocol so as to bring relevant responses to practical industrial issues.

These works deal specifically with the influence of the micro-morphology and the loading-unloading kinematics when indenting a synthetic elastomer. The established protocol has then been used on industrial materials, for aeronautic and automotive uses, to reveal the effects of thermal ageing, mechanical fatigue, vulcanization rates and finally interfacial gradients of a polymers-elastomers composite.

Keywords: Instrumented indentation, Elastomers, Microstructure, Protocol, Gradients

Table des Matières

Remerciements	1
Résumés	3
Liste des Figures.....	7
Liste des Tableaux.....	13
Liste des Annexes	14
Introduction Générale	15
Chapitre 1 État de l'Art.....	17
I. Introduction.....	18
II. Les matériaux élastomères	18
II.1. Composition	19
II.2. Mise en œuvre	26
II.3. Principales propriétés mécaniques des élastomères chargés réticulés	28
III. Essai d'indentation instrumentée (I.I.T.).....	34
III.1. Notion de dureté.....	34
III.2. Vers une diminution des échelles de caractérisation.....	37
III.3. Considérations théoriques	38
III.4. Extraction des propriétés mécaniques par indentation instrumentée et hypothèses de calcul	41
IV. L'indentation des élastomères.....	48
V. Conclusion	50
Chapitre 2 Développement de Protocoles d'Indentation sur un Élastomère Synthétique Chargé	51
I. Introduction.....	52
II. Revue bibliographique des cinématiques de chargement.....	52
II.1. Choix des phases de chargement	53
II.2. Choix de la fonction de charge	55
II.3. Choix du mode de sollicitation.....	56
III. Matériau et méthodes	58
III.1. Matériau : Fluoroélastomère (FKM)	58
III.2. Interférométrie à lumière blanche	60
III.3. Microscopie Électronique à Transmission	61
III.4. Indentation instrumentée sur machine TI980 de Bruker Hysitron	62
III.5. Conditions des essais d'I.I.T.	63
III.6. Essais macroscopiques de traction-fluage.....	65
IV. Caractérisation de la morphologie du mélange	65
IV.1. Rugosité	66

IV.2. Microstructure.....	69
V. Réponse de l'élastomère à diverses procédures de chargement-fluage-déchargement	72
V.1. Influence de la vitesse de charge	72
V.2. Influence du temps de maintien à Pmax	77
V.3. Influence de la vitesse de décharge	80
V.4. Bilan de la campagne expérimentale locale	83
V.5. Comparaison avec les essais de traction-fluage	84
VI. Conclusion	87
Chapitre 3 Applications : Gradient de Vulcanisation et Étude en Vieillissement d'un Fluoroélastomère .	88
I. Introduction.....	89
II. Matériau et méthodes	89
II.1. Matériau FKM.....	89
II.2. Conditions de vieillissement thermique	89
II.3. Microscopie Électronique à Balayage (M.E.B.) et Microanalyse X.....	90
II.4. Conditions d'observation en M.E.B. et E.D.X.	91
II.5. Conditions des essais d'I.I.T.	92
II.6. Essais mécaniques macroscopiques.....	94
III. Caractérisation par I.I.T. du FKM à l'état neuf.....	95
IV. Évolution de la morphologie du matériau lors du vieillissement	97
V. Caractérisation par I.I.T. du FKM après vieillissement thermique	100
VI. Comparaison avec des essais globaux.....	103
VI.1. Résultats de traction à rupture.....	103
VI.2. Résultats de dureté Shore A	104
VII. Résultats des mesures par microanalyses à rayons X.....	105
VIII. Conclusion	107
Chapitre 4 Autres Études Applicatives	108
Sous-Chapitre 4.1. Effets Locaux d'une Fatigue Mécanique sur un Polychloroprène (CR)	109
I. Introduction.....	110
II. Description expérimentale	110
II.1. Matériau : Polychloroprène (CR)	110
II.2. Conditions de fatigue.....	111
II.3. Conditions des essais d'I.I.T.	113
III. Caractérisation par I.I.T. du matériau à l'initial	113
IV. Résultats d'I.I.T. après fatigue	115
V. Conclusion	118
Sous-Chapitre 4.2. Effets Locaux de Différents Taux de Vulcanisation sur un EPDM	120
I. Introduction.....	121
II. Description expérimentale	121

II.1. Matériau : Terpolymère d'éthylène propylène diène (EPDM)	121
II.2. Conditions de vulcanisation	123
II.3. Conditions des essais d'I.I.T.	124
III. Caractérisation par I.I.T.	125
III.1. Profils transversaux	125
III.2. Influence du taux de vulcanisation sur le module d'indentation	127
IV. Comparaison avec la dureté macroscopique Shore A	129
V. Conclusion	130
Sous-Chapitre 4.3. Étude des Gradients Interfaciaux au Sein d'un Composite Polymère/Élastomère.....	132
I. Introduction.....	133
II. Contexte	133
III. Description expérimentale	134
III.1. Matériaux de la courroie	134
III.2. Conditions de fatigue	136
III.3. Indentation instrumenté sur machine Nanotest de Micromaterials Ltd.....	137
III.4. Conditions des essais d'I.I.T.	137
III.5. Conditions d'observation et d'analyse des clichés M.E.B.	139
IV. Évolution des propriétés mécaniques locales en fatigue	140
IV.1. Étude des hystérésis d'indentation	140
IV.2. Étude des modules d'indentation	142
V. Étude de l'endommagement par M.E.B.....	146
V.1. Évolutions microstructurales en fatigue	146
V.2. Relation entre rigidifications locales et décohésions.....	149
VI. Conclusion	150
Conclusion Générale et Perspectives	151
Bibliographie	154
Annexe I : Influence du pas d'indentation sur le module réduit.....	162
Annexe II : Caractérisation d'une distribution de charges au sein d'un élastomère par nanoindentation instrumentée	167
Annexe III : Topographie d'une empreinte d'indentation sphérique macroscopique.....	170
Annexe IV : Fluage/recouvrance d'élastomères indentés	172
Annexe V : Effets morphologiques de vieillissements thermiques supérieurs à 28 jours, sur FKM.....	175
Annexe VI : Application d'un modèle visco-élasto-plastique pour déterminer l'influence du vieillissement thermique sur les paramètres élastique, plastique et visqueux du FKM	177
Annexe VII : Publications et communications liées au travail de thèse	185

Liste des Figures

Figure 1 : Évolution du module élastique et de l'angle de perte en fonction de la température [5]	19
Figure 2 : Dimensions caractéristiques des charges [7]	21
Figure 3 : Clichés M.E.T. de noirs de carbone donnant différentes combinaisons de structures et tailles de particules [6]	22
Figure 4 : Courbe contrainte-déformation en traction uniaxiale d'un SBR chargé à différents taux de noir de carbone [8]	23
Figure 5 : Interactions matrice-charge au sein d'un HNBR, a) gomme fortement liée au noir de carbone, b) gomme occluse autour du caoutchouc lié, c) caoutchouc lié au voisinage des charges, couche intermédiaire et caoutchouc mobile, d) caoutchouc piégé entre des agrégats, au sein d'un agglomérat et e) agrégats de charges liés entre eux par une couche de caoutchouc vitreux [9].....	23
Figure 6 : Réticulation au soufre [10].....	24
Figure 7 : Propriétés des vulcanisats en fonction de la densité de réticulation [10].....	26
Figure 8 : Exemple de rhéogramme [10].....	27
Figure 9 : Courbe de traction uniaxiale d'un polyuréthane [11]	29
Figure 10 : Courbes de charge-décharge pour un caoutchouc naturel chargé de 20% de noir de carbone [14]	31
Figure 11 : Évolution du module de cisaillement élastique en fonction du taux de déformation, pour une matrice et une matrice chargée [16].....	32
Figure 12 : Modes de déformation rencontrés en viscoélasticité, a) fluage et b) relaxation de contrainte [18]	33
Figure 13 : Géométrie d'une indentation conique, avec affaissement périphérique au contact [22] ...	39
Figure 14 : Indentation conique et « approximation du poinçon plan », a) schéma du contact indenteur-échantillon à la charge et à la décharge et b) courbe force-déplacement [22].....	43
Figure 15 : Détermination de hc à partir de la courbe d'indentation, en fonction de différentes valeurs de ϵ [32]	44
Figure 16 : Valeurs du coefficient ϵ en fonction de l'exposant m , selon Équation 15 [35]	44
Figure 17 : Géométrie d'un indenteur Berkovich [22]	45

Figure 18 : Courbes force-déplacement à différentes vitesses de décharge sur polypropylène et manifestation du « <i>nose effect</i> » à basses vitesses de déchargement [72]	53
Figure 19 : Consigne temporelle de la force avec précyclage [32]	54
Figure 20 : Protocole avec charge incrémentale et plateaux de maintien [71].....	54
Figure 21 : Protocole avec application de la charge par paliers [57].....	55
Figure 22 : Vitesses de déformation avec chargement, a) linéaire et b) exponentiel [76].....	56
Figure 23 : Principe du chargement en nanoindentation dynamique [78].....	57
Figure 24 : État de surface obtenu par cryo-coupe.....	60
Figure 25 : Schématisation des rayonnements engendrés par l'impact d'un faisceau d'électrons [82]	61
Figure 26 : Fonctionnement du capteur capacitif à trois plaques pour l'application de la force.....	63
Figure 27 : Consigne d'une fonction de chargement de forme trapézoïdale	64
Figure 28 : Observations optiques a) de la surface moulée rugueuse et b) de la surface lisse préparée à la lame de rasoir, sur FKM.....	67
Figure 29 : État de surface a) de la surface moulée rugueuse et b) de la surface lisse préparée à la lame de rasoir, inserts : dimension typique d'une indentation faite à 1 mN, sur FKM.....	67
Figure 30 : Reproductibilité des hystérésis d'indentation pour les deux surfaces du FKM, a) pour la surface moulée rugueuse et b) pour la surface lisse préparée à la lame de rasoir, sur FKM.....	68
Figure 31 : Cliché du mélange élastomère FKM pris en Microscopie Électronique à Transmission [94] Fond gris clair : matrice élastomère ; inclusions noires : noir de carbone ; fines inclusions gris moyen : silice ; taches blanches : trous dans l'échantillon.	70
Figure 32 : Observation M.E.T. de la microstructure du FKM vs. dimension typique de l'aire de contact projetée d'une indentation faite à 1 mN.....	71
Figure 33 : Courbes de charge pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1\text{ mN}$	72
Figure 34 : Déplacements sous charge, sous fluage et total pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1\text{ mN}$. Temps de fluage de 300 s.....	73
Figure 35 : Courbes de fluage durant 300 s, pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1\text{ mN}$. Vitesse de charge variable et temps de fluage de 300 s.....	74
Figure 36 : Raideur de contact à la décharge pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1\text{ mN}$. Temps de fluage de 300 s et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.....	75

Figure 37 : Module d'indentation en fonction des différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge variable, temps de fluage de 300 s et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.	76
Figure 38 : Déplacement sous fluage en fonction des différents temps de maintien à la force maximale, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et temps de fluage variable.	77
Figure 39 : Hauteur de contact et aire de contact projetée correspondante en fonction des différents temps de maintien à la force maximale, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.	78
Figure 40 : Module d'indentation en fonction des différents temps de maintien à la force maximale, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s, temps de fluage variable et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.	79
Figure 41 : Influence de la vitesse de décharge sur les courbes de décharge, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et temps de fluage de 300 s.	80
Figure 42 : Déplacement recouvré à la décharge pour les différentes vitesses de décharge, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et temps de fluage de 300 s.	81
Figure 43 : Raideur de contact à la décharge pour les différentes vitesses de décharge, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et temps de fluage de 300 s.	81
Figure 44 : Module d'indentation en fonction des différentes vitesses de déchargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s, temps de fluage de 300 s et vitesse de décharge variable.	82
Figure 45 : Évolution du module et de la dureté d'indentation en fonction de la vitesse de déchargement, sur PMMA [96].....	83
Figure 46 : Influence des différentes vitesses d'élongation sur le FKM, a) sur les courbes de traction avec fluage et b) sur les courbes de fluage en fonction du temps. Force maximale de 40 N. Vitesse de charge variable et temps de fluage de 300 s.	85
Figure 47 : Déplacements sous extension, sous fluage et total pour les différentes vitesses d'extension, sur FKM. Force maximale de 40 N. Vitesse de charge variable et temps de fluage de 300 s.....	85
Figure 48 : Comparaison entre I.I.T. et traction macroscopique de la part de déplacement sous fluage par rapport au déplacement total, pour différents temps de chargement.....	86
Figure 49 : Poire de diffusion engendrée par l'impact d'un faisceau d'électrons [99]	90

Figure 50 : Profil du module d'indentation dans l'épaisseur d'un échantillon de FKM préparé à la lame de rasoir, en fonction du bord de départ	93
Figure 51 : Géométrie (en mm) des éprouvettes haltères utilisées pour les essais de traction sur FKM vieilli. Épaisseur 2 mm.	94
Figure 52 : Profil du module d'indentation dans l'épaisseur d'un échantillon de FKM préparé à la lame de rasoir	95
Figure 53 : Profil de la profondeur maximale d'indentation dans l'épaisseur d'un échantillon de FKM préparé à la lame de rasoir.....	96
Figure 54 : Évolution entre 0 et 2 jours du module d'indentation dans l'épaisseur d'échantillons de FKM	100
Figure 55 : Évolution entre 0 et 4 jours du module d'indentation dans l'épaisseur d'échantillons de FKM (avec les trois courbes de la Figure 54 allégées de leurs écarts-types)	101
Figure 56 : Évolution entre 4 et 28 jours du module d'indentation dans l'épaisseur d'échantillons de FKM	102
Figure 57 : Évolution du module à rupture du FKM en fonction de la durée de vieillissement	104
Figure 58 : Évolution de la dureté Shore A du FKM en fonction de la durée de vieillissement.....	105
Figure 59 : Évolution du pourcentage atomique de silicium du FKM en fonction de la durée de vieillissement, au bord et au milieu de l'échantillon	106
Figure 60 : Courbe S-N avec différents critères dans le cas d'essais uni-axiaux : contrainte alternée. Essais réalisés sur des éprouvettes diabolos 3D lors de précédents travaux au sein du laboratoire [108], [114].	112
Figure 61 : Géométrie (en mm) des éprouvettes haltères utilisées pour les essais de fatigue. Épaisseur 2 mm.....	112
Figure 62 : Zone de prélèvement des échantillons pour les essais d'I.I.T.	113
Figure 63 : Évolution du module réduit d'indentation du matériau CR non fatigué en fonction de la position dans l'épaisseur, pour trois des six échantillons	114
Figure 64 : Comparaison des modules réduits d'indentation du CR en fonction des temps de fatigue et de la localisation des essais au sein de l'échantillon	115
Figure 65 : Évolution macroscopique de la contrainte alternée sur des essais de fatigue	116
Figure 66 : Évolution du module réduit d'indentation du CR en fonction du nombre de cycles, avec l'intégralité des mesures réalisées	117

Figure 67 : Évolution du module réduit d'indentation du CR en fonction du nombre de cycles et du % de vie en fatigue correspondant.....	117
Figure 68 : Influence des sels de zinc sur la courbe de traction d'un EPDM.....	122
Figure 69 : Courbe rhéométrique du mélange EPDM obtenue à 180°C	123
Figure 70 : Moyenne des profils de module d'indentation pour différents taux de vulcanisation : t20, t50, t70, t90, t100 et t400.....	125
Figure 71 : Profil des écarts-types rapportés aux moyennes, pour les taux de vulcanisation t20, t50 et t100.....	126
Figure 72 : Évolution du module d'indentation en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM ..	127
Figure 73 : Évolution de la rugosité arithmétique R_a en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM (cf. Chapitre 2 Partie III.2)	128
Figure 74 : Évolution de la dureté macroscopique Shore A en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM	129
Figure 75 : Comparaison, en valeurs normalisées, du module local et de la dureté macroscopique en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM	130
Figure 76 : Schématisation d'une section de courroie.....	133
Figure 77 : Défaillance par sortie de câblé.....	134
Figure 78 : Schématisation d'un câblé et de ses enductions.....	135
Figure 79 : Cliché M.E.B. d'un câblé contenu dans une courroie.....	136
Figure 80 : a) Photographie du banc de fatigue des courroies et b) Caractéristiques du banc et paramètres des essais de fatigue [1]	136
Figure 81 : Exemple d'une coupe de courroie de 2 mm d'épaisseur.....	138
Figure 82 : Exemple de zone pour profil d'indentation.....	139
Figure 83 : Clichés M.E.B. a) d'un câblé entier au grossissement x100 et b) d'une fraction de l'interface câblé-coussin au grossissement x350.....	140
Figure 84 : Hystérésis force-déplacement à 0, 15, 30 et 44MC, a) sur le coussin caoutchouc, b) sur caoutchouc interfacial, c) sur RFL et d) sur fibre polyamide	141
Figure 85 : Courbes de fluage à 0, 15, 30 et 44MC, a) sur le coussin caoutchouc, b) sur caoutchouc interfacial, c) sur RFL et d) sur fibre polyamide	142
Figure 86 : Profils d'indentation, a) sur courroie non vieillie et b) sur courroie fatiguée durant 44 MC	143

Figure 87 : Modules d'indentation des quatre matériaux constitutifs de l'interface câblé/coussin, a) sur courroie non vieillie et b) sur courroie fatiguée durant 44 MC	144
Figure 88 : Évolution des modules d'indentation en fatigue a) des quatre matériaux en fatigue et b) zoom sur le caoutchouc de coussin	145
Figure 89 : Micrographies M.E.B. de décohésions interfaciales. Les flèches rouges marquent des décohésions.	147
Figure 90 : Évolution en fatigue, a) du nombre moyen de décohésions par câblé et b) de la longueur moyenne des décohésions, à l'interface RFL-caoutchouc interfacial	147
Figure 91 : Histogrammes donnant le nombre de décohésions par intervalles de longueurs de 5 μm , a) sur courroie neuve et b) sur courroie après 44 MC	148
Figure 92 : Évolution en fatigue du taux de décohésion entre le RFL et le caoutchouc interfacial	149

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Échelle de Mohs [19], [20]	35
Tableau 2 : Résumé des principales grandeurs dans les cas de l'indentation sphérique, plane et conique pour les modèles de Love et Sneddon	41
Tableau 3 : Valeurs usuelles de l'exposant m et des coefficients correctifs ε et β pour les principales géométries d'indenteurs [22], [32]	47
Tableau 4 : Récapitulatif des études utilisant l'indentation instrumentée sur des élastomères	48
Tableau 5 : Propriétés mécaniques principales du FKM	59
Tableau 6 : Récapitulatif des grandeurs utilisées pour le calcul des propriétés mécaniques.....	65
Tableau 7 : Microscopies optiques de la surface moulée et de la tranche après quatre temps de vieillissement du FKM. Grossissements : x50 sur surface et x100 sur tranche	98
Tableau 8 : Micrographies M.E.B. de la surface moulée et de la tranche après quatre temps de vieillissement du FKM. Grossissements : x30 sur surface et x500 sur tranche	99
Tableau 9 : Propriétés mécaniques principales du CR	111
Tableau 10 : Propriétés mécaniques principales de l'EPDM étudié (avec sels de zinc)	122
Tableau 11 : Récapitulatif des temps correspondant aux différents taux de vulcanisation choisis, déterminés graphiquement par un rhéogramme de 20 min (cf. Figure 69)	124
Tableau 12 : Récapitulatif des temps correspondant aux t_{200} et t_{400} , extrapolés à partir des valeurs de t_{100} (et vérifiées par un rhéogramme de 50 min)	124
Tableau 13 : Récapitulatif des modules et des augmentations de modules des matériaux interfaciaux entre 0 et 44 MC.....	146

Liste des Annexes

Annexe I : Influence du pas d'indentation sur le module réduit	162
Annexe II : Caractérisation d'une distribution de charges au sein d'un élastomère par nanoindentation instrumentée	167
Annexe III : Topographie d'une empreinte d'indentation sphérique macroscopique	170
Annexe IV : Fluage/recouvrance d'élastomères indentés	172
Annexe V : Effets morphologiques de vieillissements thermiques supérieurs à 28 jours, sur FKM ..	175
Annexe VI : Application d'un modèle visco-élasto-plastique pour déterminer l'influence du vieillissement thermique sur les paramètres élastique, plastique et visqueux du FKM	177
Annexe VII : Publications et communications liées au travail de thèse.....	185

Introduction Générale

Ces travaux de thèse sur l'indentation instrumentée des élastomères ont été axés autour de la technique même d'indentation instrumentée, sur ses verrous scientifiques et techniques et son potentiel à apporter des éléments de compréhension à différentes problématiques inhérentes aux caoutchoucs.

Ces travaux s'inscrivent dans l'activité du Laboratoire LaMé qui a une expérience importante dans le domaine des élastomères. Les élastomères ont un comportement mécanique singulier dû notamment à leur structure macromoléculaire complexe. Ils sont dissipatifs et visqueux (leur réponse mécanique dépend des vitesses d'essais choisies), hyperélastiques, hautement déformables et très complaisants. Par ailleurs, la très grande variété d'applications des pièces en élastomères nécessite que ceux-ci puissent posséder une large gamme de propriétés mécaniques, physico-chimiques et thermiques. Toutes ces propriétés s'obtiennent en incorporant aux gommages de caoutchouc divers ingrédients qui, pour certains, créent des hétérogénéités locales. C'est notamment le cas des charges renforçantes de noir de carbone qui peuvent former des agglomérats pouvant atteindre la dizaine de micromètres. Les mélanges ainsi obtenus et vulcanisés donnent naissance, dans la plupart des cas, à des pièces élastomériques noires et non plastiques.

L'indentation à échelle sub-micrométrique est une technique de caractérisation mécanique utilisée et largement étudiée depuis trois décennies. Dérivée de l'essai de dureté, l'indentation instrumentée est à l'heure actuelle très plébiscitée par les industriels. Cet attrait est partiellement dû à son caractère non destructif et aux faibles volumes de matière nécessaires. Elle reste néanmoins une technique peu commune pour la caractérisation mécanique des élastomères. L'étude de leur dépendance au temps en fonction du protocole expérimental appliqué, n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée dans la littérature.

Cette technique a été utilisée au sein du laboratoire lors de la thèse de Chloé Valantin [1]–[4], et ce, grâce à sa capacité à sonder localement les propriétés mécaniques de composites polymères-élastomères à différents temps de fatigue. Cet outil était alors exploité à des fins comparatives entre différents composites. Depuis lors, ayant mesuré tout le potentiel de l'indentation instrumentée, le Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé, s'appuyant sur le CERMEL, la plateforme de transfert technologique et scientifique de l'Université de Tours, a lancé la présente thèse en collaboration avec l'institut P' de l'Université de Poitiers dont le Département de Physique et Mécanique des Matériaux est familier avec cette méthode de mesure.

Les travaux de cette thèse ont pour but de caractériser localement et quantitativement des caoutchoucs à l'aide de la technique d'indentation instrumentée. La compréhension de la réponse des élastomères à cet essai et le développement de la méthodologie doit ainsi permettre d'apporter des éléments supplémentaires à ceux obtenus avec les nombreux autres essais mécaniques réalisés sur les caoutchoucs (dynamiques, statiques, fatigue...).

Souhaitant *in fine* cartographier les propriétés mécaniques locales de ces matériaux à différents états et/ou sur pièces industrielles réelles, les objectifs sont les suivants :

- comprendre les résultats de l'indentation sur une large gamme de contextes expérimentaux (protocole, état de surface du matériau, contraintes environnementales...) en s'appuyant également sur des résultats de microscopie
- cibler les facteurs matériaux et environnementaux susceptibles de perturber les résultats des essais d'indentation
- appréhender et exploiter les effets dus à la viscosité des élastomères
- comparer les observations théoriques (présentes dans la littérature), expérimentales et la modélisation
- comparer le comportement global et local des élastomères

Enfin, il est important d'appliquer concrètement cette technique à des produits industriels. En effet, l'étude par indentation instrumentée doit permettre de mettre en lumière gradients, effets de vieillissement thermique ou de fatigue mécanique ainsi que l'influence de différents taux de vulcanisation.

Le présent manuscrit commence par une revue bibliographique dans le chapitre 1, centrée sur les généralités concernant les élastomères et la technique d'indentation instrumentée. À l'issue de ce premier chapitre, la stratégie de thèse est définie. Le chapitre suivant donne les détails de la mise en place d'un protocole d'indentation sur un élastomère synthétique (un fluoroélastomère), puisque l'indentation sur élastomères ne dispose pas d'un important support bibliographique. Les paramètres expérimentaux sont alors appliqués à l'étude de gradients de vulcanisation et vieillissement dans le chapitre 3. Enfin, le quatrième chapitre décrit les résultats de trois effets, mis en lumière par indentation instrumentée : la fatigue mécanique d'un polychloroprène, l'influence du taux de vulcanisation sur les propriétés locales de deux terpolymères d'éthylène propylène diène, et les gradients au sein d'un composite polymères-élastomères quatre couches.

Au total, quatre matériaux, ou composite, ont servis aux études exposées dans les différents chapitres. Ainsi, chaque matériau sera décrit en détail dans le chapitre concerné.

Les diverses applications exposées dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit ont été réalisées sur des matériaux entrant dans la composition de pièces industrielles fonctionnelles du domaine de l'aéronautique et de l'automobile. En effet, nous avons souhaité que ces travaux s'étendent au delà de la recherche fondamentale.

Pour clore ce mémoire, nous reviendrons sur les résultats marquants des diverses campagnes expérimentales ainsi que sur la myriade de perspectives ouvertes par ces travaux.

Chapitre 1

État de l'Art

I. Introduction

L'objectif premier de ce travail est d'identifier les difficultés liées à l'application de l'indentation instrumentée sur les élastomères afin d'apporter des solutions à certaines d'entre elles. Pour ce faire le cœur du travail consistait en l'élaboration puis la validation de protocoles expérimentaux.

In fine, l'aspiration était de pouvoir employer l'indentation sur les matériaux élastomères, de manière fiable, afin de capter des effets de microgradients au sein de produits en caoutchouc.

De ce fait, nous commencerons ce premier chapitre par un point bibliographique présentant les matériaux élastomères, leur élaboration ainsi que leurs propriétés mécaniques.

Sera ensuite détaillée la technique d'indentation instrumentée (I.I.T.) via l'historique de la mécanique du contact jusqu'à la nanoindentation, la méthode fondamentale du calcul des propriétés locales et les hypothèses considérées par celle-ci.

Nous verrons ainsi que le cadre théorique strict de l'I.I.T. fait émerger un certain nombre de facteurs impactant les résultats, avec, pour conséquence, un nombre restreint de travaux liés à l'indentation des élastomères, de surcroît lorsqu'il s'agit de caoutchoucs chargés, représentatifs des matériaux utilisés dans l'industrie et destinés à des produits fonctionnels.

II. Les matériaux élastomères

Le terme caoutchouc, ou élastomère, désigne un matériau macromoléculaire doté de propriétés élastiques plus ou moins importantes, intimement liées à l'environnement thermique. Ce sont en effet des polymères dont la particularité est d'avoir une température de transition vitreuse très basse, bien inférieure à leur température d'utilisation, leur conférant donc à cette température une forte déformabilité couplée à une faible rigidité (Figure 1). Ces caractéristiques font des élastomères des matériaux remarquables qui offrent des solutions techniques dans d'innombrables domaines et applications.

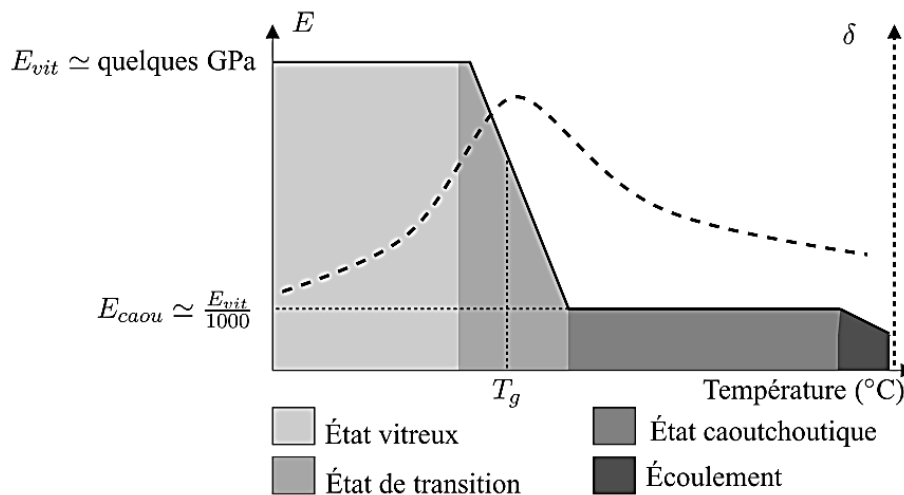


Figure 1 : Évolution du module élastique et de l'angle de perte en fonction de la température [5]

Outre leurs températures de transitions vitreuses, les élastomères se distinguent des polymères par leur physico-chimie complexe. En effet, les pièces fonctionnelles en caoutchouc sont formulées, c'est-à-dire que de nombreux ingrédients entrent dans leur composition. Les grandes familles de ces ingrédients et leurs usages sont décrits dans la partie suivante.

II.1. Composition

Les élastomères synthétiques sont issus soit de la chimie du carbone, soit de la chimie du silicium.

De la composition d'un mélange caoutchouc découlent ses propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et de mise en œuvre. Les propriétés recherchées pour un mélange doivent être apportées, autant que possible, par la gomme de base. Le reste de la formulation permettra, quant à lui l'amélioration desdites propriétés ainsi que l'apport éventuel de propriétés spécifiques. Les différents éléments constituant un mélange élastomère sont détaillés ci-dessous.

Les gommes de base

Les gommes peuvent tout d'abord revêtir deux natures. On trouve d'une part le caoutchouc naturel et d'autre part les caoutchoucs synthétiques. Le premier est issu de la saignée de certains végétaux. L'hévéa est la principale espèce végétale productrice de latex parmi toutes les plantes qui sécrètent celui-ci. La polymérisation du caoutchouc naturel se fait ainsi au cœur du végétal, *via* la photosynthèse. Les caoutchoucs synthétiques (hors silicones) sont, eux, issus de la pétrochimie et obtenus par polymérisation, polycondensation ou copolymérisation.

Ces caoutchoucs sont par ailleurs classifiés en trois catégories correspondant à différents usages.

On trouve en premier lieu les caoutchoucs dits à usages généraux : le caoutchouc naturel (NR), le polyisoprène de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR) et les copolymères butadiène-styrène (SBR). Ceux-ci possèdent de bonnes propriétés mécaniques et s'emploient aisément dans des conditions normales d'utilisation d'un point de vue chimique et thermique.

Les caoutchoucs spéciaux *i.e.* les copolymères d'isoprène-isobutylène, chlorés ou bromés (IIR, CIIR, BIIR), les polychloroprènes (CR), les copolymères de butadiène acrylonitrile (NBR) et les co- ou terpolymères d'éthylène-propylène et diène (EPM, EPDM), ont précisément été développés pour répondre à des besoins de résistances chimiques et thermiques supérieurs.

Enfin, les élastomères très spéciaux, comme par exemple les fluoroélastomères (FKM), les caoutchoucs nitrile hydrogénés (HNBR) et les silicones (VMQ), permettent quant à eux une utilisation des produits finis dans des environnements très sévères comme des températures extrêmes ou la présence de produits agressifs (solvants, carburants ...). Ils sont ainsi hautement performants vis-à-vis de la résistance pour laquelle ils ont été conçus mais peuvent, en contrepartie, être limités dans leur capacité à supporter les autres contraintes.

Il existe approximativement une vingtaine de ces gommes de base et chacune d'entre elles se décompose en plusieurs grades. Ces grades sont, par exemple, fonction de l'origine du latex et du taux d'impureté (pour le caoutchouc naturel), du procédé de fabrication (émulsion, solution, à chaud, à froid), du taux d'insaturation ou du taux des différents monomères.

Les charges

Les charges peuvent être catégorisées en fonction de leur faculté à renforcer un mélange caoutchouc. On différencie ainsi les charges dites renforçantes des charges semi-renforçantes et des charges inertes aussi appelées charges de dilution. Ces dernières, parmi lesquelles on retrouve la craie et le talc par exemple, revêtent un rôle purement économique en diminuant le prix de revient des mélanges.

Le potentiel renforçant des charges découle de trois composantes :

❖ La structure [6] :

Celle-ci correspond à différentes échelles d'organisation des particules de charge (Figure 2). En effet, les particules élémentaires nanométriques se regroupent sous forme d'agrégats (plus petite structure de charges indivisible). La structure définit la géométrie selon laquelle les particules s'agglomèrent entre elles (Figure 3). Une structure dite basse correspond à quelques particules regroupées en un agrégat peu ou prou sphérique tandis que la notion de structure haute fait référence à un assemblage de particules en « grappe » *i.e.* avec de nombreux branchements.

Lors d'un mélangeage imparfait, plusieurs agrégats peuvent se rassembler pour former un ensemble de plus grande échelle : les agglomérats. À l'inverse des agrégats, ceux-ci peuvent être fragmentés au cours d'actions thermo-mécaniques puisqu'ils possèdent des attractions plus faibles. La structure est ainsi un marqueur de la dispersion des charges dans la matrice élastomère et on conçoit aisément que meilleure est la dispersion, meilleur sera le renforcement.

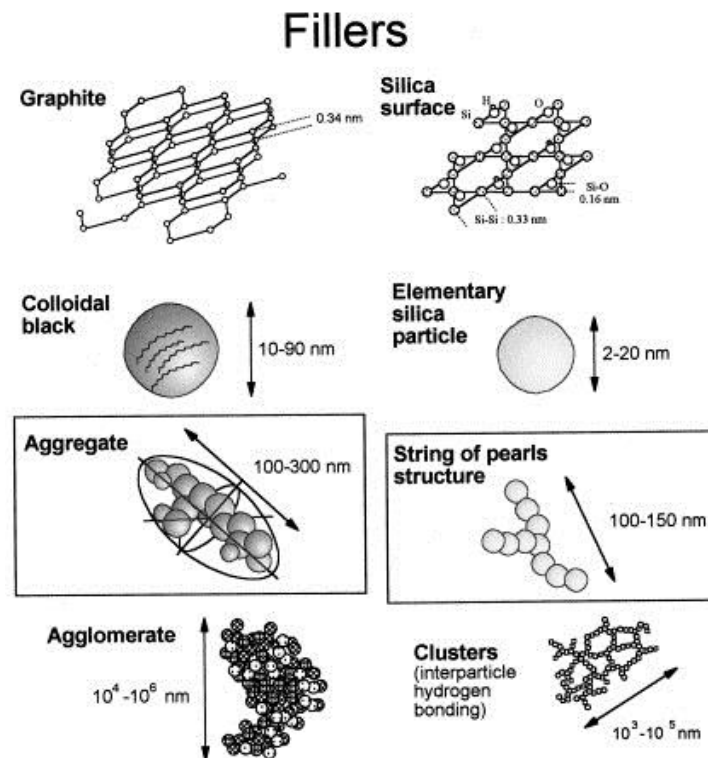


Figure 2 : Dimensions caractéristiques des charges [7]

❖ La surface spécifique :

Sa valeur est inversement proportionnelle à la taille des particules. Elle peut aller de quelques dizaines à plusieurs centaines de m^2/g . Le renforcement est d'autant plus important que la surface spécifique est grande en raison d'une surface d'accroche conséquente entre les charges et la matrice.

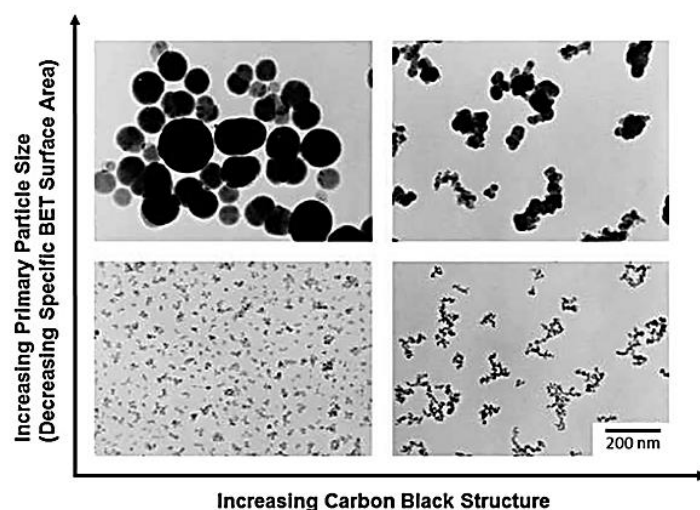


Figure 3 : Clichés M.E.T. de noirs de carbone donnant différentes combinaisons de structures et tailles de particules [6]

❖ L'activité chimique de surface :

Elle concerne les interactions charge-charge et charge-matrice. De par leurs natures chimiques proches, les noirs de carbone s'incorporent aisément dans des matrices hydrocarbonées tandis que les silices auront une bonne compatibilité avec les silicones. Néanmoins, grâce à des traitements de surface des charges ou à l'incorporation d'agents de couplage, on peut retrouver d'autres combinaisons de matrice-charge, *a priori* moins compatibles.

Globalement, les charges diminuent la mobilité des chaînes et augmentent donc la température de transition vitreuse et la viscosité des mélanges. Elles accroissent également la dureté et le module d'élasticité de ceux-ci (Figure 4) et, optimalement dosées, elles améliorent leur résistance à la rupture, au déchirement et à l'abrasion.

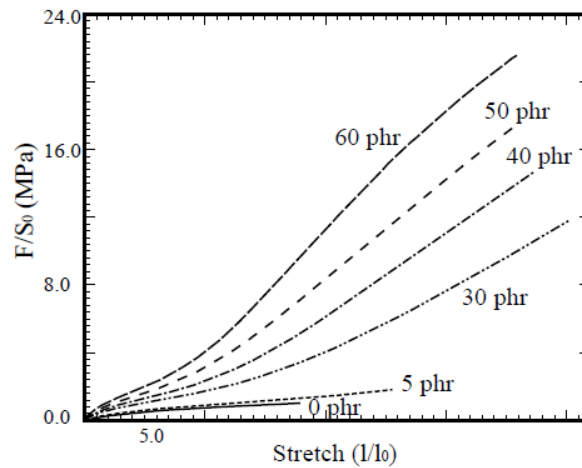


Figure 4 : Courbe contrainte-déformation en traction uniaxiale d'un SBR chargé à différents taux de noir de carbone [8]

Enfin, de par la structure qu'elles apportent au mélange, l'incorporation de charges donne naissance à un système matrice-charge complexe (Figure 5). En effet, au plus près des charges, on retrouve des gommes occluses intra- et inter-agrégats. La gomme qui, elle, se trouve à l'extérieur des agglomérats de charge mais à leur proximité immédiate est appelée gomme liée. Il en résulte alors une immobilisation de celle-ci. A mesure que l'on s'éloigne de la charge, la gomme retrouve la mobilité d'une gomme pure.

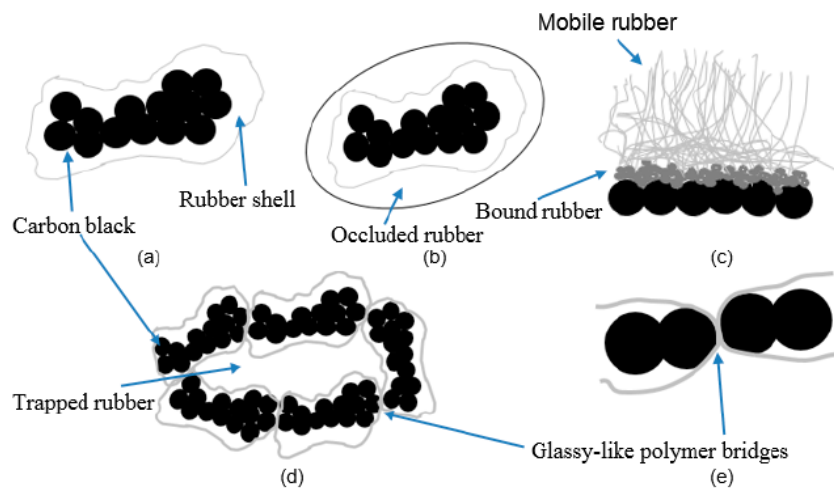


Figure 5 : Interactions matrice-charge au sein d'un HNBR, a) gomme fortement liée au noir de carbone, b) gomme occluse autour du caoutchouc lié, c) caoutchouc lié au voisinage des charges, couche intermédiaire et caoutchouc mobile, d) caoutchouc piégé entre des agrégats, au sein d'un agglomérat et e) agrégats de charges liés entre eux par une couche de caoutchouc vitreux [9]

Le système de vulcanisation

Les systèmes de vulcanisation à disposition pour la formulation des caoutchoucs peuvent être de diverses sortes. Néanmoins, leur objectif est systématiquement de créer un réseau tridimensionnel via l'addition de ponts entre les macromolécules d'élastomère et ce, grâce au procédé de réticulation.

Ces systèmes diffèrent en premier lieu selon l'agent réticulant employé. Il peut s'agir de soufre, de peroxyde ou, plus rarement, d'oxydes métalliques. Lors d'une réticulation au soufre (alors appelée vulcanisation), des atomes de soufre viennent lier les macromolécules entre elles (Figure 6). Les ponts ainsi créés peuvent être plus ou moins longs (en fonction notamment du nombre d'atomes par pont et donc en fonction de la quantité de soufre utilisée) et de cette longueur, dépendront les propriétés du matériau final. En effet, des ponts courts (monosulfures) mèneront, entre autres, à un matériau résistant bien au vieillissement thermique et présentant des déformations permanentes sous chargement cyclique plus faibles. Des ponts longs (polysulfures) quant à eux apporteront une meilleure résistance au déchirement et diminueront l'amortissement dynamique.

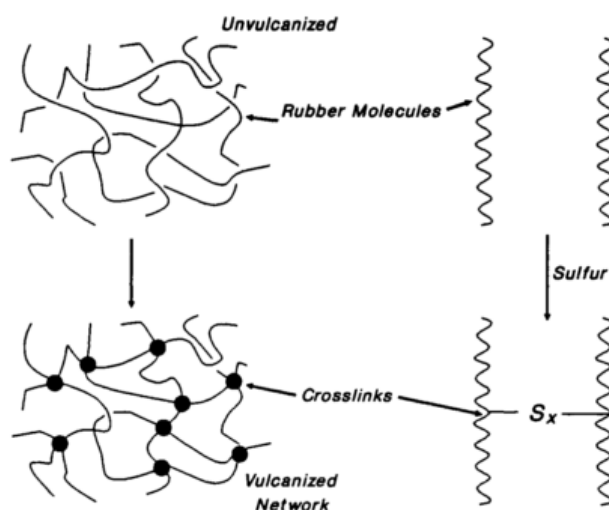


Figure 6 : Réticulation au soufre [10]

La réticulation au peroxyde n'occasionne pas d'ajout d'atomes extérieurs. En effet, les liaisons pontales résultant de celle-ci se font directement entre les atomes des macromolécules en créant des liaisons carbone-carbone. De par son mode d'action, le peroxyde est un agent vulcanisant quasi-universel alors que les gommés utilisées dans les mélanges vulcanisés au soufre doivent impérativement être insaturées. Par ailleurs, la réticulation au peroxyde permet l'obtention de matériaux thermiquement plus stables mais avec des propriétés mécaniques légèrement diminuées par rapport à celles résultant d'une vulcanisation.

Les autres ingrédients entrant dans la création d'un système de vulcanisation servent à activer et accélérer la réticulation. L'agent réticulant peroxyde nécessite un activateur, appelé coagent. Le soufre, quant à lui, est généralement activé à l'oxyde de zinc et à l'acide stéarique, et sa réaction avec

la matrice élastomère est rendue plus efficace par des accélérateurs (diminution du temps de vulcanisation et de la quantité de soufre à utiliser).

Les plastifiants

Des plastifiants, essentiellement des huiles naturelles ou synthétiques, peuvent être ajoutés à la formule de mélanges caoutchoucs. Ceux-ci peuvent jouer un rôle aussi bien dans l'étape de mise en œuvre que dans la recherche de propriétés. En effet, ces huiles permettent de faciliter le malaxage en abaissant la consistance du mélange et aident aussi à l'incorporation et la dispersion des charges dans l'élastomère. Elles sont aussi intéressantes d'un point de vue mécanique puisqu'elles rendent possible un abaissement de la dureté et de la résistance à la rupture et une amélioration de l'allongement à rupture. Par ailleurs, en accroissant la mobilité des chaînes, les plastifiants abaissent la température de transition vitreuse du matériau, le rendant alors mécaniquement plus efficace à basses températures. Enfin, ces ingrédients peuvent être employés à des fins économiques, pour diminuer le coût des mélanges en agissant comme adjuvant de dilution.

Les agents de protection

Afin de conserver la fonctionnalité de pièces en caoutchouc, il est primordial de s'assurer du maintien de leurs propriétés mécaniques dans le temps. Il est ainsi possible de prévenir le vieillissement des caoutchoucs par l'adjonction de protecteurs contre la température, l'ozone, l'oxygène ou les rayonnements ultra-violet. Ces facteurs environnementaux nuisent à l'intégrité de la microstructure en cassant les doubles liaisons, sites privilégiés des attaques extérieures.

Les ingrédients divers

Ces derniers sont utilisés afin d'apporter des propriétés bien spécifiques liées à des applications données. Ils impliquent aussi bien des colorants que des agents de mise en œuvre ou des ignifugeants.

En conclusion, la formulation des mélanges élastomères fait intervenir plusieurs catégories d'ingrédients avec, dans chacune d'entre elles, différents grades, différentes natures chimiques, différents composés chimiques. Par ailleurs, chaque ingrédient peut être ajouté en quantité variable. À titre d'exemples, dans le cas d'un système de vulcanisation à base de soufre, celui-ci peut être dosé de 0,5 à 1,5 parts pour 100 parts d'élastomère, en fonction notamment de la densité de réticulation désirée ; et un noir de carbone donné peut aussi bien être dosé à 15% qu'à 75%. Enfin tout ce travail de formulation peut être fait dans une infinité d'associations entre ingrédients. Il est cependant à noter que les ingrédients ne sauraient agir indépendamment les uns des autres. Lors de l'élaboration d'une formule, les interactions entre tous ces composants doivent donc être prises en compte. Cette quasi-infinité de mélanges possibles permet de répondre très précisément à quantité de cahiers des charges

tout en intégrant des contraintes de mise en œuvre et d'optimisation des coûts, et ce, selon le meilleur compromis possible (Figure 7).

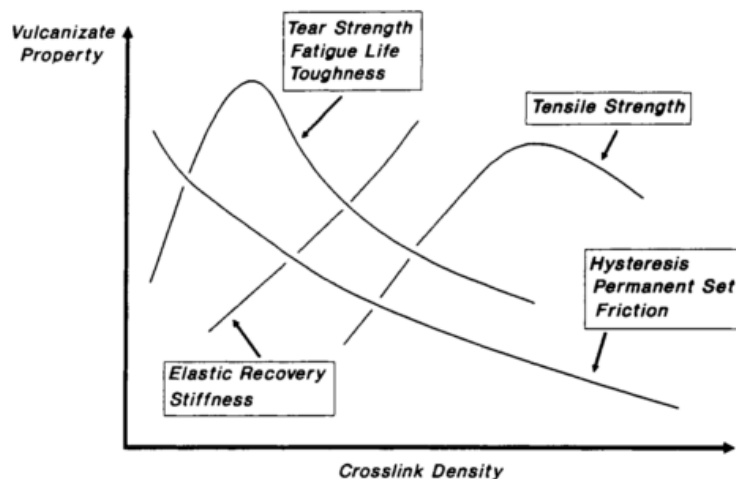


Figure 7 : Propriétés des vulcanisats en fonction de la densité de réticulation [10]

II.2. Mise en œuvre

La notion de mise en œuvre réunit les étapes de mélangeage, de mise en forme et de vulcanisation.

L'étape de formulation étant finalisée, les ingrédients doivent être rassemblés dans les proportions choisies, selon un ordre bien déterminé. Une formulation adéquate et un mélangeage bien contrôlé permettront l'obtention d'un matériau homogène et donc les propriétés mécaniques, chimiques et thermiques attendues. Ce mélangeage peut être opéré dans un mélangeur externe (à cylindres) ou interne. Ensuite divers procédés de fabrication sont possibles, en fonction du type de produits finis désirés : le moulage pour obtenir toutes sortes de formes et de volumes (notamment les éprouvettes de laboratoire), le calandrage pour l'obtention en forme de bandes (pneumatiques, courroies), l'extrusion pour des produits de grande longueur.

Les pièces ainsi mises en forme doivent enfin être réticulées (ou vulcanisées). La vulcanisation des élastomères est une réaction chimique activée par la température, classiquement entre 140°C et 200 °C. Ce procédé est une étape indispensable lors de la mise en œuvre des caoutchoucs puisque c'est lui qui va donner les propriétés mécaniques des mélanges. Le réseau tridimensionnel créé par les ponts entre macromolécules va notamment offrir une excellente réversibilité des déformations (élasticité) au vulcanisat ainsi obtenu. En effet, lorsqu'une éprouvette d'élastomère réticulé sera mise en extension, le glissement relatif des chaînes ne sera plus irréversible (comme dans le cas du matériau cru) mais totalement ou partiellement réversible, et ce grâce à la force de rappel exercée par le pontage.

Préalablement à cette opération, il est nécessaire de procéder à la caractérisation à cru du mélange afin notamment de déterminer le temps de l'optimum de vulcanisation. Pour cela, une petite quantité de matériau cru est soumise à du cisaillement à l'aide d'un rhéomètre, à la température de

vulcanisation désirée. Le couple de cisaillement en fonction du temps est alors suivi (Figure 8). La vulcanisation entraîne une augmentation de la viscosité et donc du couple appliqué pour maintenir une vitesse de déformation donnée et correspond donc à la phase croissante du rhéogramme. Le plateau de stabilisation du couple indique la fin du processus de vulcanisation. A ce stade, la valeur du plateau est proportionnelle à la densité de réticulation. L'optimum de vulcanisation est défini comme le temps auquel est atteint 90% du couple maximal, ce temps est appelé t_{90} .

Il peut arriver que le couple maximal chute à nouveau lorsque le caoutchouc est maintenu à température. Ce phénomène de réversion, dû à une sur-vulcanisation, dégrade certains mélanges (contenant un système de vulcanisation au soufre) et donc leurs propriétés mécaniques.

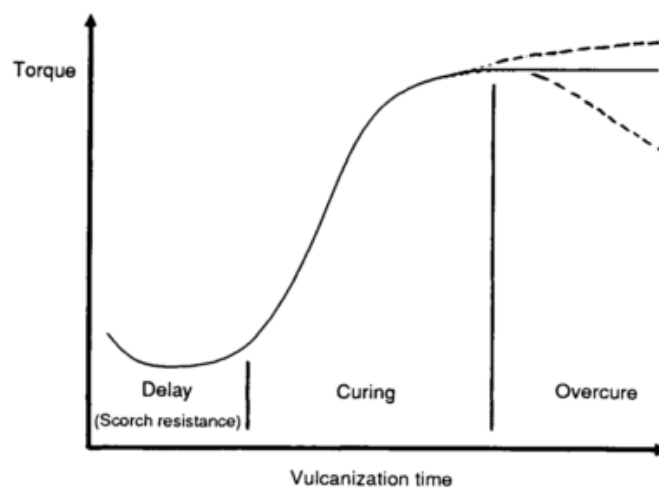


Figure 8 : Exemple de rhéogramme [10]

Concluons cette partie en rappelant que la mise en œuvre gouverne grandement les propriétés mécaniques du produit fini. Par exemple :

- la mise en œuvre sous forme d'une pièce massive pourra mener à des gradients au sein de l'épaisseur tandis que cela ne saurait être le cas avec une membrane fine
- certains procédés de fabrication comme le calandrage ou l'extrusion favorisent l'anisotropie du matériau en orientant les chaînes macromoléculaires dans une direction

La partie suivante se concentre sur les propriétés mécaniques des élastomères chargés réticulés, découlant directement des étapes de formulation et de mise en œuvre présentées ci-avant.

II.3. Principales propriétés mécaniques des élastomères chargés réticulés

Le comportement mécanique des élastomères est complexe et nombre de leurs propriétés contrastent avec celles d'autres matériaux tels que les métaux. La réponse mécanique des élastomères est principalement liée à la structure même du matériau à l'échelle moléculaire, et plus particulièrement aux mouvements des chaînes. Nous nous intéresserons ici aux propriétés des élastomères chargés réticulés, ceux-ci étant représentatifs des matériaux couramment employés dans l'élaboration des produits fonctionnels en caoutchouc. C'est le procédé de vulcanisation (ou de réticulation) qui permet de passer d'un matériau dont les propriétés mécaniques sont basses à moyennes à un matériau avec de bonnes propriétés mécaniques.

Cette section présente de manière non exhaustive les principales propriétés mécaniques des élastomères chargés réticulés. L'accent est mis sur les propriétés qui nous intéressent vis-à-vis de l'essai d'indentation instrumentée.

Élasticité

Les élastomères sont notamment appréciés pour la quasi-réversibilité de leur déformation.

A l'échelle d'une unique macromolécule de caoutchouc, l'élasticité s'explique en premier lieu par le niveau de branchement de celle-ci. En effet, plus une chaîne macromoléculaire est linéaire, plus elle sera résiliente et *a contrario* plus elle possède de groupements latéraux d'atomes, plus elle sera amortissante.

En outre, à l'échelle de l'enchevêtrement de nombreuses chaînes, l'élasticité des élastomères est d'origine entropique. En effet, les macromolécules de ceux-ci sont organisées en pelotes statistiques qui peuvent adopter un très grand nombre de conformations possibles. Lorsqu'une force mécanique extérieure s'applique au matériau, celle-ci tend à le déformer et diminue alors son entropie via un alignement des chaînes. Lorsque la sollicitation cesse, la microstructure tend à retrouver son état d'entropie maximale sous forme de pelotes. Par ailleurs, le recouvrement des dimensions initiales d'une éprouvette en caoutchouc est assuré par les ponts de réticulation qui exercent une force de rappel lors de la suppression de la contrainte.

Hyperélasticité

Lorsqu'un élastomère est soumis à un essai quasi-statique de traction, la courbe contrainte-déformation qui en résulte présente une forte non-linéarité au travers de plusieurs inflexions (Figure 9). Celles-ci permettent de scinder la courbe en trois domaines. Le premier se caractérise par une rigidité relativement importante, conséquence de la présence d'un réseau de charges. Il est aussi important de noter que ce premier domaine est quasi-linéaire et peut permettre l'extraction d'un module élastique reliant la contrainte à la déformation (Equation 1) :

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1)$$

Il est généralement admis que l'hypothèse de linéarité de la courbe n'est permise que pour des déformations n'excédant pas la dizaine de pourcent.

Le second domaine présente un adoucissement du matériau dû à la rupture du réseau de charges et au désenchevêtrement macromoléculaire. Enfin, une dernière rigidification est observée dans le domaine des grandes déformations. Celle-ci se produit quand la limite d'extension des chaînes est atteinte.

En l'absence de cristallisation sous contraintes, l'hyperélasticité, à l'instar de l'élasticité, est pleinement caractérisée par l'absence de comportement hystérétique dans un cas de charge-décharge.

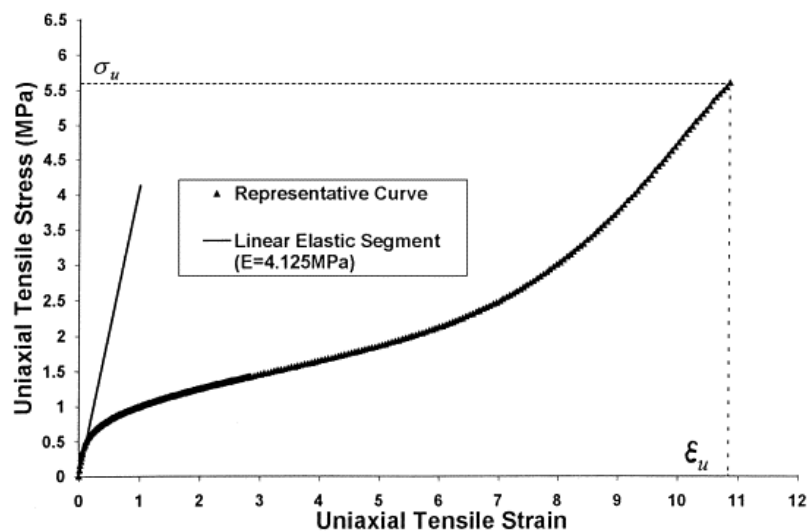


Figure 9 : Courbe de traction uniaxiale d'un polyuréthane [11]

Haute déformabilité

Une caractéristique importante de ces matériaux est leur capacité à tolérer de très grandes déformations sans se rompre et donc d'atteindre des allongements à rupture de plusieurs centaines de pourcents tout en présentant des résistances à rupture relativement élevées. Cette propriété est un effet direct de la microstructure des élastomères qui consiste en de très longues chaînes macromoléculaires.

(Quasi)-incompressibilité

Lorsqu'un élastomère est comprimé dans un espace confiné, il en résulte un taux de compression observé (rapport entre le volume comprimé et le volume initial) proche de 1. Cela s'explique par leur grande capacité à se déformer sans qu'il n'en résulte de changement de volume. Les élastomères sont ainsi dits quasi-incompressibles et possèdent un coefficient de Poisson théorique proche de 0,5.

Comportement visqueux et amortissant

On peut qualifier le caoutchouc de matériau dissipatif et amortissant. Ces caractéristiques sont notamment le résultat de son caractère visqueux. Sous sollicitation, les mouvements relatifs des chaînes entre elles sont entravés par la friction moléculaire. Expérimentalement cela se traduit par un auto-échauffement et une réponse non instantanée, retardée, du matériau par rapport à la sollicitation appliquée. En outre, la résistance opposée par les frottements internes est très fortement dépendante de la vitesse à laquelle le matériau est contraint ou déformé. Par conséquent, les modules qui peuvent être calculés sur de tels matériaux sont pléthoriques. Le déphasage comme la dépendance à la vitesse de sollicitation sont symptomatiques de la viscosité du matériau.

Comportement sous chargement cyclique

Au cours d'un essai de traction cyclique, les cycles de charge et de décharge ne se superposent pas et forment alors une boucle d'hystérésis. L'aire de celle-ci est proportionnelle à la quantité d'énergie dissipée entre le chargement et le déchargement. Elle caractérise donc la part dissipative (liée à la viscosité principalement) du comportement mécanique du matériau.

Un essai sous chargement cyclique d'un élastomère chargé met en exergue un phénomène appelé effet Mullins [12]. Il se caractérise par un adoucissement *i.e.* pour atteindre une déformation donnée, le niveau de contrainte à appliquer est supérieur au cours du premier cycle qu'au cours des cycles suivants (Figure 10). Au bout de quelques cycles (5 à 20), le comportement du matériau est accommodé et stabilisé.

Outre cet adoucissement, on observe une déformation résiduelle qui augmente avec le taux de charge à l'intérieur du mélange.

Les phénomènes à l'origine de ce comportement sont encore à l'étude. Parmi les hypothèses émises, on retrouve l'implication de phénomènes d'endommagement telle que la rupture entre les charges et la gomme ou même des charges elles-mêmes ainsi que des réorganisations microstructurales comme le désenchevêtrement des macromolécules ou le glissement de celles-ci autour des charges [13].

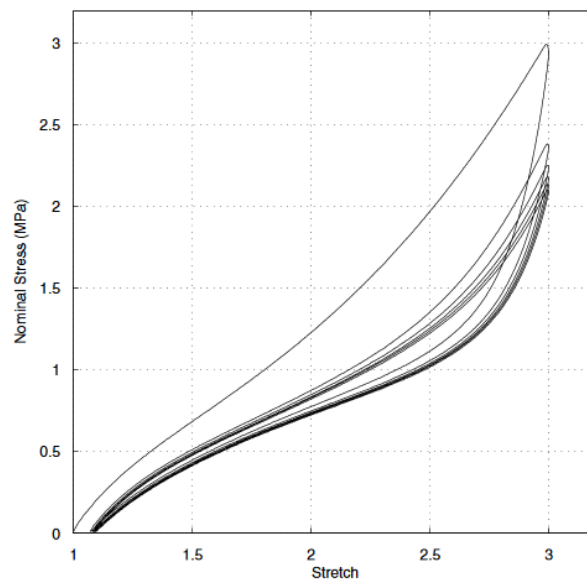


Figure 10 : Courbes de charge-décharge pour un caoutchouc naturel chargé de 20% de noir de carbone [14]

Effet de l'amplitude dynamique

Dans le domaine des petites déformations et sous chargement cyclique (dynamique pourra être employé par abus de langage), les élastomères présentent un comportement variable et non linéaire en fonction de l'amplitude de déformation : c'est l'effet Payne [15]. Expérimentalement, il en résulte une chute du module de stockage (*i.e.* caractérisant la part élastique du matériau) avec l'augmentation de l'amplitude de déformation.

A l'instar de l'effet Mullins, la manifestation de l'effet Payne se fait d'autant plus ressentir que le taux de charge augmente.

Ce comportement pourrait s'expliquer par la rupture du réseau de charge, inhibant ainsi une partie de leur potentiel de renforcement ou par la libération de caoutchouc occlus initialement confiné au cœur d'agglomérats de charges.

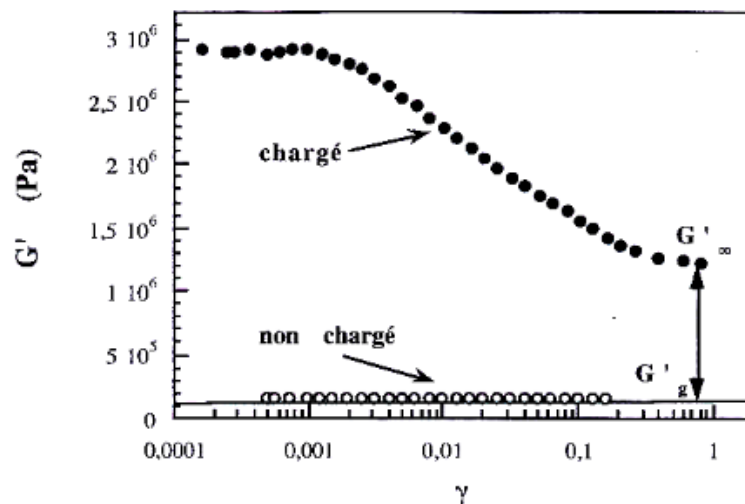


Figure 11 : Évolution du module de cisaillement élastique en fonction du taux de déformation, pour une matrice et une matrice chargée [16]

Effet de la fréquence de sollicitation

Eu égard à leur viscosité, le comportement des élastomères est également dépendant de la fréquence de sollicitation. Ce phénomène peut être observé *via* des essais d'analyse mécanique dynamique (D.M.A.). Lors d'un balayage en fréquence, l'accroissement de celle-ci va avoir pour conséquence une augmentation de la raideur et de la dissipation de l'élastomère. L'augmentation des modules E' et E'' est faiblement non linéaire.

Fluage et relaxation de contrainte

Le fluage se définit comme une déformation lente subie par un matériau visqueux sous l'action d'une force extérieure constante (Figure 12). Un essai de fluage consiste donc en un échelon de contrainte qui est ensuite maintenue constante durant un temps donné, dans des conditions isothermes. On suit alors l'évolution temporelle de la déformation.

Lors de l'échelon, dans le cas d'un élastomère chargé et réticulé, on observe une déformation élastique quasi-instantanée qui augmente progressivement par la suite.

De manière analogue au fluage, toujours dans le cas d'un élastomère chargé et réticulé, quand un matériau viscoélastique est soumis à une déformation donnée, constante, après une réponse élastique instantanée, on observe une chute progressive de la contrainte en fonction du temps : c'est la relaxation de contrainte [17].

Aux temps courts, celle-ci est généralement attribuée à des processus physiques tels que l'orientation des chaînes ou la densité du réseau ; tandis qu'aux temps longs, la relaxation est

préférentiellement gouvernée par des processus chimiques comme des réactions entre le matériau et son environnement (e.g. oxydation).

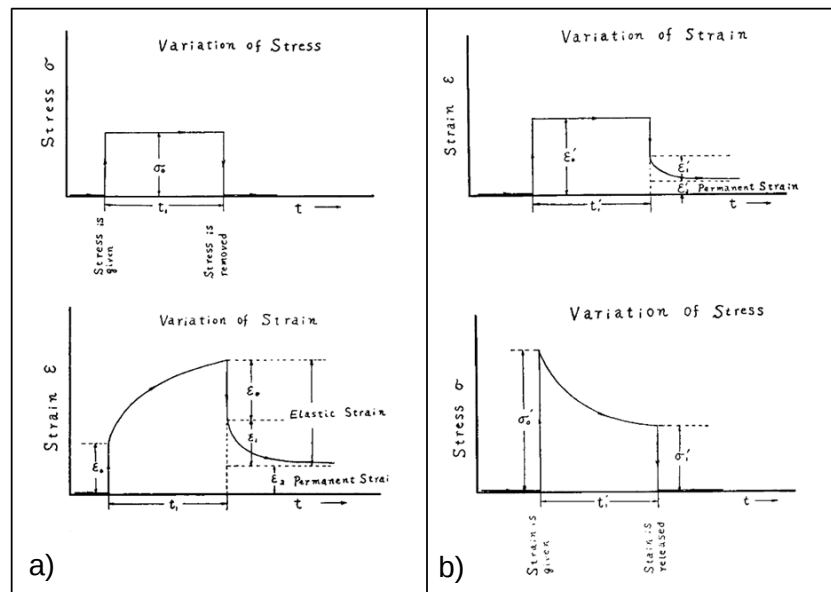


Figure 12 : Modes de déformation rencontrés en viscoélasticité, a) fluage et b) relaxation de contrainte [18]

Finalement cette partie décrivant les mélanges élastomères met bien en lumière la complexité de leurs comportements mécaniques qui, elle-même, s'explique par leur complexité microstructurale. En effet, la microstructure diffère en fonction de l'échelle d'observation : le matériau peut être considéré comme homogène à l'échelle macroscopique mais est assurément hétérogène à la dimension du micromètre (ou à dimension inférieure). De ce fait, l'indentation instrumentée paraît être une technique expérimentale particulièrement pertinente pour sonder les phénomènes locaux de tels matériaux. La description de cette technique, son historique ainsi que ses applications sont traités dans la partie suivante.

III. Essai d'indentation instrumentée (I.I.T.)

La technique d'indentation telle que nous la connaissons aujourd'hui a réclamé presque deux siècles de développements tant théoriques que technologiques. Les avancées nécessaires ont été rendues possibles par les travaux d'un petit nombre d'éminents scientifiques. Cette partie rend compte des différentes évolutions qui ont mené aux méthodes contemporaines de calcul de propriétés mécaniques par indentation instrumentée et ce, depuis les premiers travaux sur la mécanique du contact.

L'historique de l'indentation, parti de considérations théoriques, s'est attardé sur un certain nombre d'essais de dureté, encore très largement usités. Ces tests appartiennent à la gamme macroscopique de l'indentation. Ont ainsi suivi la micro puis la nanoindentation avec toutes les opportunités qu'offrent les nouvelles technologies.

Nota 1.1 : La norme ISO 14577-1 définit les différentes gammes d'indentation comme suit :

- macroindentation pour une gamme de force allant de 30 kN à 2 N,
- microindentation pour des forces inférieures à 2 N et des déplacements supérieurs à 200 nm,
- nanoindentation pour des déplacements inférieurs à 200 nm

III.1. Notion de dureté

Un des premiers tests de dureté utilisé dans le domaine scientifique fut mis en place par le minéralogiste Friedrich Mohs au XIX^{ème} siècle [19]. Celui-ci décrit la dureté en général comme étant la résistance d'un solide minéral au déplacement de sa matière. Son échelle de dureté, l'« échelle de Mohs », est une échelle non linéaire basée sur la capacité d'un matériau à rayer ou à être rayé par un des dix matériaux de référence. Il est ainsi très important de noter que la dureté Mohs ne se déduit qu'à partir d'essais comparatifs et, par conséquent, aucune valeur absolue de dureté ne peut être mesurée à partir d'une telle caractérisation. Les matériaux de référence ont été choisis afin d'obtenir une échelle allant de 1 pour le talc à 10 pour le diamant (Tableau 1), le 0 étant alors représentatif d'un état liquide de la matière.

Tableau 1 : Échelle de Mohs [19], [20]

Dureté	Minéral	Comportement en rayure
1	Talc	Friable sous l'ongle
2	Gypse	Rayable avec l'ongle
3	Calcite	Rayable avec une pièce de cuivre
4	Fluorite	Facilement rayable au couteau
5	Apatite	Rayable au couteau
6	Orthose	Rayable à la lime, par le sable
7	Quartz	Raye une vitre
8	Topaze	Rayable au carbure de tungstène
9	Corindon	Rayable au carbure de silicium
10	Diamant	Rayable avec un autre diamant

Nombre d'autres tests de dureté existent, non pas par rayage mais par pénétration pour la plupart. La diversité de ces essais permet de caractériser la dureté de matériaux classiques tels que les métaux (duretés Vickers, Rockwell, Brinell) mais également de matériaux plus exotiques tels que les composites résine-renforts (dureté Barcol) ou le bois (dureté Janka, dureté Monnin).

Ces différents types d'essais se distinguent les uns des autres par la géométrie des indenteurs (bille, cône, pyramide à base carrée, rectangulaire ou losange) et par les méthodes de calcul (aire projetée ou aire réelle de contact entre l'indenteur et le matériau).

Nous devons le premier essai de dureté moderne à l'ingénieur suédois Brinell au début du XX^{ème} siècle [21]. La procédure ainsi mise en place était des plus simples : presser une bille en acier dur entre deux plaques de différents aciers pour comparer la qualité de ces derniers *via* les dimensions des empreintes résiduelles. L'intérêt de la technique était alors purement industriel.

L'essai fait intervenir une bille, généralement en acier trempé, de diamètre pouvant aller de 10 à 1 millimètre. La dureté Brinell HB ou HNB , est le rapport de la force sur la surface réelle d'application de celle-ci (par opposition à la surface projetée) et est donc calculée comme suit :

$$HB = \frac{2F}{g \pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2)$$

avec F la force en Newton, g l'accélération de la gravité nécessaire ici pour la conversion entre kilogramme-force et Newton, D le diamètre de la bille et d le diamètre de l'empreinte rémanente.

La dureté Meyer HME est analogue à la dureté Brinell sauf qu'elle utilise l'aire de contact projetée lors du calcul. Il vient donc :

$$HME = \frac{4F}{g \pi d^2} \quad (3)$$

avec F la force en Newton, g l'accélération de la gravité et d le diamètre de l'empreinte résiduelle.

À la même époque, le test de dureté se voit offrir un nouvel essai et une nouvelle échelle : la dureté Rockwell. Celle-ci est, à vrai dire, subdivisée en neuf procédés distincts, dont deux principaux : la dureté Rockwell B (HRB), employant un pénétrateur sphérique et la dureté Rockwell C (HRC), impliquant un pénétrateur conique. On les définit respectivement par les expressions suivantes :

$$HRB = 130 - \frac{h}{0,002} \quad (4)$$

$$HRC = 100 - \frac{h}{0,002} \quad (5)$$

avec h la profondeur résiduelle.

La dureté Vickers (HV), quant à elle, implique l'utilisation d'un pénétrateur pyramidal à base carrée dont l'angle entre deux faces opposées mesure 136° . Il se distingue en outre de l'essai Brinell par le matériau constitutif du pénétrateur qui n'est plus l'acier mais le diamant. Cet essai permet par conséquent l'indentation de matériaux plus durs. La définition de sa dureté est la suivante :

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (6)$$

avec F la force en Newton et d le diamètre de l'empreinte résiduelle.

III.2. Vers une diminution des échelles de caractérisation

Une forte similitude existe entre toutes les duretés précédemment évoquées : elles sont déterminées après l'application de forces de l'ordre du kilogramme avec des indenteurs, et donc des empreintes, généralement de dimensions millimétriques. On parle communément de « macroduretés ». Par ailleurs, elles impliquent toutes une mesure optique des dimensions de l'empreinte résiduelle. C'est précisément cette mesure qui peut entacher le résultat final d'erreurs non négligeables, *a fortiori* lorsque l'échelle d'observation décroît dramatiquement : erreur d'environ 20% sur la mesure optique de la diagonale d'une empreinte Vickers de $5\mu\text{m}$ et pouvant aller jusqu'à 100% si celle-ci mesure moins de $1\mu\text{m}$ (selon [22]). Cet argument est l'une des principales raisons au développement du test d'indentation instrumentée qui permet de suivre en continu la force appliquée et le déplacement résultant. Le second, mais néanmoins primordial, bénéfice de l'instrumentation du test de dureté est la pertinence de son application aux matériaux purement élastiques ou viscoélastiques. En effet, avec une définition classique de la dureté, un élastomère posséderait une dureté infinie puisque l'empreinte résiduelle « plastique » tendrait vers zéro (dû à la réversibilité et donc au recouvrement des déformations). De ce point de vue, une mesure de la dureté sur de tels matériaux sous charge est indispensable. Considérant ces difficultés, la mesure continue des grandeurs force-déplacement présente des avantages substantiels par rapport aux méthodes antérieures pour la détermination des propriétés mécaniques des matériaux.

En 1951, trente ans après l'invention de la dureté Vickers, le scientifique russe Berkovich développe une pointe en diamant, pyramidale à base triangulaire équilatérale, à laquelle il donne son nom [23]. Ce nouvel indenteur fut créé sur le constat qu'un unique point de concourt entre les quatre faces des pointes Vickers ou Knoop est très difficile à obtenir par affûtage. De par cette contrainte technique, ces pointes présentent un important défaut au sommet puisque les quatre faces se rejoignent en une ligne ; ce qui ne saurait être le cas pour l'indenteur Berkovich. Celui-ci a été conçu de manière à ce que l'aire de contact réelle obtenue pour une charge donnée soit la même qu'en dureté Vickers, donc avec un demi-angle au sommet de $65,03^\circ$. Cette pointe Berkovich initiale a par la suite été modifiée (nommée alors Berkovich modifié), de demi-angle $65,27^\circ$, pour obtenir une égalité des aires de contact projetées entre les deux tests.

La dureté Martens HM est définie pour les indenteurs pyramidaux. Au même titre que la dureté Meyer, il s'agit d'un mode de calcul et non d'un type d'essai. Il s'agit du rapport de la force sur l'aire de contact réelle. On obtient alors, pour les indenteurs Vickers et Berkovich :

$$HM = \frac{F}{26,43h_c^2} \quad (7)$$

Rappel : Pour une charge donnée, les aires de contact réelles sont égales en Berkovich initial et en Vickers, résultant alors de la même expression de la dureté Martens.

III.3. Considérations théoriques

Parallèlement au développement de l'essai de dureté, une très forte attention est portée à la mécanique du contact.

C'est l'ingénieur et physicien allemand Heinrich Rudolf Hertz, célèbre pour avoir donné son nom aux ondes hertziennes, qui est à l'origine d'un travail théorique colossal et de grand intérêt scientifique qui pose les fondements de la mécanique du contact élastique à la fin du XIX^{ème} siècle [24], [25]. Il s'intéresse ainsi au contact de deux corps élastiques isotropes, parfaitement lisses et déformables, qui exercent l'un sur l'autre une pression finie répartie sur la surface de contact. Cette surface est petite devant les dimensions des solides et par conséquent, seul le cas des petites déformations est considéré. Pour ce faire, il utilise la photoélasticimétrie, qui est une méthode optique basée sur l'observation des franges d'interférence, également appelées anneaux de Newton, apparaissant entre les deux lentilles en verre de différents rayons mises en contact. Avec ce cas d'étude, il cherche les solutions des dimensions de la surface de contact, de la distribution de la pression normale sur celle-ci ainsi que de la forme et de l'ordre de grandeur des champs de pression. Il donne ainsi son nom à la théorie du « contact de Hertz ».

Cette théorie étant basée sur le contact entre deux solides déformables, nous pouvons d'ores et déjà introduire le module combiné, plus généralement appelé module réduit E_r , explicité dans la partie suivante (Partie III.4) tel que [26] :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (8)$$

avec les indices 1 et 2 correspondant aux deux solides, E leurs modules d'Young et ν leurs coefficients de Poisson. Cette équation exprime le module E_r au contact comme la combinaison des propriétés élastiques des deux solides : la plupart du temps un indenteur rigide et un échantillon déformable.

Dans le même temps, le mathématicien français Joseph Boussinesq, résout le problème associé au chargement ponctuel d'un massif élastique semi-infini par un corps rigide sphérique ou cylindrique plan [27]. Il propose la résolution du problème et de son inverse : détermination de la forme de la zone déformée et des déplacements normaux au plan indenté dans la zone de contact à partir de l'intensité et de la distribution de la pression ou traction normale, ou détermination de la pression normale connaissant les déplacements et la région d'application de ladite pression.

Milieu du XX^{ème} siècle, le mathématicien anglais Augustus Love considère le problème de Boussinesq avec une géométrie d'indenteur en cône de révolution [28]. Ses travaux s'inscrivent donc également dans le cadre du chargement d'un milieu élastique semi-infini par un solide considéré rigide devant celui-ci. On lui doit notamment la relation qui relie la profondeur de contact h_c à la profondeur maximale h_{max} (Figure 13) décrivant ainsi la topographie du contact indenteur-échantillon :

$$\frac{h_c}{h_{max}} = \frac{2}{\pi} \quad (9)$$

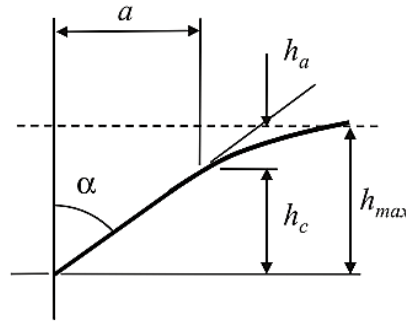


Figure 13 : Géométrie d'une indentation conique, avec affaissement périphérique au contact [22]

Cette relation occupe une position centrale dans la mise en place théorique de l'indentation puisqu'elle intervient dans la relation force-déplacement $P = f(h)$ explicitée ci-après. Néanmoins, ce rapport est la conséquence d'une hypothèse forte (affaissement aussi appelé sinking-in) sur la réponse du matériau à la pénétration d'une pointe. La question de la validité de l'Équation 9 peut alors être aisément soulevée pour des matériaux suspectés de se comporter différemment (bourrelet périphérique, affaissement plus ou moins prononcé). Il est primordial de garder cette dernière remarque à l'esprit puisque h_c est précisément la grandeur critique à quantifier pour un calcul précis et fiable de l'aire de contact et, par incidence, des propriétés mécaniques.

La contribution du mathématicien Ian Sneddon aux travaux de Boussinesq et de Love est telle qu'il a généralisé les solutions du contact élastique à tout indenteur axisymétrique de géométrie quelconque : poinçon plat à section circulaire, cône, sphère, parabolôïde de révolution et ellipsoïde de révolution [29], [30].

En donnant, pour chacune de ces géométries, l'expression $P(h)$ (voir récapitulatif Tableau 2), il permet de déduire une forme quasi-universelle de cette relation :

$$P = kh^n \quad (10)$$

avec k et n des constantes. k est un paramètre matériau et dépend donc de la nature mécanique du contact (élastique, élastoplastique...) et n est fonction de l'indenteur considéré. Cette équation, explicitée par Sneddon pour de nombreuses géométries d'indenteurs, donne des valeurs remarquables de n égal à 1 pour un cylindre plan, à 2 pour un cône et à 1,5 pour une sphère [31].

D'où la forme générale de la rigidité de contact $S = dP/dh$ en fonction du rayon de contact entre l'indenteur et le matériau testé :

$$S = 2aE_r \quad (11)$$

Cette relation est applicable à tout indenteur axisymétrique.

Les Équations 10 et 11, de par leur simplicité, sont très reconnues par la communauté scientifique et se retrouvent dans toute publication relevant de l'indentation, où elles sont bien souvent désignées comme « équations de Sneddon ».

Ces différentes théories, bien que fondamentales et de très grande portée, nécessitent quelques précautions dès lors qu'elles doivent être appliquées puisqu'elles se restreignent à des cas de figure bien précis. En effet, force est de constater qu'un certain nombre d'hypothèses fortes a été fait pour arriver aux solutions analytiques exposées ci-avant. Parmi les plus importantes, nous pouvons citer : le comportement du matériau supposé purement élastique, un échantillon semi-infini et non rugueux, un indenteur infiniment rigide, donc non déformable (sauf pour le contact de Hertz) et axisymétrique, le profil du contact qui doit présenter un affaissement bien précis de $h_c/h_{max} = 1/2$ pour un contact sphérique et de $h_c/h_{max} = 2/\pi$ pour un contact conique, et, enfin, un contact sans autre force que celle exercée par l'indenteur *i.e.* sans friction ni adhésion. Si certaines de ces conditions peuvent être aisément satisfaites, il paraît inévitable, pour certains matériaux ou type d'échantillons, de se trouver hors du cadre théorique ainsi spécifié.

Tableau 2 : Résumé des principales grandeurs dans les cas de l'indentation sphérique, plane et conique pour les modèles de Love et Sneddon

Type d'indenteur	Sphère	Poinçon cylindrique plan	Cône
h pour $r \leq a$	$h = \frac{1}{2} \frac{a^2}{R} \left(2 - \frac{r^2}{a^2} \right)$	NC	$h = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) a \cot(\alpha)$
$h_c(h_{max})$	$h_c = \frac{1}{2} h_{max}$	NC	$h_c = \frac{2}{\pi} h_{max}$
$A_p(h_c)$	$A_p = 2\pi R h_c$	$A_p = \pi R^2$	$A_p = \pi \tan^2(\alpha) h_c^2$
$P(h_c)$ et/ou $P(h_{max})$	$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h_{max}^{3/2}$ [26]	$P = 2E_r R h$ [30]	$P = \frac{\pi}{2} E_r a h_c$ [28] $P = \frac{2}{\pi} E_r \tan(\alpha) h_{max}^2$ [29]
$S(h_{max})$	$S = 2E_r R^{1/2} h_{max}^{1/2}$	$S = 2E_r R$	$S = \frac{4}{\pi} E_r \tan(\alpha) h_{max}$

NC : non concerné

avec a , le rayon de contact à la force maximale ; r , le rayon de contact à un instant t avant d'atteindre la force maximale ; R , le rayon de la bille ou du cylindre et α , le demi-angle au sommet.

III.4. Extraction des propriétés mécaniques par indentation instrumentée et hypothèses de calcul

L'indentation instrumentée à faible échelle, telle qu'elle est employée actuellement, s'appuie sur les considérations et solutions théoriques exposées précédemment. Oliver et Pharr [32], [33] sont, pour ainsi dire, à l'origine de la contribution majeure à l'extraction de la dureté et du module élastique par indentation. Ils s'appuient principalement sur les travaux de Sneddon et Doerner et Nix [34].

Notons, avant de poursuivre, que les matériaux indentés à l'époque étaient majoritairement élastoplastiques. Ainsi, afin de respecter l'hypothèse d'un comportement élastique pur, les équations décrites ci-après sont basées sur les courbes de décharge (car, même si la charge est élastoplastique, la décharge, elle, est uniquement élastique).

La détermination des propriétés mécaniques nécessite en premier lieu la compréhension et la description mathématique de la courbe force-déplacement à la décharge. Dans la littérature, deux approches sont décrites pour lier ces deux grandeurs. La première est celle de Doerner et Nix, qui ont étudié l'indentation Berkovich de matériaux cristallins comme l'aluminium et le silicium. Ils observent alors que les courbes de décharge expérimentales sont linéaires sur au moins les premiers

30%. La seconde est celle d'Oliver et Pharr qui constatent sur une grande variété de matériaux (aluminium, quartz, saphir, tungstène...) que les courbes de décharge sont mieux décrites par une loi puissance de la forme :

$$P = A(h - h_f)^m \quad (12)$$

avec A , m des constantes matériau évaluées par la méthode des moindres carrés et h_f la profondeur finale (en $P = 0$) également estimée par les moindres carrés.

Nota 1.2 : Cette équation possède l'avantage de ne présumer d'aucune valeur sur la quantité de l'affaissement périphérique i.e. aucune hypothèse forte n'est faite sur le rapport h_c/h_{max} .

L'ajustement par une loi, quelle qu'elle soit, nécessite avant tout le choix de la portion de la décharge expérimentale à utiliser. Par exemple, Doerner et Nix utilisent 30% de celle-ci tandis que la norme ISO 14577 conseille de n'en utiliser pas moins de 50% (80% idéalement).

La deuxième étape de l'analyse consiste en la dérivation de la fonction précédemment ajustée en $P = P_{max}$ et $h = h_{max}$. La grandeur $S = dP/dh$, raideur ou rigidité de contact, est alors obtenue :

$$S = A m (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (13)$$

L'intersection de cette tangente avec l'axe des déplacements permet d'accéder à la hauteur de contact h_c . Cette façon de déterminer h_c provient de l'« approximation du poinçon plan ». En effet, la décharge d'une indentation faite avec un indenteur cylindrique plan est parfaitement linéaire puisque l'aire de contact est constante. Dans le cas de l'indentation conique, le début de la décharge est linéaire et le cas du cylindre plan peut alors être transposé (Figure 14). Sachant que $h_{max} = h_a + h_c$ ainsi que $h_{max} = h_{ec} + h_{rc}$, si $h_a = h_{ec}$ alors $h_c = h_{rc}$.

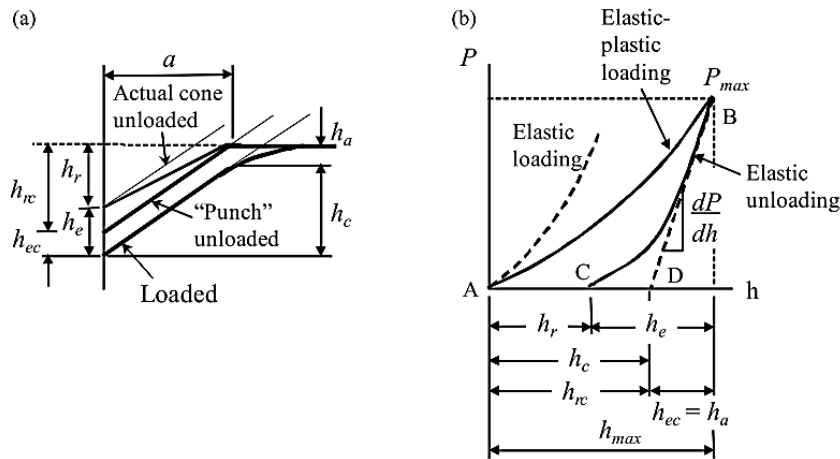


Figure 14 : Indentation conique et « approximation du poinçon plan », a) schéma du contact indenteur-échantillon à la charge et à la décharge et b) courbe force-déplacement [22]

Ne reste plus qu'à procéder à la correction de h_c (Figure 15) puisque l'approximation sous-estime cette grandeur lorsqu'elle est utilisée avec d'autres géométries d'indenteurs. Oliver et Pharr écrivent donc :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (14)$$

ε étant un coefficient correctif, dépendant de la géométrie de la pointe. Le choix de sa valeur a notamment fait l'objet d'une étude, détaillée dans le papier de Pharr et Bolshakov [35]. Ils s'appuient sur les travaux d'Oliver et Pharr [32] qui observent que l'exposant m de la loi puissance (Équation 12), d'ailleurs très bien ajustée aux données expérimentales, varie d'un matériau à un autre, se trouvant alors dans l'intervalle $[1,2 ; 1,6]$. Les valeurs de cet exposant diffèrent alors de manière non négligeable de celles annoncées par les équations de Sneddon qui, avec l'hypothèse d'un comportement élastique pur, devraient être fixes et égales à $m = 1$ pour l'indentation cylindrique et $m = 2$ pour l'indentation conique. m est précisément la variable dont dépend le coefficient ε (Figure 16, Équation 15). L'expression $\varepsilon(m)$ [33], [35] permet d'obtenir les valeurs de ε , comprises entre $[0,79 ; 0,74]$, associées à l'intervalle $[1,2 ; 1,6]$ de m . Expérimentalement, Oliver et Pharr obtiennent des m de 1,4 en moyenne, qui se rapprochent alors de la valeur 1,5 associée aux indenteurs du type paraboloïde de révolution. Le coefficient ε correspondant est de 0,75, et l'utilisation de cette valeur est donc la plus répandue en indentation Berkovich.

$$\varepsilon = m \left[1 - \frac{2\Gamma\left(\frac{m}{2(m-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)}\right)} (m-1) \right] \quad (15)$$

avec Γ la fonction mathématique gamma.

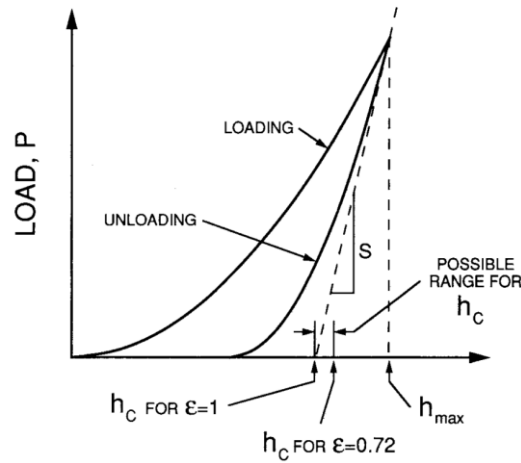


Figure 15 : Détermination de h_c à partir de la courbe d'indentation, en fonction de différentes valeurs de ε [32]

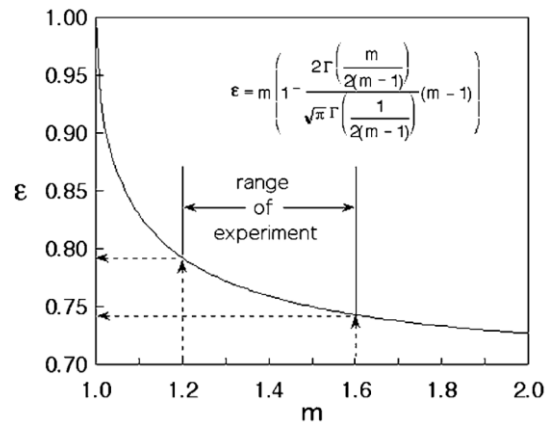


Figure 16 : Valeurs du coefficient ε en fonction de l'exposant m , selon Équation 15 [35]

Connaissant la hauteur de contact ainsi que la géométrie de l'indenteur, les dimensions du contact peuvent alors être obtenues. Notamment, l'aire de contact projetée A_p pour une pyramide Berkovich modifiée parfaite :

$$A_p = 3\sqrt{3}\tan^2(\alpha)h_c^2 = 24,5h_c^2 \quad (16)$$

avec α , l'angle de face, égal à $65,27^\circ$ pour une pointe Berkovich modifiée (voir Figure 17).

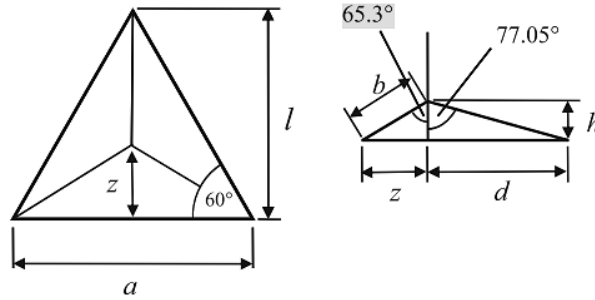


Figure 17 : Géométrie d'un indenteur Berkovich [22]

Cependant, aucun indenteur n'étant idéalement pointu, Oliver et Pharr donnent :

$$A_p = 24,5 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (17)$$

avec C_1 à C_8 , des coefficients visant à tenir compte du défaut de pointe. Ces coefficients sont déterminés à partir de la calibration de la fonction d'aire par méthode inverse sur un matériau dont le module d'indentation est parfaitement connu : généralement la silice fondue. Bien que n'ayant pas de sens physique, cette expression s'est trouvée être à même de décrire l'aire pour une large gamme de géométries d'indenteurs.

L'ensemble des grandeurs « clé » ainsi calculées, les propriétés mécaniques du matériau testé peuvent être extraites.

La dureté d'indentation H , qui est associée à la plasticité des matériaux, est définie telle que :

$$H = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (18)$$

Puisque le contact est circulaire pour tout indenteur axisymétrique, de l'Équation 11, il vient :

$$S = \frac{2\sqrt{A_p}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (19)$$

Par réarrangement, nous obtenons l'expression du module élastique réduit, également nommé module d'indentation :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p}} \quad (20)$$

Cette équation s'est par la suite enrichie, grâce à Oliver et Pharr en 2004, pour pouvoir être appliquée aux indenteurs pyramidaux, soit :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_p}} \quad (21)$$

avec β , un coefficient autorisant l'application de l'Équation 20 à l'indentation non axisymétrique. Ce coefficient a été largement discuté dans la littérature [22], [33] et ce, pour de multiples géométries d'indenteurs (sections, angles...) et types de matériaux (avec différents coefficients de Poisson, écrouissables ou non). Usuellement, il se trouve dans l'intervalle [1,02 ; 1,08] mais c'est King [36] qui est à l'origine de la valeur de 1,034 classiquement utilisée avec une pointe Berkovich en étudiant numériquement la manière dont la non-circularité du contact affecte l'Équation 19 avec un indenteur plan à section triangulaire. Une autre importante contribution à l'étude de β est celle de Hay et al. [37]. Ils s'appuient en effet sur les résultats analytiques de Sneddon et sur des simulations par éléments finis pour définir une expression de ce facteur, et ce à partir de nombreuses valeurs de coefficients de Poisson et d'angles d'indenteurs :

$$\beta = \pi \frac{\left[\frac{\pi}{4} + 0,1548 \cot(\alpha) \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right]}{\left[\frac{\pi}{2} - 0,8312 \cot(\alpha) \frac{(1-2\nu)}{4(1-\nu)} \right]^2} \quad (22)$$

avec α , le demi-angle inclus de l'indenteur et ν , le coefficient de Poisson du matériau testé.

Le Tableau 3 ci-dessous résume les valeurs usuelles des grandeurs m , ε et β .

Tableau 3 : Valeurs usuelles de l'exposant m et des coefficients correctifs ε et β pour les principales géométries d'indenteurs [22], [32]

Type d'indenteur	m	ε	β
Sphère	1,5	0,75	1
Cône	2	0,727	1
Berkovich ¹	1,5	0,75	1,034
Coin cube ¹	1,5	0,75	1,034
Knoop ¹	1,5	0,75	1,012
Vickers ¹	1,5	0,75	1,012
Cylindre plan	1	1	1

¹ : se comporte comme un paraboloïde de révolution au regard du m

Les relations vues dans cette partie sont très fortement théoriques. Elles ont en effet été mises en place par des mathématiciens et physiciens. L'établissement de ces équations originelles a bien évidemment nécessité un certain nombre de postulats mais les cas idéaux décrits ne sauraient être représentatifs de la kyrielle de cas expérimentaux réels qui peuvent être rencontrés. Cette théorie a néanmoins fait l'objet de nombreuses recherches avancées mais celles-ci se limitent fréquemment à des matériaux cristallins (métalliques ou minéraux) ainsi qu'à de la simulation numérique.

Dans la partie qui suit nous allons donc voir l'état actuel des travaux concernant l'indentation des élastomères.

IV. L'indentation des élastomères

Les recherches bibliographiques présentées en Parties II et III nous ont amené à nous interroger quant à l'application de l'indentation instrumentée sur les élastomères. Les années 2000 marquent l'impulsion de l'étude de celle-ci. Cet engouement tardif, par rapport à l'indentation sur métaux, céramiques *etc.*, pourrait éventuellement s'expliquer par l'écart existant entre les hypothèses théoriques de la mécanique du contact et les caractéristiques des élastomères. Citons principalement :

- hypothèse d'un milieu à indenter homogène vs. hétérogénéités locales dans les mélanges élastomères chargés (industriels)
- hypothèse d'un comportement élastique pur (en réalité élastoplastique) vs. viscoélasticité des élastomères

Le Tableau 4 présente un récapitulatif de ce que l'on peut trouver dans la littérature.

Tableau 4 : Récapitulatif des études utilisant l'indentation instrumentée sur des élastomères

Référence	Elastomère de base	Présence de charges	Ordre de grandeur de P_{max}	Ordre de grandeur de h_{max}	Phénomène(s) étudié(s)
[38]	PDMS		mN		Etude de l' adhésion pointe-matériau
[39]	PDMS	Non	$10^2 \mu\text{N}$	mm	Influence du substrat latéral sur un film libre
[40]	PDMS	Non	mN	$10^1 \mu\text{m}$	Effet du substrat
[41]	PDMS		$10^1 \mu\text{N}$	10^2 nm	Etude de l' adhésion pointe-matériau
[42]	PDMS		μN	μm	Etude de l' adhésion pointe-matériau et du point de contact initial
[43]	PDMS	Non	mN	μm	Comparaison nano-DMA vs. DMA
[44]	Silicone	Non	10^1 mN	10^2 nm	Effet d'un vieillissement thermique sur la dureté H
[45]	PDMS		10^1 nN	10^2 nm	Prise en compte de l' adhésion dans le modèle d'Oliver et Pharr

[46]	PDMS	Non	N	$10^2 \mu\text{m}$	Comparaison entre courbe de charge expérimentale et modèle de Sneddon
[47]	PDMS	Non	$10^1 \mu\text{N}$	μm	Etude de l' adhésion pointe-matériau
[48]	PDMS		10^1mN	10^2nm	Etude de l' adhésion pointe-matériau
[49]	PDMS		$10^1 \mu\text{N}$	μm	Etude de l' adhésion
[50]	Silicone et IIR	Non	10^1mN		Modélisation viscoélastique
[51]	PDMS	Non	$10^2 \mu\text{N}$	$10^1 \mu\text{m}$	Influence de la métallisation , comparaison EF , expérimental, modèle O&P et aires in-situ
[52]	PDMS	Non	$10^2 \mu\text{N}$	μm	Modélisation de la relaxation
[53]	Silicone	Non	10^2mN	$10^2 \mu\text{m}$	Etude de plusieurs temps de charge
[54]	PDMS	Non	$10^1 \mu\text{N}$	μm	Etude de l' adhésion
[55]	PDMS	Non	10^2nN	10^1nm	Modélisation de l'influence de la rugosité
[56]	PDMS	Non	mN	$10^1 \mu\text{m}$	Etude de l' adhésion
[57]	Silicone	Non	$10^1 \mu\text{N}$	μm	Modélisation viscoélastique
[58]	PDMS	Non	10^2mN	$10^2 \mu\text{m}$	Etude de $H = f(h_{max})$
[59]	PDMS	Non	$10^2 \mu\text{N}$	μm	Etude de l' ISE avec différents temps de charge
[60]	PDMS	Non	$10^1 \mu\text{N}$	μm	Etude de l' adhésion
[61]	IR	Noir de carbone	10^2mN		Etude de gradient interfacial d'un assemblage de deux caoutchoucs
[62]	SBR, NR et IR	Noir de carbone	10^1mN		Cartographie de gradients de vulcanisation
[63]	SBR	Noir de carbone	mN	$10^1 \mu\text{m}$	Effets de la rugosité
[64]	BR et BIMS	Noir de carbone		$10^1 \mu\text{m}$	Gradients dans l'épaisseur
[65]	EPM et EPDM	Non	$10^1 \mu\text{N}$	μm	Comparaison de différentes vulcanisations

[66]	EPDM et FKM		N	$10^2 \mu\text{m}$	Etude de vieillissements thermiques en solution, sous contrainte
[67]	NR et IIR	Noir de carbone ou silice		μm	Effet de vieillissements UV, chlore, température, ozone
[68]	NR	Non	10^2 mN	$10^2 \mu\text{m}$	Modélisation hyperélastique
[69]	PU	Non	10^2 mN	$10^1 \mu\text{m}$	Modélisation visco-hyperélastique

Cases vides : information non disponible

Toutes ces études peuvent être regroupées en quelques grandes thématiques. On retrouve en effet de manière récurrente l'étude de l'adhésion matériau-pointe, de la modélisation et quelques applications matériau avec du vieillissement ou la recherche de gradients de propriétés mécaniques.

En outre, ce tableau met en lumière la prédominance des PDMSs (silicones) non chargés dans la littérature. Le fait est que ces matériaux, de par l'absence de formulation complexe et leur caractère très peu dissipatif, ne sauraient représenter l'immense diversité des matériaux élastomériques.

De plus, nombre de papiers sont consacrés à des phénomènes ciblés *e.g.* l'adhésion matériau-pointe ou l'indentation « *size effect* » mais, à notre connaissance, aucun ne dresse de bilan global quant aux verrous scientifiques à lever pour appliquer convenablement l'indentation instrumentée aux élastomères.

V. Conclusion

Les élastomères présentent un comportement mécanique complexe, issu d'une structure fortement hétérogène aux échelles macroscopique et mésoscopique. Citons en tout premier lieu les hétérogénéités structurelles avec notamment la présence d'agglomérats de charges. Les autres hétérogénéités potentielles sont liées au process (hétérogénéité de la vulcanisation menant à un effet cœur-peau) ou au cycle de vie du produit (vieillissement thermique ou chimique, fatigue avec endommagement voire fissuration).

La quasi-infinité de mélanges élastomères permet d'embrasser des gammes de comportements mécaniques, thermiques et de fatigue extrêmement larges. En contraste de la documentation très large des comportements globaux, peu de travaux ont été consacrés à la réponse locale de ces matériaux (notamment aux interfaces), malgré les besoins des communautés académique et industrielle.

Cet état de l'art a nourri bon nombre de réflexions nécessaires à l'étude présentée dans le chapitre suivant. Cette étude est réalisée sur un élastomère relativement bien documenté au laboratoire compte tenu de ses applications aéronautiques (FKM) et consiste en la mise en place un protocole d'indentation (préparation des échantillons incluse) qui est ensuite appliqué à un ensemble de problématiques importantes tant d'un point de vue académique qu'industriel.

Chapitre 2

Développement de Protocoles d'Indentation sur un Élastomère Synthétique Chargé

I. Introduction

L'objectif général de ce chapitre est de développer un protocole expérimental robuste et justifié en vue de l'utiliser par la suite au cours de quatre études applicatives. L'un des principaux aspects auquel nous nous sommes intéressés est la manière dont les mesures mécaniques locales sont impactées par la vitesse de sollicitation, puisque les élastomères, de par leur comportement visqueux entre autres, présentent une forte dépendance au temps.

La présentation de la mise en place expérimentale et des résultats est ainsi précédée par une synthèse bibliographique du large choix de protocoles de chargement-déchargement que l'on peut trouver dans la littérature. Cette synthèse, bien que non exhaustive, présente pour chaque protocole, ses avantages et/ou utilisations préconisées.

II. Revue bibliographique des cinématiques de chargement

La consigne originelle consiste simplement en une montée puis une descente en force. Cette consigne est surtout utilisée en indentation élastoplastique, par Loubet *et al.* [70] par exemple. Mais, afin de convenir au contexte de la décharge purement élastique dans le cadre de l'indentation sur matériaux à composante visqueuse, nombre de travaux utilisent une troisième phase. Celle-ci consiste en un maintien de la force (ou du déplacement) maximale durant un temps choisi pour permettre au matériau de fluer (ou de relaxer, selon le type de pilotage) et ainsi pouvoir négliger les effets dus à la viscosité lors du retrait de la pointe et du calcul des propriétés mécaniques.

Plusieurs allures de ce protocole « en trapèze » sont proposées dans la littérature. En effet, dans certains cas d'indentations sur polymères, l'hystérésis peut dévoiler le phénomène de « *nose effect* » ou « *bulge effect* » (Figure 18). Cette déformation de la courbe repose sur une augmentation du déplacement alors même que la force décroît puisque, sous l'effet de la viscosité, le déplacement est retardé par rapport à l'application de la sollicitation et la force peut rester suffisante aux premiers instants de la décharge pour permettre le fluage du matériau. La conséquence directe de ce phénomène est une pente à la décharge S largement surestimée voire négative et des valeurs de propriétés mécaniques erronées. L'apparition de ce « nez », témoin d'une importante viscosité, est favorisée par un temps de maintien trop court, une vitesse de décharge trop lente ou une force maximale appliquée trop importante [71].

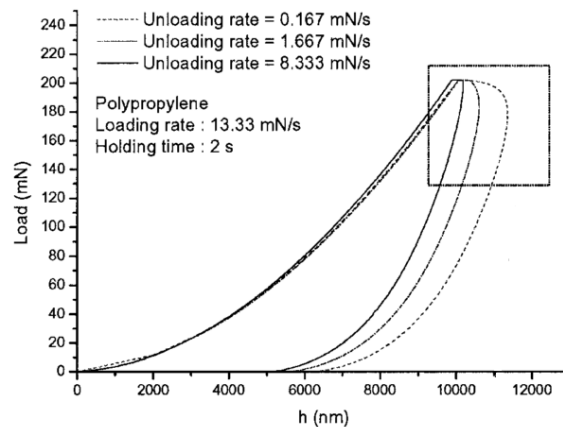


Figure 18 : Courbes force-déplacement à différentes vitesses de décharge sur polypropylène et manifestation du « nose effect » à basses vitesses de déchargement [72]

Les consignes « en triangle » ou « en trapèze » représentent l'immense majorité des protocoles utilisés. Néanmoins, au cours du développement de l'indentation instrumentée sur matériaux viscoélastiques (polymères inclus), de nombreuses autres fonctions de chargement ont été imaginées et étudiées par les équipes de recherche. Les équipements laissent en effet aux expérimentateurs une grande liberté quant au protocole d'application de la charge.

Nota 2.1 : Nous parlerons ici du pilotage le plus communément usité i.e. le pilotage en force mais la plupart des instruments proposent également les protocoles décrits ici avec un pilotage en déplacement voire en vitesse de déformation.

L'éventail de ces protocoles est vaste et permet de s'adapter à de nombreux types d'applications. Le protocole employé doit avoir fait l'objet de trois choix : celui du nombre de phases de chargement/maintien/déchargement (triangle, trapèze, par paliers), celui de la fonction de force appliquée (linéaire, quadratique ou exponentielle) et celui du mode de sollicitation (quasi-statique ou cyclique).

II.1. Choix des phases de chargement

Oliver et Pharr proposent un protocole (Figure 19) permettant d'assurer une décharge purement (ou tout du moins majoritairement) élastique : le plateau de maintien à la force maximale décrit ci-avant, ainsi que trois pré-cycles, permettent de vérifier la réversibilité des déplacements.

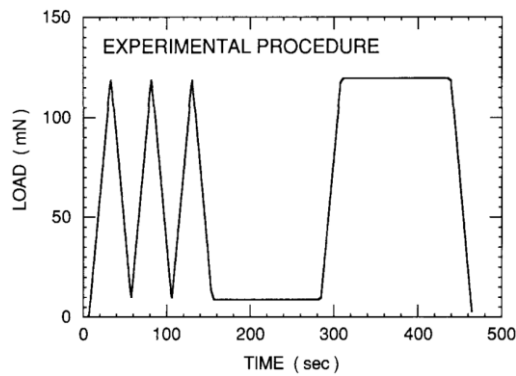


Figure 19 : Consigne temporelle de la force avec précyclage [32]

Un autre type de protocole est l'indentation cyclée avec augmentation de la force maximale et maintien de celle-ci à chaque incrément (Figure 20). Ce type d'essai est par exemple utilisé par Tang et Ngan [71] sur un polypropylène afin d'investiguer la phase de fluage à différentes forces. D'une manière générale un tel protocole permet de suivre en continu et au cours d'un même essai, la pente à la décharge et donc la dureté et le module, et ce, en fonction de la force ou du déplacement.

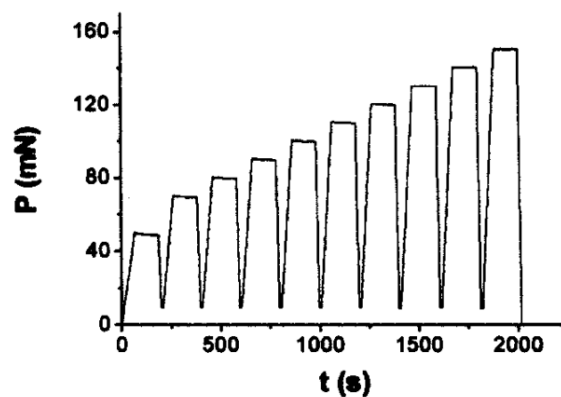


Figure 20 : Protocole avec charge incrémentale et plateaux de maintien [71]

En outre, dans le domaine des élastomères quelques travaux s'appuient sur des essais dits anhystrétiques, obtenus par une montée progressive en force par paliers avec temps de maintien à chaque incrément, puis une descente similaire par paliers (Figure 21). Cet essai, vraisemblablement adapté d'essais mécaniques à l'échelle globale [73], [74], a notamment été employé sur du caoutchouc naturel [68], du polyuréthane [69] et du silicone PDMS [57] non chargés. Bien qu'il ne permette pas d'extraire de valeurs de propriétés mécaniques (puisque la décharge ne peut pas être modélisée par les lois décrites dans le Chapitre 1 Partie III.4), ce protocole doit permettre d'obtenir une réponse la plus élastique possible par une hystérésis d'équilibre si les paliers sont assez longs et que les plateaux à la charge et à la décharge tendent à se rejoindre.

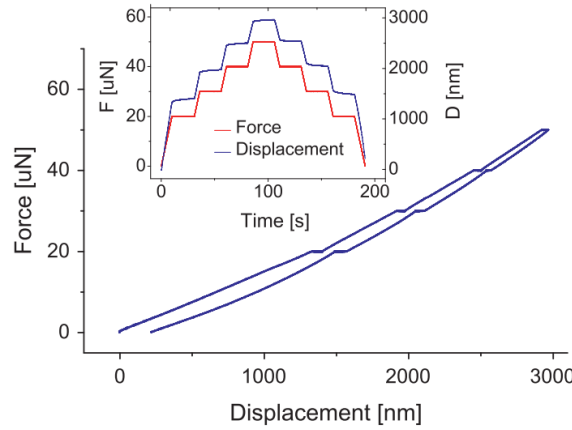


Figure 21 : Protocole avec application de la charge par paliers [57]

II.2. Choix de la fonction de charge

Pour l'indentation des élastomères, des fonctions de chargement autres qu'un chargement linéaire (*i.e.* quand il y a proportionnalité entre la force et le temps) peuvent être envisagées de manière pertinente. En effet, de nombreux travaux d'indentation instrumentée sur matériaux visqueux utilisent une charge dite exponentielle. Ce type d'application de la force est notamment décrit dans les papiers de Mayo et Nix [75] et de Lucas *et al.* [76]. Le chargement exponentiel doit effectivement pouvoir mener à une vitesse de déformation constante (Figure 22) au cours de la phase de montée en force selon l'équation suivante :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\dot{P}}{P} \quad (23)$$

Ainsi, pour obtenir $\dot{P}/P$ constant, il faut une consigne de chargement du type :

$$P(t) = P_0 \cdot \exp(B \cdot t) \quad (24)$$

avec P_0 la force à $t = 0$ et B la constante qui donnera la valeur de $\dot{P}/P$.

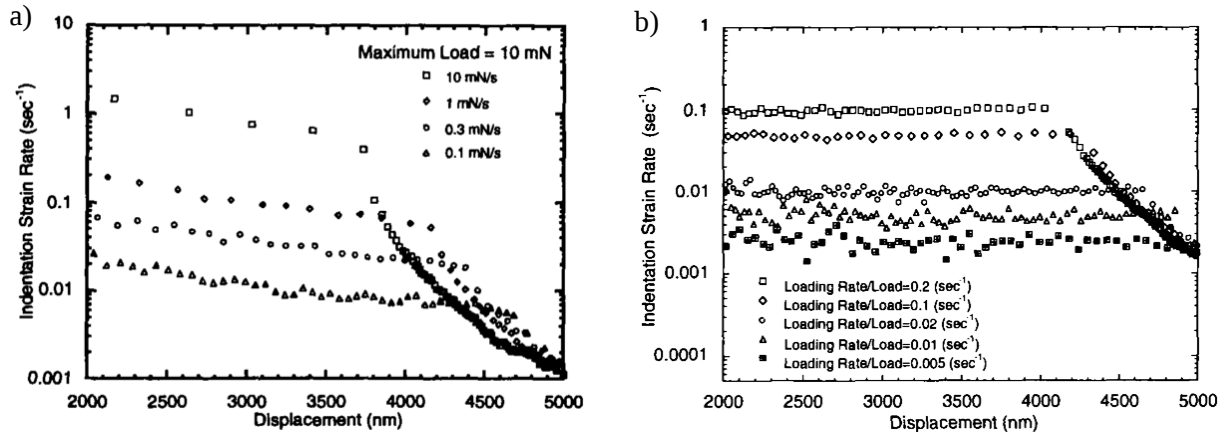


Figure 22 : Vitesses de déformation avec chargement, a) linéaire et b) exponentiel [76]

Le fait de pouvoir contrôler un paramètre tel que la vitesse de déformation est très attractif dès qu'il s'agit d'indentation de matériaux présentant une composante visqueuse. C'est la raison pour laquelle la littérature témoigne d'une émergence de ce type d'essai, notamment sur les polymères [77].

Enfin, afin d'étudier la relaxation et plus largement la réponse en force en fonction du déplacement appliqué, il est possible de contrôler un essai d'indentation en déplacement. Néanmoins, les machines commerciales étant asservies en force, le contrôle en déplacement ne peut se faire que par l'intermédiaire d'une boucle retour. Ainsi, un essai à « déplacement contrôlé » se fera *via* une évolution quadratique de la force en fonction du temps [53] :

$$P(t) = P_{max} \left(\frac{t}{t_{charge}} \right)^2 \quad (25)$$

avec t_{charge} la durée de la phase de montée en force jusqu'à P_{max} .

II.3. Choix du mode de sollicitation

Pour finir, pour leurs essais, les chercheurs ont le choix du mode de sollicitation. La technique initiale est l'indentation instrumentée dite quasi-statique. Elle s'oppose à l'indentation instrumentée cyclique communément appelée CSM (Continuous Stiffness Measurement) ou nano-DMA. Comme son nom l'indique, cette méthode permet de suivre en continu, au cours de l'essai, la rigidité de contact et donc les propriétés mécaniques de l'échantillon. Cette technique est intéressante pour les matériaux à composante visqueuse puisque la superposition de la consigne de force classique et d'une excitation sinusoïdale de faible amplitude et de haute fréquence (Figure 23) permet de remonter à des grandeurs telles que E' le module de stockage (élastique), E'' le module de perte (visqueux) et $\tan(\delta)$ le coefficient d'amortissement de notre matériau.

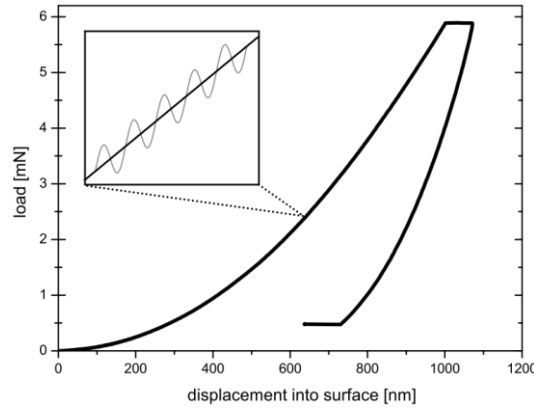


Figure 23 : Principe du chargement en nanoindentation dynamique [78]

On impose une force, qui, sous notation complexe, s'écrit :

$$P(t) = P_0 \exp(i\omega t) \quad (26)$$

avec P_0 l'amplitude de force et ω la pulsation.

Il en résulte le déplacement :

$$h(t) = h_0 \exp(i\omega t + \varphi) \quad (27)$$

avec h_0 l'amplitude de déplacement résultant de l'excitation décrite à l'Équation 26 et φ l'angle de phase.

On décrit alors les modules dynamiques :

$$E' = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p}} \quad (28)$$

$$E'' = C_c \omega \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p}} \quad (29)$$

avec C_c le coefficient d'amortissement du contact.

Nota 2.2 : Au regard de leurs expressions respectives, on peut remarquer que $E' = E_r$ i.e. le module élastique en dynamique est égal au module en indentation quasi-statique. Cela peut s'expliquer par le fait que le calcul de E_r est basé sur l'hypothèse d'un comportement purement élastique (par opposition à l'élasto-plasticité).

Ainsi :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} = \frac{C_c \omega}{S} \quad (30)$$

L'I.I.T. cyclique connaît ainsi son essor sur les matériaux visqueux [43], [51], [64], [77], [79]–[81] puisque c'est la méthode la plus apte à caractériser leur viscosité. Pour rappel, c'est cette même viscosité qui engendre de nombreuses contraintes expérimentales en obligeant les expérimentateurs à adapter leurs protocoles de test.

La partie à venir donne les détails expérimentaux de la première campagne d'essai fondamentale de ces travaux de thèse, avec, entre autres, le choix de notre protocole, qui s'appuie sur la revue bibliographique exposée ci-avant.

III. Matériau et méthodes

Nous reprécisons ici que plusieurs applications de l'indentation instrumentée sur divers élastomères seront présentées dans ce manuscrit. Ainsi, par souci de clarté, chaque matériau et méthodes expérimentales utilisés seront décrits dans les chapitres et/ou parties concernés.

Dans ce chapitre, il s'agit donc de décrire le fluoroélastomère qui a été caractérisé par des outils de microscopies (interférométrie et microscopie électronique à transmission), ainsi que par indentation instrumentée et quelques mesures de traction à l'échelle macroscopique pour compléter les mesures locales.

III.1. Matériau : Fluoroélastomère (FKM)

Comme explicité dans le Chapitre I Partie II.1, les fluoroélastomères (FKM, FFKM, fluorosilicones) sont des élastomères destinés à des usages spécifiques puisqu'ils se distinguent notamment par leur excellente résistance aux hautes températures.

La matrice utilisée ici est un terpolymère de vinylidène, d'hexafluoropropylène et de tétrafluoroéthylène. Elle contient 68% en masse de fluor et est saturée i.e. elle ne possède pas de doubles liaisons. L'encombrement stérique des atomes de fluor protège la chaîne principale des

attaques extérieures. Sa température de transition vitreuse T_g se situe aux alentours de -15°C (valeur relativement élevée qui ne permet pas l'utilisation du matériau en deçà de -10°C). D'un point de vue mécanique, ses propriétés principales sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Propriétés mécaniques principales du FKM

Dureté (Shore A)	65
Densité	1,8
Viscosité Mooney (Nm) à 125°C	25
Déformation à rupture (%)	400
Contrainte à rupture (MPa)	18
Module à 20% (MPa)	1,8
Module à 100% (MPa)	4

Le soufre ne pouvant être utilisé ici en raison de la saturation de la matrice, l'agent de réticulation est un peroxyde organique de la famille des diacyles. Un coagent de réticulation (un isocyanurate de triallyl) est ajouté à la formule afin d'améliorer la densité de réticulation tout en limitant les risques de grillage (cuisson prématurée) du mélange lors de la vulcanisation.

Le renforcement du mélange est, quant à lui, assuré par du noir de carbone (taille de particules supérieure à 200 nm et surface spécifique de quelques m^2/g) et par une silice fumée (surface spécifique d'environ $130\text{ m}^2/\text{g}$).

Le mélange (masterbatch) issu de cette formulation, est ensuite mis en forme et réticulé. Les produits obtenus ici sont des plaques de 2 mm d'épaisseur moulées et vulcanisées sous presse pendant 20 minutes à 180°C . L'étape finale est une post-vulcanisation en étuve à 200°C pendant 2 heures.

En terme d'application, ce fluoroélastomère se destine au domaine de l'aéronautique, en tant que tube pour la protection de harnais électriques. En effet, il possède une résistance à la chaleur sèche de 250°C pendant plus de 1000 heures, est très stable en présence de produits chimiques agressifs *e.g.* huiles minérales, solvants hydrocarbonés et est ininflammable et auto-extinguible.

Le matériau ainsi présenté a été caractérisé par divers moyens expérimentaux. Préalablement à toute mesure mécanique locale, deux techniques de microscopies ont été exploitées et sont présentées dans les deux parties suivantes.

III.2. Interférométrie à lumière blanche

Cette technique permet l'observation des reliefs et donc de la rugosité des surfaces.

Deux types de surfaces avec, *a priori*, deux niveaux de rugosité différents ont été caractérisés :

- la surface brute qui est la surface externe étendue des plaques de laboratoire obtenues par compression sous presse
- une surface qui a été préparée. Pour ce faire, des coupes transversales de la plaque ont été prélevées avec une lame de rasoir à usage unique.

Un premier contrôle visuel, *i.e.* sans instrument de microscopie, permet à lui seul de différencier ces deux types de surface. En effet, la surface brute moulée apparaît mate tandis que la surface coupée est remarquablement plus brillante.

Outre ces observations préliminaires, la quantification des valeurs de rugosité étaient nécessaires. Des mesures d'interférométrie à lumière blanche ont été engagées avec un Wyko NT1100 afin d'apprécier cette rugosité. Un grossissement moyen de x20 a été choisi afin d'avoir des détails de reliefs suffisants tout en conservant une vue plus globale des surfaces. À un tel grossissement, chaque cliché permet l'observation d'une surface de $236 \times 310 \mu\text{m}$. Chaque mesure permet ainsi de calculer la rugosité sur une surface totale d'environ $72\,850 \mu\text{m}^2$.

Pour chacun des deux types de surface à tester, les observations ont été répétées 10 fois au minimum, sur différentes zones de différents échantillons, choisies de manière aléatoire.

Nota 2.3 : Une préparation de surface via cryo-microtomie a aussi été expérimentée. Néanmoins, cela a mené à de très pauvres qualités de surface avec de nombreuses rayures laissées par le couteau (Figure 24). La simple préparation à la lame de rasoir neuve lui a donc été privilégiée.

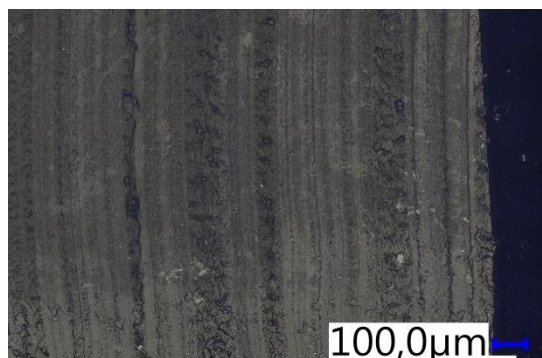


Figure 24 : État de surface obtenu par cryo-coupe

L'acquisition préalable d'informations sur la microstructure est primordiale dans le cadre de caractérisations de propriétés mécaniques à l'échelle locale. C'est dans ce contexte qu'a été utilisé l'outil d'analyse de Microscopie Électronique à Transmission présenté ci-après.

III.3. Microscopie Électronique à Transmission

La Microscopie Électronique à Transmission (M.E.T.) permet l'acquisition d'images à l'échelle nanométrique de par sa résolution inférieure au nanomètre.

Schématiquement, un M.E.T. comprend un système d'illumination (canon à électrons et lentilles condenseur) ainsi qu'un ensemble nécessaire à la formation de l'image.

Le canon classiquement utilisé est le canon à filament tungstène. Celui-ci, quand il est chauffé à une température comprise entre 1600 et 2400°C, émet des électrons par effet thermoélectronique. Les instruments usuels délivrent une tension de 100 ou 200 kV et donnent ainsi aux électrons une énergie de l'ordre de la centaine de keV. L'échantillon à observer est ainsi irradié par ces électrons à haute énergie. Plusieurs sortes de rayonnements résultent de l'interaction entre ceux-ci et les atomes de l'échantillon (Figure 25). Ces rayonnements prennent leur origine dans la charge électrique des électrons qui rend modifiable la trajectoire de ces derniers par l'action de champs magnétiques et électrostatiques.

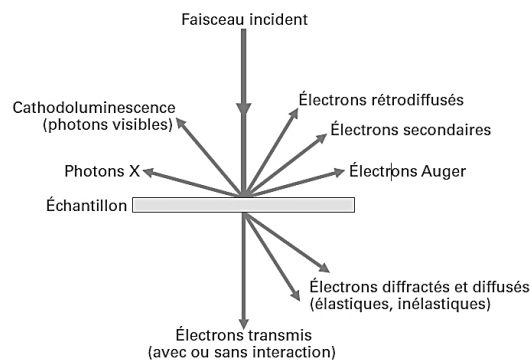


Figure 25 : Schématisation des rayonnements engendrés par l'impact d'un faisceau d'électrons [82]

Avant d'arriver à l'interaction électrons-échantillons, le faisceau primaire est produit et accéléré par le canon à électrons. Celui-ci arrive alors à la colonne du microscope sous forme d'un fin pinceau d'électrons plus ou moins divergent.

L'étape ultérieure est la focalisation de ce pinceau d'électrons *via* un ensemble de lentilles condenseur.

Par la suite, seule la fraction des électrons qui ont traversé l'échantillon mince, avec ou sans interactions, est utilisée par le M.E.T. Les électrons transmis sont le résultat de la propagation du faisceau au delà de l'échantillon dans le prolongement de la direction incidente avec une énergie très peu différente de l'énergie primaire. Ces électrons n'ayant subi que des interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon sont ensuite repris et focalisés grâce à la lentille objectif afin d'obtenir une

image intermédiaire. Cette image est enfin reprise par plusieurs autres lentilles dont le rôle est de projeter une image finale contrastée sur l'écran d'observation.

Au cours de cette étude, les observations microstructurales ont été rendues possibles grâce à l'utilisation d'un M.E.T. JEOL 1230 120 kV. Afin de visualiser les inclusions au sein de la matrice élastomère, les échantillons ont été affinés jusqu'à atteindre 100 nm d'épaisseur. Ils sont obtenus par cryo-ultramicrotomie à une température de -40°C avec un couteau diamant monté sur un instrument Leica Ultracut UCT. Les coupes ultra-fines ainsi obtenues sont finalement transférées sur des grilles à mailles carrées régulières en cuivre/carbone pour les observations.

D'un point de vue expérimental, des exigences particulières doivent être satisfaites en terme de préparation d'échantillons pour de telles observations. Ceux-ci doivent être plats, perméables au passage des électrons (conducteurs et ultra-fins *i.e.* maximum 100 nm d'épaisseur), stables dans le vide du microscope et de dimension suffisamment petite pour pouvoir être placés sur les grilles d'observation de 2-3 mm de diamètre. Au delà de toutes ces contraintes, la méthode de préparation doit préserver l'intégrité de la structure du matériau.

Les mesures mécaniques locales qui nécessitent l'utilisation amont de ces observations préliminaires sont présentées ci-après avec la technique d'indentation instrumentée.

III.4. Indentation instrumentée sur machine TI980 de Bruker Hysitron

Cet instrument, de par sa polyvalence et sa haute précision, est particulièrement conçu pour l'indentation de matériaux souples voire très souples. Ce TriboIndenteur TI980 de Hysitron Bruker est équipé de la tête nanoDMA III.

L'actionnement électrostatique se présente sous la forme de trois plaques métalliques, appelées électrodes (Figure 26). Celles-ci sont au nombre de trois : deux électrodes extérieures fixes et une mobile, maintenue au centre des deux précédentes à l'aide de ressorts. La force souhaitée est obtenue par attraction électrostatique de la plaque centrale mobile par la plaque inférieure, *via* l'application d'une différence de potentiel à cette dernière. Ce système permet également de mesurer les déplacements par mesure différentielle de la capacité entre les différentes électrodes.

Un tel capteur mène à la réduction de la taille du système ainsi qu'à une très bonne stabilité en température. Néanmoins, les forces et déplacements maximaux sont limités. Ceux-ci sont respectivement de 10 mN et 15 μ m avec des résolutions inférieures à 20 nN et 0,1 nm.

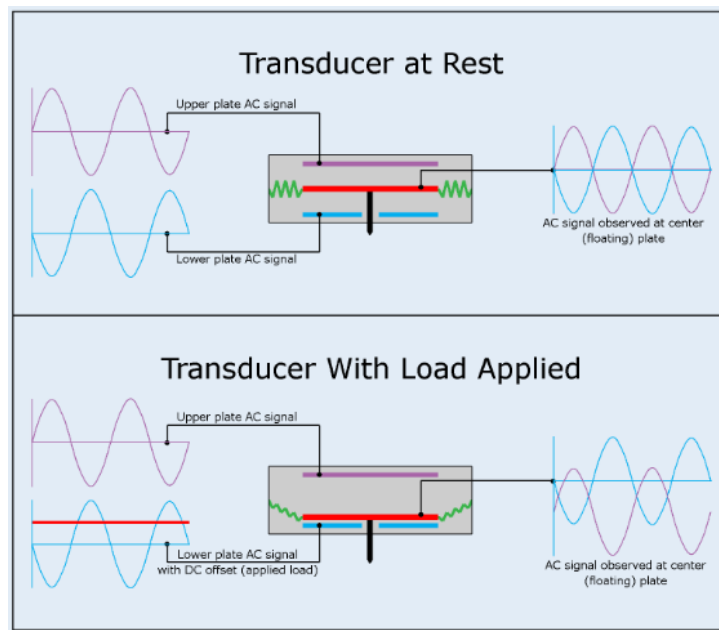


Figure 26 : Fonctionnement du capteur capacitif à trois plaques pour l'application de la force

Une colonne de microscopie optique aide à la visualisation des surfaces et au positionnement des indentations.

Enfin, le caisson permet d'isoler les essais des pollutions acoustiques, des variations thermiques, de la poussière et des flux d'air, et l'isolation vibratoire est assurée par un dispositif très performant de table active contrôlée électroniquement.

III.5. Conditions des essais d'I.I.T.

En terme de mise en place, chaque échantillon à tester est collé sur un substrat en verre qui lui-même est maintenu sur le plateau de la machine par le vide.

Parmi toutes les variantes de protocoles décrites en introduction de ce chapitre, notre choix s'est porté sur le plus usité : une fonction de charge trapézoïdale *i.e.* en trois phases. Les travaux de thèse actuels étant exploratoires, il a été décidé de travailler en indentation quasi-statique. Les essais de nano-DMA et les avantages qu'ils offrent pourront faire l'objet de travaux futurs.

En outre, les essais ont été réalisés avec une pointe diamant Berkovich. La raison de ce choix de pointe vient de sa polyvalence en termes d'utilisations. Les indentations ont été pilotées en force jusqu'à une force P_{max} de 1 mN. Cet effort est, en effet, suffisamment faible pour obtenir une caractérisation locale (permettant de sonder des dimensions de l'ordre de la dizaine de micromètres) mais également assez important par rapport au Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.) pour espérer s'affranchir de l'influence de la rugosité et de la microstructure. L'application de cette force a déjà été éprouvée par l'équipe *via* de précédents travaux [1], [2], [4], [83].

Le type de protocole exploré est trapézoïdal avec une montée en force, un plateau de maintien à P_{max} et une descente en force (Figure 27). Trois formes d'essais ont ainsi été investiguées :

- variation de la vitesse de chargement, correspondant à différents temps de chargement ($t_{charge} = 2 ; 5 ; 10 ; 30 ; 50 ; 100 ; 200 ; 300 ; 600 ; 1000$ secondes), avec temps de maintien et temps de décharge fixes, respectivement de 300 secondes et 100 secondes.
- variation du temps de maintien à P_{max} ($t_{maintien} = 0 ; 10 ; 30 ; 60 ; 100 ; 300 ; 600 ; 1800$ secondes), avec temps de charge et de décharge fixes de 100 secondes.
- variation du temps de déchargement ($t_{décharge} = 1 ; 1,5 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 50 ; 100 ; 1000$ secondes) avec 100 secondes de charge et 300 secondes de maintien.

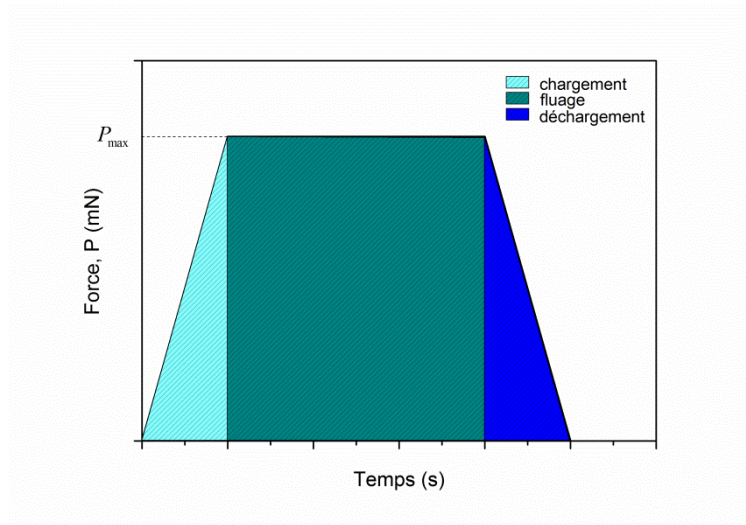


Figure 27 : Consigne d'une fonction de chargement de forme trapézoïdale

Afin d'obtenir des dispersions satisfaisantes, chaque essai a été répété douze fois sous forme de grilles de 4x3 indentations, toutes espacées les unes des autres d'une distance de 100 μm .

***Nota 2.4 :** Cet espacement de 100 μm entre deux indents est suffisant pour avoir une indépendance des mesures les unes par rapport aux autres. En effet, une indentation réalisée trop près d'une autre pourrait être influencée par celle-ci. Des travaux sur le pas d'indentation sont en cours et les premiers résultats sont donnés en ANNEXE I.*

Les courbes brutes ont été traitées avec le logiciel Hysitron TriboScan. Après une éventuelle correction manuelle du point de contact initial, les courbes ont subi le calcul des propriétés mécaniques H et E_r par ajustement de la loi puissance d'Oliver et Pharr (Équation 11) à la décharge entre 100% et 20% de P_{max} . Le Tableau 6 résume les valeurs des grandeurs nécessaires au calcul.

Tableau 6 : Récapitulatif des grandeurs utilisées pour le calcul des propriétés mécaniques

Grandeur	Valeur
A_p	$24,5 h_c^2$
ε	0,75
β	1,034

Nota 2.5 : Au vu des profondeurs atteintes et des dimensions en jeu, les erreurs générées par le défaut de pointe ont été négligées et l'aire de contact projetée A_p a été supposée parfaite (cf. Équation 16).

Nota 2.6 : Les conditions expérimentales d'indentation décrites ici (maintien des échantillons sur la machine, pointe Berkovich, force maximale et paramétrage du logiciel d'analyse) ont été utilisées pour chacune des études décrites dans les chapitres suivants.

III.6. Essais macroscopiques de traction-fluage

En complément des mesures locales par I.I.T. il a été décidé de mener quelques essais à l'échelle macroscopique afin de déterminer un comportement de référence qui pourra, dans les discussions, servir de point de comparaison.

Les essais de traction macroscopiques ont été conduits sur un dynamomètre Zwick Roell Z010 avec une cellule de force de 10 kN. Des éprouvettes haltères H2 de longueur utile $20 \pm 0.5\text{ mm}$ ont été prélevées dans une plaque de 2 mm d'épaisseur. Les conditions d'essai sont les suivantes : température ambiante de 23°C, une phase de traction jusqu'à 40 N (avant rupture de l'éprouvette) à quatre vitesses différentes allant de 20 N.s^{-1} à 0.04 N.s^{-1} (pas d'élimination de l'effet Mullins). La force de 40 N a ensuite été maintenue durant 300 secondes. Dans de telles conditions, le matériau subit une contrainte nominale (i.e. Piola Kirchhoff 1) de l'ordre de 4,5 MPa et une déformation nominale d'environ 160%. Chaque essai a été répété trois fois et moyenné. Les résultats sont présentés ultérieurement, dans la Partie V.5.

IV. Caractérisation de la morphologie du mélange

Préalablement aux investigations sur l'influence des différentes cinématiques de chargement-déchargement, nous nous sommes intéressés à deux potentielles sources de dispersion de mesure. En effet, afin de ne pas masquer les évolutions réelles e.g. dues à la viscoélasticité, il est essentiel d'avoir des résultats reproductibles. Ainsi, ces travaux ont débuté par la caractérisation morphologique des échantillons de FKM en terme d'état de surface (rugosité) et de microstructure (homogénéité de la microstructure).

IV.1. Rugosité

Dans la littérature, plusieurs papiers mettent en évidence l'impact de la rugosité sur la dureté H et sur le module E_r . Cet impact est étudié de plusieurs points de vue grâce à des essais expérimentaux et à des simulations numériques qui mènent au développement de modèles. Bobji & Biswas [84] par exemple ont développé un modèle pour déconvoluer les effets de la rugosité des mesures de dureté H grâce à la simulation numérique de l'indentation sphérique sur une surface fractale et grâce à des expérimentations menées sur du cuivre. Jiang *et al.* [85] ont, quant à eux, simulé numériquement deux surfaces : un film mince de cuivre possédant une surface lisse et une surface rugueuse avec deux largeurs de défauts différentes. Ils ont noté une diminution de E_r et de H lorsque la largeur des défauts augmente. Ainsi, si la rugosité est responsable d'une augmentation artificielle de E_r , elle pourrait aussi être à l'origine du bien-known « *Indentation Size Effect* » [86]. Par ailleurs, des essais A.F.M. (Atomic Force Microscopy) [87] ont permis d'observer l'influence de la rugosité sur l'adhésion matériau-pointe. Outre les obstacles expérimentaux, la rugosité est aussi à l'origine de difficultés lors de l'analyse et de l'interprétation des résultats puisqu'elle est responsable d'importantes dispersions de mesure [88]. La rugosité dépend de la topographie de la surface qui est, elle-même, définie par la forme des aspérités, leur distribution spatiale et leur densité mais également par la distribution de leur hauteur et largeur [22], [89]. La problématique de la rugosité est traitée dans la norme ISO 14577 qui spécifie que la rugosité arithmétique R_a ne génère pas d'incertitudes de mesure tant qu'elle est inférieure à 5% de la profondeur de contact h_c . Cette condition peut être aisément satisfaite sur des matériaux métalliques qui se prêtent très bien au polissage avec finition miroir. Néanmoins, de par leur importante complaisance, un tel polissage n'est pas concrètement réalisable sur des matériaux élastomériques et pourrait même mener à une altération de leurs propriétés, voire à de l'endommagement par frottement, de l'auto-échauffement, la génération de contraintes résiduelles ou de l'arrachement. Au vu de cette limitation, l'obtention de très faibles rugosités est un des challenges prioritaires à relever pour rendre plus pertinents les essais d'indentation instrumentée appliqués aux élastomères.

Dans la présente étude, la morphologie des échantillons de FKM a été étudiée du point de vue de la qualité de la surface à indenter en quantifiant la rugosité arithmétique R_a . En microscopie optique, les états de surfaces apparaissent d'ores et déjà sensiblement différents (Figure 28).

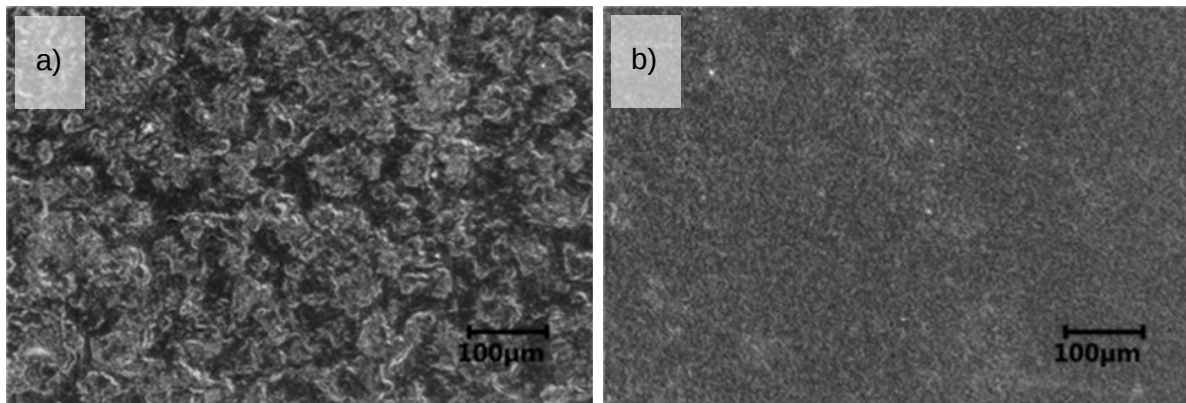


Figure 28 : Observations optiques a) de la surface moulée rugueuse et b) de la surface lisse préparée à la lame de rasoir, sur FKM

Les microscopies en Figure 29 montrent les états de surface des deux types de surfaces étudiés : une surface brute, non préparée (la surface qui était en contact avec le moule lors de la fabrication de la plaque) et une surface obtenue après une coupe réalisée avec une lame de rasoir neuve. Les inserts montrent l'aire de contact projetée typique (à force maximale de 1 mN) obtenue dans ces travaux sur ce matériau. La surface moulée présente clairement des aspérités de dimensions latérales de l'ordre de la centaine de nm et une rugosité $R_a = 547 \pm 106$ nm (Figure 29a). On peut noter que la taille typique d'une indentation est de 50 µm et est du même ordre de grandeur que les dimensions latérales des aspérités. La profondeur de contact associée h_c étant d'environ 5700 nm, la recommandation de la norme ISO 14577 ne peut être satisfaite en raison de cette médiocre qualité de surface obtenue suite au moulage. Considérant cela, il semble inévitable d'obtenir des résultats d'indentation dépendants de leur position relative par rapport aux reliefs (indentation en haut d'une saillie, à cheval sur deux aspérités, dans un creux...). Néanmoins, le fini de surface a été significativement amélioré *via* une coupe à la lame de rasoir (Figure 29b). En effet, après cette simple opération, la rugosité mesurée de la nouvelle surface est de $R_a = 100 \pm 32$ nm, soit cinq fois plus faible que celle de la surface moulée.

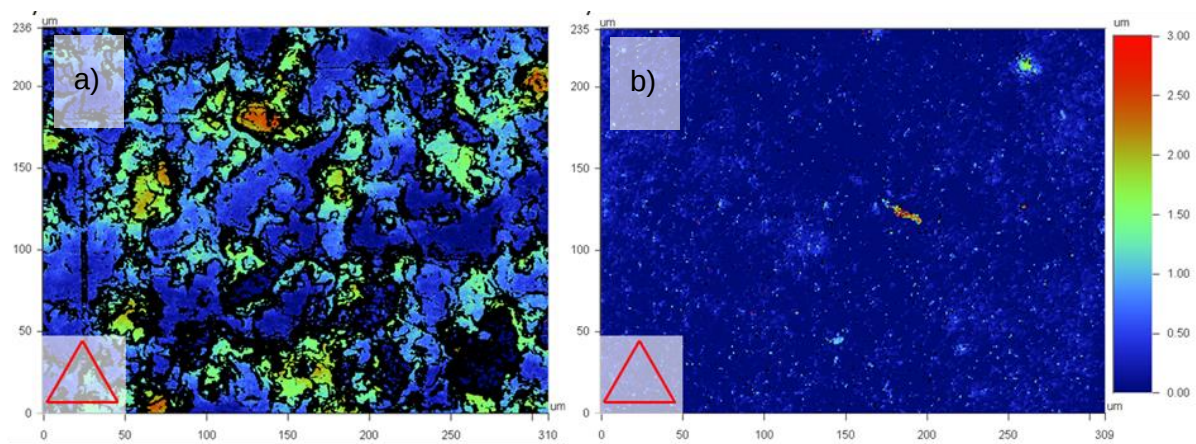


Figure 29 : État de surface a) de la surface moulée rugueuse et b) de la surface lisse préparée à la lame de rasoir, inserts : dimension typique d'une indentation faite à 1 mN, sur FKM

Ces contrôles optiques ont été complétés par des tests d'indentation afin de visualiser et de comprendre la manière dont la rugosité impacte leur reproductibilité. Comme montré sur la Figure 30, l'impact premier de la rugosité se retrouve sur la qualité du signal des hystérésis. En effet, entre surface lisse et rugueuse, on note une dégradation de la qualité des courbes : la surface rugueuse semble mener à des courbes irrégulières voire bruitées contrairement à ce qui est obtenu sur surface lisse. En effet, lors des essais sur la surface moulée, lorsque la charge est en cours d'application, la pointe vient d'abord en contact avec les ondulations les plus hautes puis épouse progressivement le reste de la surface. Ainsi, le contact indenteur-échantillon ne se fait pas de manière continue mais par petits incréments successifs, visibles sur la courbe d'indentation finale.

La Figure 30a indique également qu'une pauvre qualité de surface mène à une dispersion importante des courbes d'indentation avec, par exemple, une amplitude de 800 nm sur la profondeur résiduelle en fin de décharge tandis que l'amélioration de la surface permet de réduire cette valeur à environ 40 nm. Plus globalement, on note un manque important de reproductibilité des hystérésis sur la surface moulée alors que celles résultant d'essais sur surface préparée se confondent presque parfaitement.

Par ailleurs, au regard du module E_r , le ratio écart-type/moyenne est de 11% pour la surface moulée et de 2% sur la surface préparée. Ainsi, avec une préparation de surface adaptée, de potentiels effets de gradients mécaniques ne devraient pas être confondus avec un manque de reproductibilité des mesures.

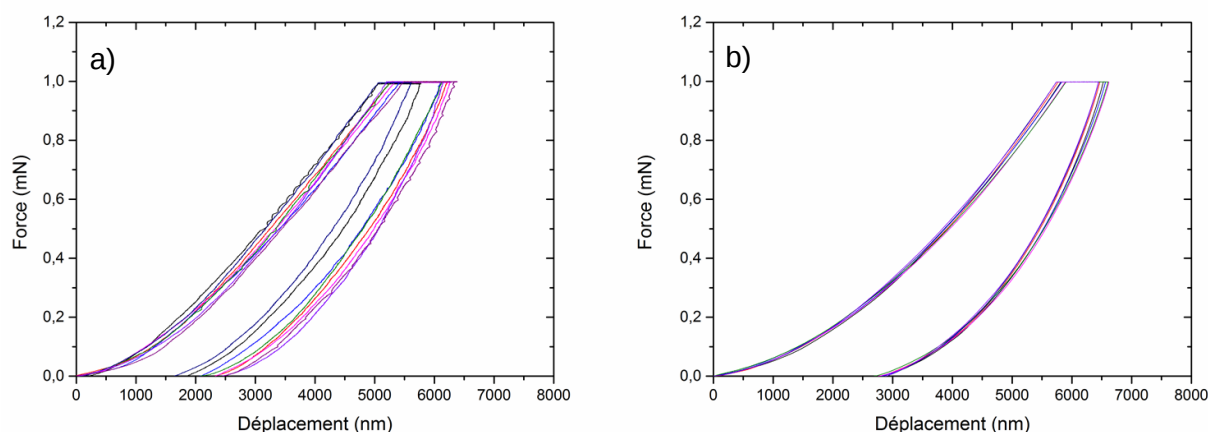


Figure 30 : Reproductibilité des hystérésis d'indentation pour les deux surfaces du FKM, a) pour la surface moulée rugueuse et b) pour la surface lisse préparée à la lame de rasoir, sur FKM

Nota 2.7 : Les mesures d'indentation ne sont impactées que par les microreliefs de même échelle que celles-ci. Ainsi, les conclusions précédentes ne sont pertinentes que dans le cas d'indentations atteignant des déplacements du même ordre de grandeur ou supérieurs à ceux présentés ici.

Nota 2.8 : La technique de coupe avec lame de rasoir à usage unique a été systématiquement employée et ce, pour l'ensemble des études décrites ci-après. Néanmoins, ayant conscience de

l'importance de la bonne rugosité nécessaire à l'indentation des surfaces, l'équipe mène toujours, à l'heure actuelle, des travaux afin d'améliorer les états de surface et ainsi capter des évolutions plus fines de phénomènes mécaniques locaux.

IV.2. Microstructure

Pour rappel, les développements historiques théoriques se limitent à la mécanique du contact entre une pointe et un matériau homogène et isotrope. Cependant, tous les matériaux sont en réalité composites à une échelle donnée en fonction de la présence d'ingrédients, de grains, de charges ou de phases à l'intérieur d'une matrice. On peut citer les matériaux à base de ciment [90], les métaux [91] ou les os [92], qui peuvent être qualifiés d'homogènes à l'échelle macroscopique (à l'échelle du cm ou plus) mais devront être abordés comme des matériaux hétérogènes aux échelles d'observation plus fines. L'hétérogénéité peut être source de difficultés dès lors que l'hypothèse de milieux continus est faite. Cette dernière implique une relation contrainte-déformation et donc une dureté d'indentation H constantes quelle que soit l'échelle de mesure [90]. Dans le cas des matériaux hétérogènes, il est aisément concevable d'avoir des variations des courbes d'indentation et des résultats. En effet, les mesures vont différer en fonction de la localisation des indentations et du contact pointe-matériau rapporté au Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.). Ces variations sont donc génératrices d'un manque de reproductibilité des mesures. Afin d'éviter tout effet microstructural et d'obtenir des propriétés homogénéisées (plutôt que les réponses séparées des différentes phases), le paramétrage des essais devrait être fixé dans l'objectif d'atteindre une profondeur d'indentation h bien supérieure à la taille des inclusions D (i.e. $h \gg D$, ou plus spécifiquement $h > 6D$ [93]).

Les agglomérats de charge que l'on retrouve dans les élastomères et décrits dans le Chapitre 1 constituent des hétérogénéités micrométriques. Par conséquent, des indentations d'assez grande dimension devraient être utilisées sur de tels matériaux. Leur forte complaisance est une propriété très favorable quant au respect de cette exigence expérimentale puisque même de faibles forces mènent à des déplacements d'indenteur (et donc de volumes indentés) de grande dimension.

Les micrographies M.E.T. permettent d'appréhender la structure locale du caoutchouc étudié. Cette technique est couramment utilisée dans le domaine des élastomères pour son aptitude à révéler, par contraste, les différentes phases de celui-ci ; en particulier les inclusions de noir de carbone dans la matrice. La Figure 31 met en lumière la nature micro-composite du FKM comme en témoignent la présence et la distribution de particules au sein de la matrice élastomère. En l'occurrence, ces particules, ou plus spécifiquement ces agglomérats de particules, sont les charges renforçantes incluses dans le mélange élastomère. Pour rappel, celui-ci contient du noir de carbone et de la silice qui sont respectivement représentés par les imposants agglomérats noirs voire gris foncé et par les très fins agglomérats gris moyen.

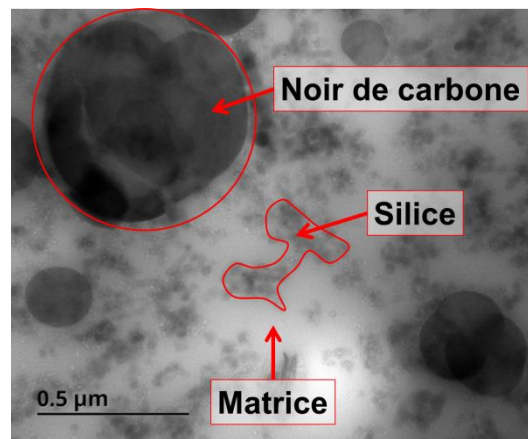


Figure 31 : Cliché du mélange élastomère FKM pris en Microscopie Électronique à Transmission [94]
Fond gris clair : matrice élastomère ; inclusions noires : noir de carbone ; fines inclusions gris moyen : silice ; taches blanches : trous dans l'échantillon.

En dépit de l'hétérogénéité manifeste de la microstructure à l'échelle micro- ou sub-micrométrique, le matériau sera par la suite considéré comme homogène au vu de la taille importante de la zone de contact entre celui-ci et la pointe d'indentation (Figure 32). Les mesures seront donc considérées comme indépendantes de la position de l'indentation. En outre, la microstructure ne devrait pas engendrer de dispersions de mesure.

Nota 2.9 : Cette approximation n'est plus vraie pour des forces et donc des profondeurs d'indentation bien inférieures. Nous avons pu le montrer dans le cadre de travaux réalisés en collaboration avec le LTDS (ANNEXE I).

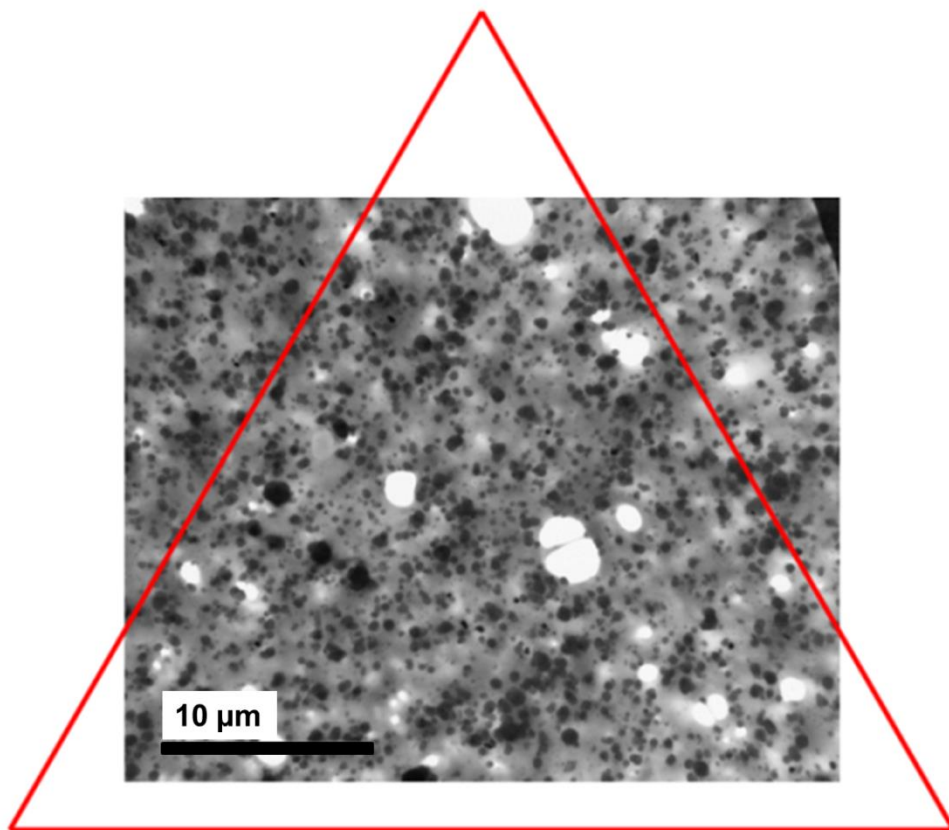


Figure 32 : Observation M.E.T. de la microstructure du FKM vs. dimension typique de l'aire de contact projetée d'une indentation faite à 1 mN

Ces deux caractérisations préliminaires de la micromorphologie permettent donc de s'assurer que l'échelle d'indentation appliquée est suffisante pour s'affranchir des artefacts expérimentaux dus à la rugosité et pour indenter un volume représentatif de la composition globale du matériau.

Ces travaux ont été immédiatement suivis par la première campagne expérimentale et fondamentale d'I.I.T. visant à rendre compte de l'impact de la cinématique de chargement-fluage-déchargement sur les valeurs mécaniques locales.

V. Réponse de l'élastomère à diverses procédures de chargement-fluage-déchargement

Comme évoqué dans la Partie I de ce chapitre, parmi tous les protocoles applicables, nous nous sommes concentrés sur une fonction de charge trapézoïdale *i.e.* avec une phase de chargement, un plateau de fluage et une phase de déchargement (Figure 27, Partie III.5).

V.1. Influence de la vitesse de charge

Le premier paramètre que nous avons investigué est la phase de montée en charge (Figure 27 de la Partie III.5). Pour obtenir un comportement uniquement dépendant de cette phase, le temps de fluage et la vitesse de décharge sont identiques pour tous les essais *i.e.* quelle que soit la vitesse de chargement.

L'amplitude des vitesses de chargement testées varie sur la plage $[0,5 ; 0,001] \text{ mN/s}$ correspondant à l'amplitude de temps $[2 ; 1000] \text{ s}$ en considérant la force maximale cible de $P_{max} = 1 \text{ mN/s}$. Le temps de fluage est fixé à 300 s et la vitesse de décharge est, quant à elle, de $-0,01 \text{ mN/s}$ (soit 100 s).

La Figure 33 montre les courbes de charge moyennes pour les différentes vitesses de chargement testées.

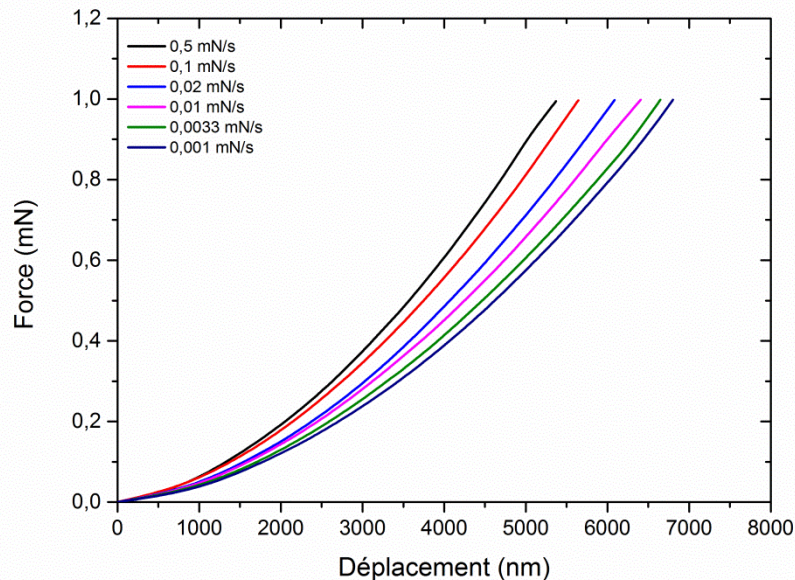


Figure 33 : Courbes de charge pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$.

L'influence de la vitesse de chargement est substantielle sur ce matériau. En effet, comme classiquement observé sur ce type de matériau, la viscosité représente une part importante du comportement et une indentation à vitesse importante induit de plus faibles déplacements. En effet, la résistance de la microstructure, en particulier des chaînes macromoléculaires, dépend de la manière dont elle est sollicitée : il y a non-unicité de la réponse de l'élastomère. Ainsi, à l'instar des essais mécaniques globaux, l'indentation ne peut fournir de propriétés intrinsèques puisqu'elles seront nécessairement dépendantes des conditions expérimentales choisies.

Afin d'approfondir l'étude de l'influence de la vitesse de charge, tous les déplacements ont été analysés : le déplacement de la pointe lors de la charge (h_{charge}), son déplacement au cours du fluage (h_{fluage}) et le déplacement total h_{max} i.e. la somme des deux précédents (Figure 34).

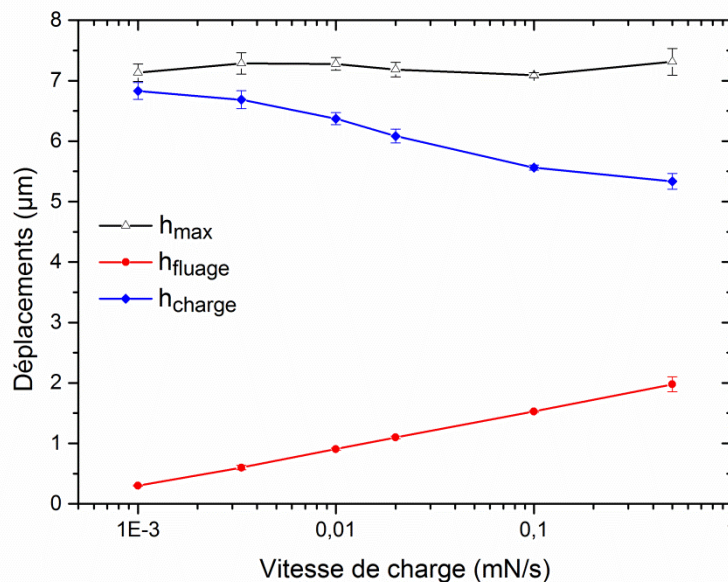


Figure 34 : Déplacements sous charge, sous fluage et total pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Temps de fluage de 300 s.

La décroissance de h_{charge} avec l'augmentation de la vitesse observée en Figure 33 est confirmée ici. On peut aussi remarquer que h_{fluage} augmente. Cette augmentation est quasi-symétrique à la diminution de h_{charge} , menant alors à un h_{max} invariable quelle que soit la vitesse. En d'autres termes, les déplacements en cours de charge et au fluage se compensent. Ce dernier constat peut être néanmoins conditionné par le temps de fluage. En effet, cette compensation des phases de charge et de fluage n'est peut-être effective que grâce au temps de fluage relativement long. Cela pourrait être vérifié en menant la même campagne mais avec un plateau de fluage moins conséquent.

La manière dont la vitesse de charge impacte la phase de fluage est également présentée sur la Figure 35. Le comportement du FKM sous fluage est fortement dépendant de la phase de chargement précédant celui-ci. Les hautes vitesses de chargement mènent, en effet, à d'importantes concavités des courbes déplacement-temps. Du point de vue de la vitesse de déformation, celle-ci se stabilise nettement plus tardivement dans le cas d'un chargement antérieur rapide, par rapport à un chargement lent. Enfin, les asymptotes aux différentes courbes (à l'abscisse 300 s) laissent penser que la vitesse de déformation atteinte à la fin du fluage est modérée par des vitesses de chargement lentes.

Nous discuterons de la comparaison de ce comportement avec celui classiquement observé macroscopiquement dans la Partie V.5.

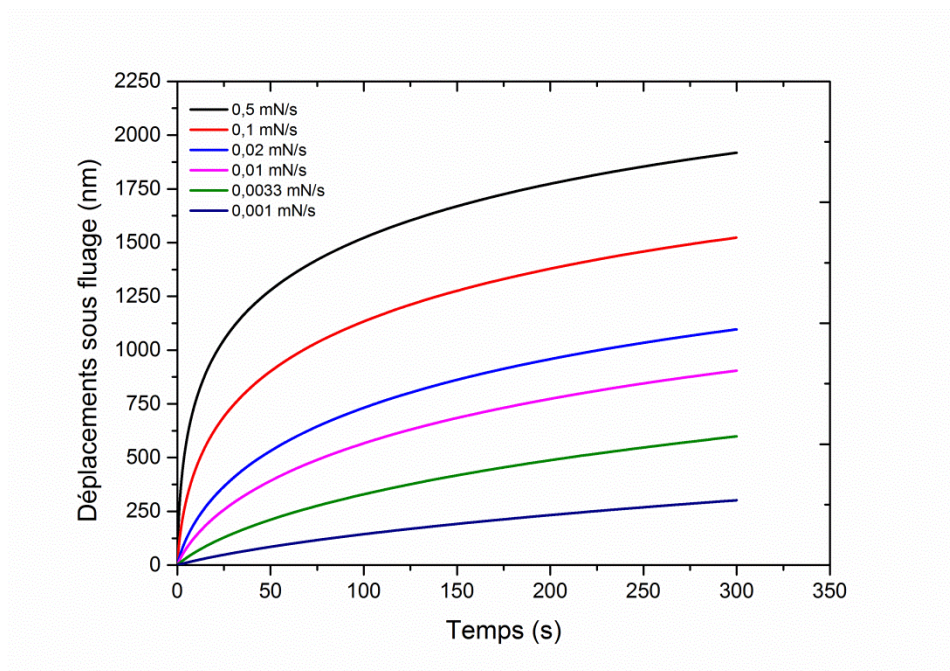


Figure 35 : Courbes de fluage durant 300 s, pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM.

Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge variable et temps de fluage de 300 s.

Le comportement au fluage (pour un temps de fluage constant de 300 s) étant impacté par la vitesse de chargement, on peut s'attendre également à un impact sur le comportement à la décharge. La raideur de contact S a donc été analysée (Figure 36).

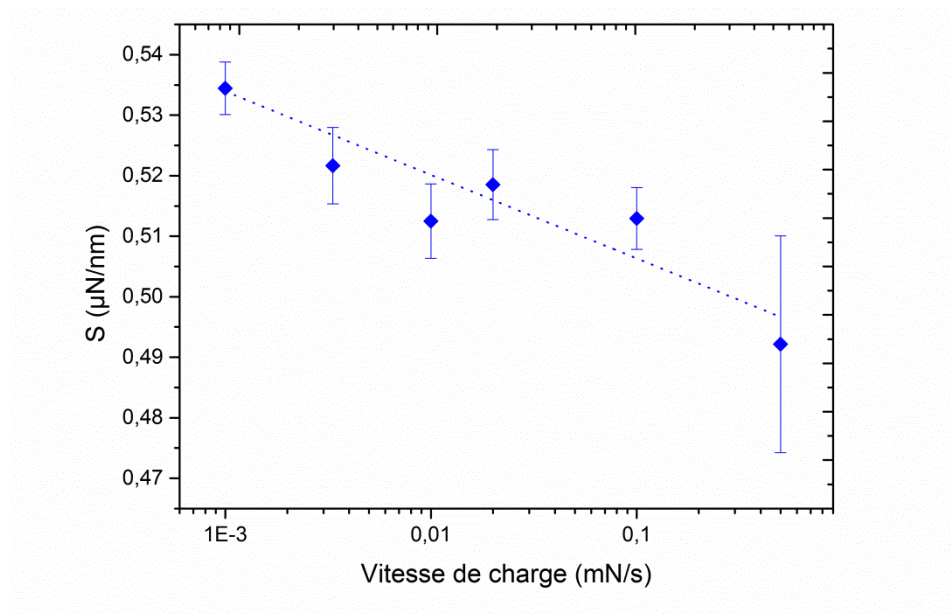


Figure 36 : Raideur de contact à la décharge pour les différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Temps de fluage de 300 s et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.

Une chute de la raideur de contact S s'observe avec l'augmentation de la vitesse de chargement. Plus spécifiquement, l'ajustement d'une courbe de tendance aux données expérimentales témoigne d'une perte de 6% de la raideur au cours des trois décades de vitesses de chargement.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'évolution du module réduit d'indentation en fonction de la cinématique de montée en charge (Figure 37).

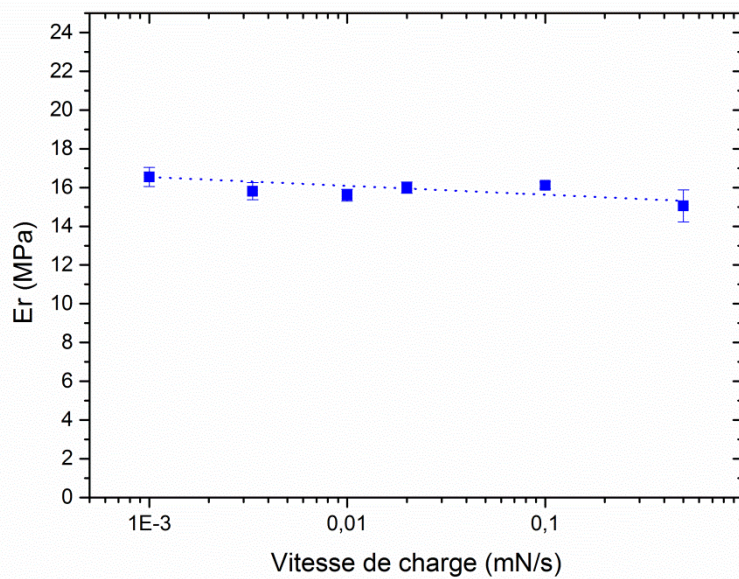


Figure 37 : Module d'indentation en fonction des différentes vitesses de chargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge variable, temps de fluage de 300 s et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.

La diminution de S avec l'accroissement de la vitesse mène expérimentalement à une faible diminution du module d'indentation E_r , comme le prévoit l'Équation 21 donnée en Chapitre 1 Partie III.4 (équation utilisée dans ces travaux compte tenu de l'affaissement périphérique observé en **ANNEXES II** et **III**). Nous estimons cette baisse à, approximativement, 8% sur l'ensemble de la gamme de vitesses testée. Cette évolution est très faible au vu de l'étendue de cette gamme (3 décades).

La littérature traitant de l'indentation des polymères met en avant des évolutions nettement plus marquées. Sur une résine époxy, Fu *et al.* [95] ont par exemple mesuré des modules 10% supérieurs entre des vitesses rapides et lentes, et ce en testant différentes vitesses sur une gamme d'une décade (de 5,35 GPa à 6 mN/s à 4,8 GPa à 0,25 mN/s). Sur PMMA, Jin *et al.* [96] quant à eux trouvent une évolution du module égale à 250% sur deux décades de vitesses (de 4.5 GPa à 3 mN/s à 1.3 GPa à 0.0375 mN/s). Ainsi, les polymères semblent être notablement plus sensibles à la vitesse de chargement que ne le sont les élastomères (certainement car aux températures d'essai considérées, les polymères sont dans leur état vitreux tandis que les élastomères sont dans leur état caoutchoutique).

Finalement, cette investigation permet de retrouver un phénomène bien connu en mécanique des élastomères : la dépendance de leur comportement à l'historique de sollicitation. En effet, dû aux réponses retardées engendrées par la viscoélasticité, la phase de chargement a une incidence non négligeable sur les phases suivantes, à savoir le fluage et la décharge, et donc sur les propriétés mécaniques extraites.

V.2. Influence du temps de maintien à P_{max}

La dépendance au temps du comportement du caoutchouc est aussi étudiée à travers plusieurs temps de fluage. Quand la force est maintenue, l'indenteur continue de s'enfoncer à la surface du matériau en raison du glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres, mettant à jour un comportement viscoélastique. La Figure 38 donne le déplacement total sous fluage en fonction du temps de maintien appliqué, avec une vitesse de chargement fixe et égale à $\dot{P} = 0,01 \text{ mN/s}$. Comme attendu, le déplacement total au cours de la phase de maintien augmente avec la durée de celui-ci. Dans la littérature, de longs temps de maintien sont conseillés afin de limiter les effets viscoélastiques [96] et de s'approcher au mieux des conditions du modèle d'Oliver et Pharr. Néanmoins, sur certains matériaux fortement visqueux, l'approche d'un comportement élastique pur au début de la décharge (*i.e.* dès la fin du fluage) paraît inaccessible et donc le respect de la recommandation de longs temps de fluage peut mener à des temps expérimentaux excessifs.

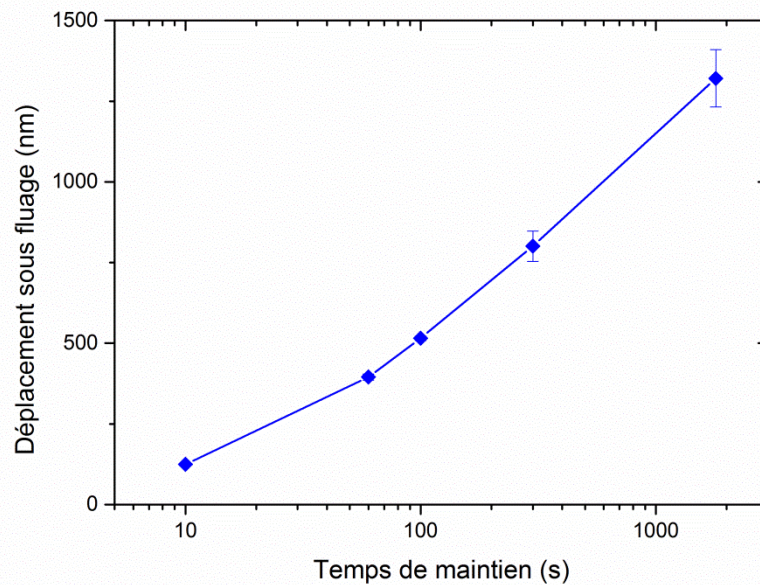


Figure 38 : Déplacement sous fluage en fonction des différents temps de maintien à la force maximale, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de $0,01 \text{ mN/s}$ et temps de fluage variable.

L'augmentation du déplacement sous fluage est responsable de l'augmentation de la profondeur totale d'indentation h_{max} et, par conséquent, de la hauteur de contact h_c et donc de l'aire de contact projetée A_p (Figure 39). En effet, cette dernière est 1,5 fois plus importante pour une durée de fluage de 1800 s que pour une durée de 10 s ($A_p = 1000 \text{ nm}^2$ vs. $A_p = 660 \text{ nm}^2$).

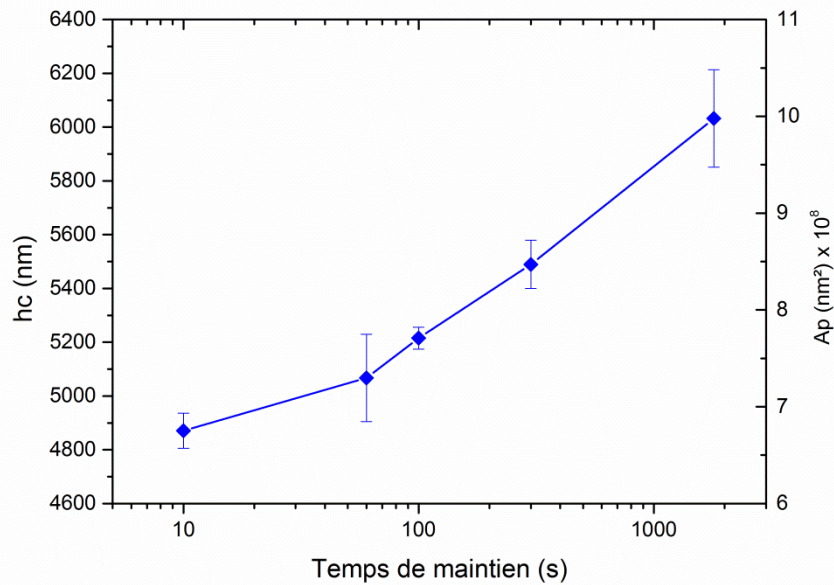


Figure 39 : Hauteur de contact et aire de contact projetée correspondante en fonction des différents temps de maintien à la force maximale, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.

Selon l'Équation 21 (Chapitre 1 Partie III.4) ces augmentations mènent mathématiquement à une diminution du module élastique E_r . Le module d'indentation est ainsi impacté de manière non-négligeable par la phase de fluage puisqu'il est environ 15% supérieur avec le temps de fluage le plus court qu'avec le temps de fluage le plus long (Figure 40). En effet, lorsque l'I.I.T. est réalisée sur des matériaux viscoélastiques, le module réduit calculé contient à la fois la réponse élastique du matériau et sa réponse visqueuse. En conséquence, une surévaluation des propriétés mécaniques (ici 15% donc), et plus particulièrement des modules, survient si le protocole n'est pas choisi dans l'objectif de limiter cette part visqueuse (*i.e.* si le temps de maintien est trop court).

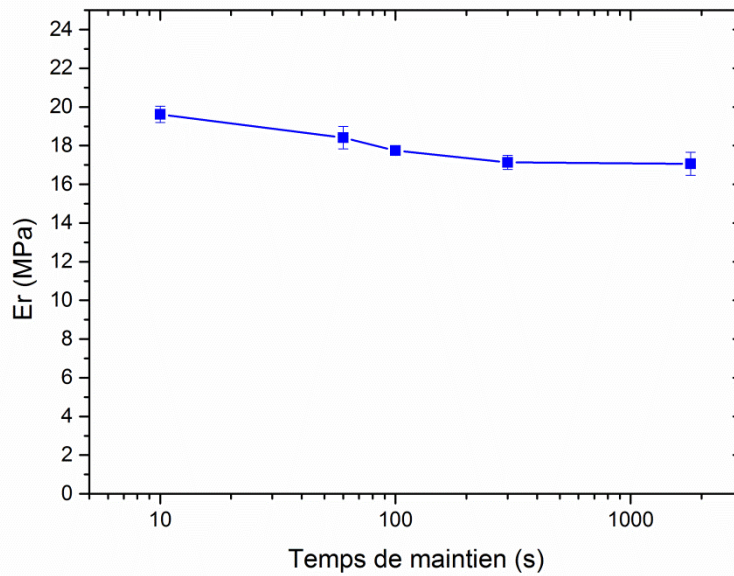


Figure 40 : Module d'indentation en fonction des différents temps de maintien à la force maximale, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s, temps de fluage variable et vitesse de décharge de -0,01 mN/s.

Cet adoucissement du module a déjà été observé dans la littérature. En effet, sur deux décades de temps de fluages testés sur un PMMA, une augmentation de module de 200% est observée entre le temps de fluage le plus court et le plus long [96]. Nous avons vu précédemment (Partie V.1) que les polymères sont plus sensibles que les élastomères à la vitesse de chargement. Il semble que cela soit également le cas pour le temps de fluage.

Ainsi, eu égard à leur viscosité, la littérature préconise des temps de fluages relativement longs afin de limiter les surestimations de modules qui peuvent être considérables.

V.3. Influence de la vitesse de décharge

Avec une vitesse de charge et un temps de fluage fixés (respectivement à 0,01 mN/s et 300 s), les derniers essais de cette campagne fondamentale ont porté sur l'influence de la variation de la vitesse de déchargement.

La cinématique de la décharge est essentielle puisque la théorie est basée sur l'analyse de la courbe de décharge, qui est supposée purement élastique. Sur les

Figure 41 et Figure 42, on observe que la vitesse a un impact sur le recouvrement du matériau à la suppression de la contrainte. En effet, si le retrait de la pointe se fait sur un faible laps de temps, le matériau présente une importante rigidité et une réponse hautement visqueuse comme en témoignent les faibles valeurs du déplacement à la décharge $h_{décharge}$ (égal au déplacement en fin de décharge à force nulle soustrait au déplacement maximal en fin de fluage). L'augmentation de la raideur de contact S avec la vitesse (Figure 43) a pour conséquence d'accroître le module réduit E_r (Figure 44). On peut donc s'attendre à des surestimations du module avec des vitesses de décharge inappropriées *i.e.* trop rapides.

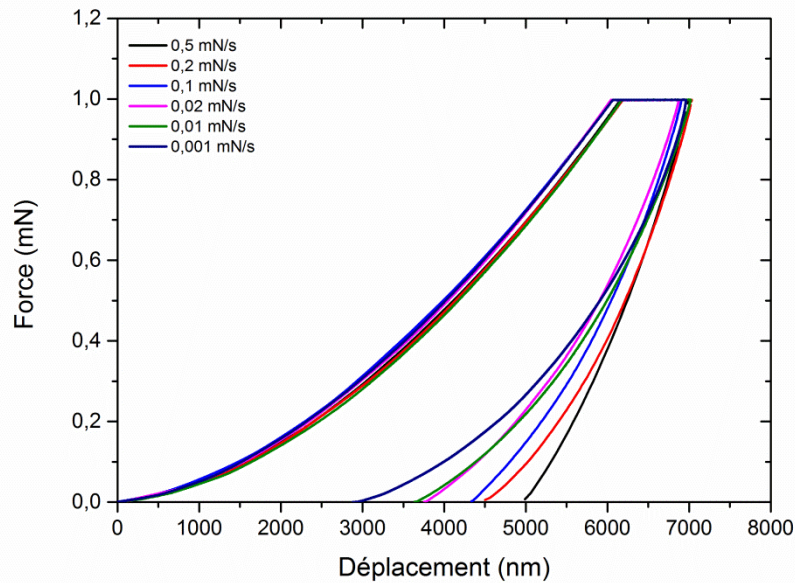


Figure 41 : Influence de la vitesse de décharge sur les courbes de décharge, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et temps de fluage de 300 s.

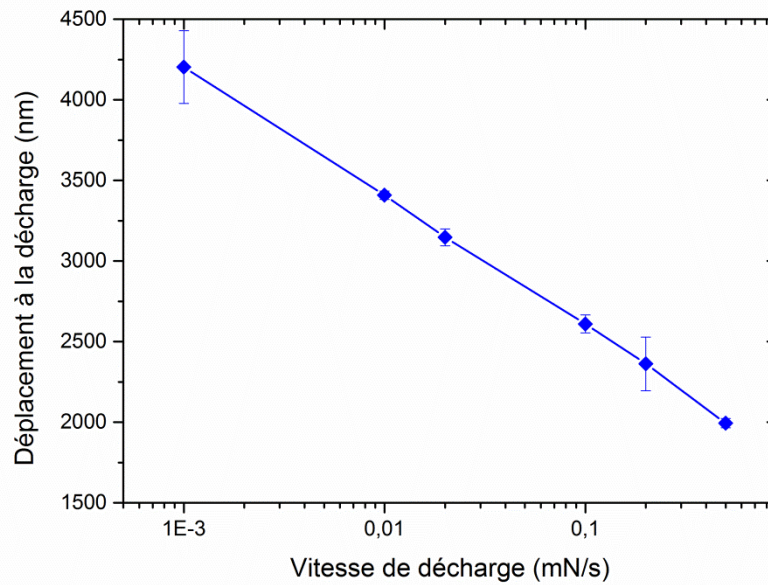


Figure 42 : Déplacement recouvré à la décharge pour les différentes vitesses de décharge, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et temps de fluage de 300 s.

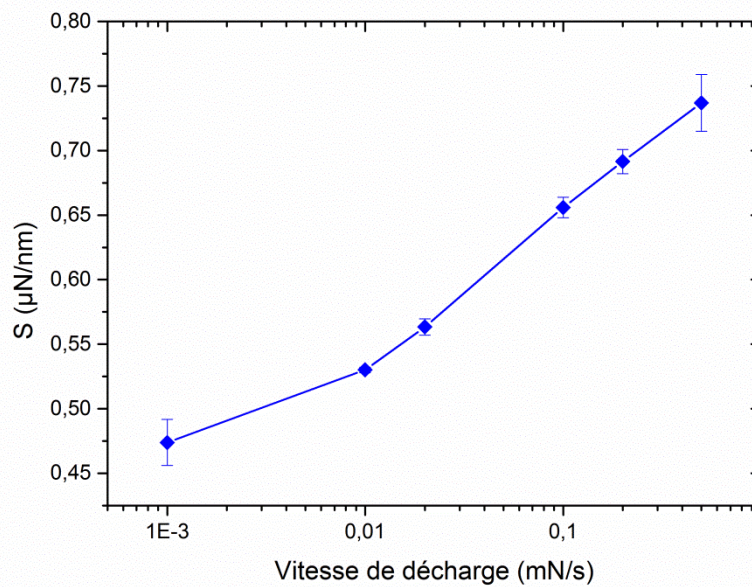


Figure 43 : Raideur de contact à la décharge pour les différentes vitesses de décharge, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s et temps de fluage de 300 s.

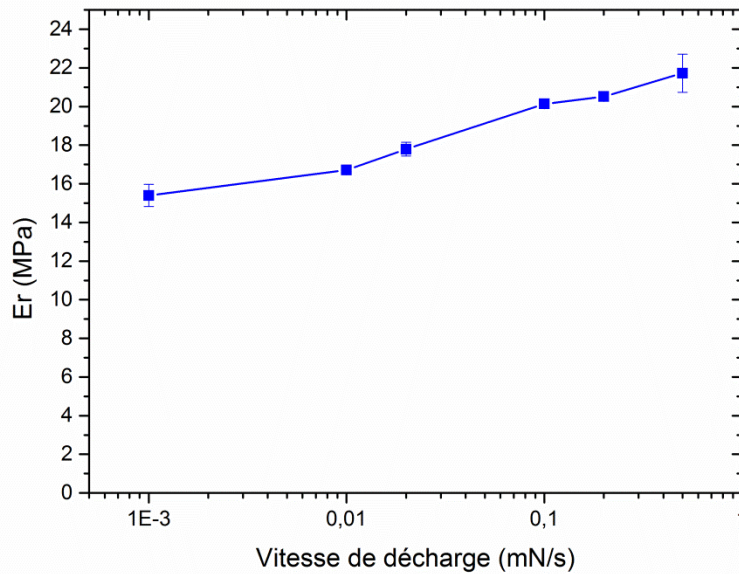


Figure 44 : Module d'indentation en fonction des différentes vitesses de déchargement, sur FKM. Force maximale $P_{max} = 1 \text{ mN}$. Vitesse de charge de 0,01 mN/s, temps de fluage de 300 s et vitesse de décharge variable.

Ces observations sont en accord avec la nature viscoélastique de l'élastomère mais ne correspondent pas aux comportements relevés dans la littérature. En effet, des études expérimentales sur polymères mènent régulièrement à une évolution inverse de S et E_r en fonction de la vitesse de déchargement (Figure 45 [96]). Dans un certain nombre de papiers, des vitesses trop basses sont à l'origine d'une augmentation de la raideur et du module apparent. Dans les cas les plus extrêmes, un « *nose effect* » (Figure 18 de la Partie II) peut même apparaître au tout début de la décharge [72], [97]. Au cours de cette étude, aucune cinématique, même la plus lente à $-0,001 \text{ mN/S}$ n'a été responsable d'un tel effet. Une raison potentielle à cela est la présence du long plateau de fluage (300 secondes) qui aura limité la vitesse de déformation en fin de phase de fluage et donc en début de décharge.

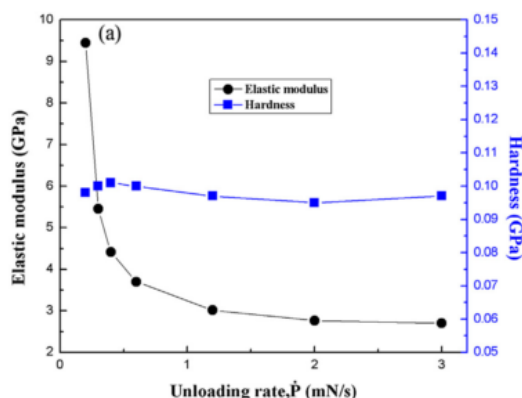


Figure 45 : Évolution du module et de la dureté d'indentation en fonction de la vitesse de déchargement, sur PMMA [96]

V.4. Bilan de la campagne expérimentale locale

Quelques rares études investiguent l'influence de ces trois paramètres sur des polymères. Fu *et al.* [95] ont, par exemple, appliqué différentes vitesses de charge pour étudier l'impact de celles-ci sur le comportement en fluage d'une résine époxy. Ils concluent de leurs observations que, compte-tenu du comportement visqueux de celle-ci, de longs temps de charge et de fluage devraient être utilisés pour obtenir les propriétés mécaniques qu'ils recherchent. Par ailleurs, Jin *et al.* [96] se sont intéressés à l'évolution de la réponse d'un polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en fonction de différents temps de charge, fluage et décharge. Leurs essais expérimentaux ont révélé la dépendance au temps de ce polymère. A l'instar de Fu *et al.*, ils préconisent de longs temps de charge, au regard des vitesses de déformation atteintes pendant la phase de fluage, mais une décharge plutôt rapide afin de limiter les effets de la viscosité au début de la décharge et donc la surestimation des propriétés calculées (Figure 18).

Nos conclusions sont similaires à ce qui ressort de ces études et concordent très bien avec le comportement attendu de matériaux viscoélastiques. Le choix de la cinématique de chargement-déchargement n'est ni unique ni idéal, quel que soit le protocole, puisque les effets viscoélastiques ne peuvent être entièrement supprimés. À chaque cinématique correspondra un ratio part élastique/part visqueuse donné. Les valeurs que nous avons fixées ici, pour les études suivantes, mènent à un équilibre entre la pertinence des mesures mécaniques (temps suffisants pour éviter l'apparition d'aberrations de mesure comme celles liées au « *nose effect* ») et la conservation de temps d'essais raisonnables.

Ainsi les paramètres cinématiques sélectionnés pour la suite des travaux sont les suivants, sachant que la force maximale est égale à $P_{max} = 1 \text{ mN}$:

- vitesse de charge : $0,01 \text{ mN/s}$
- plateau de fluage : 300 s
- vitesse de décharge : $-0,01 \text{ mN/s}$

V.5. Comparaison avec les essais de traction-fluage

Une étude de l'influence de la vitesse de charge sur les déplacements en extension et sous fluage a également été menée à l'échelle globale *via* des essais de traction (voir détails expérimentaux dans la Partie III.6).

Les déplacements lors de l'extension et lors du fluage ont été extraits. Le déplacement total est la somme de ces derniers. Les courbes sont données en Figure 46. La Figure 47 résume les résultats. Similairement aux essais d'I.I.T., les essais globaux donnent des reproductibilités très satisfaisantes. En effet, le coefficient de variation (défini comme le ratio moyenne/écart-type) n'excède pas 6,5% pour l'I.I.T. et 1,5% pour la traction macroscopique. A noter que ce coefficient est grandement meilleur dans le cas des essais globaux en raison de la haute sensibilité de l'I.I.T. à l'environnement d'essai, à la conception de l'instrument et à la nature et à la morphologie de l'échantillon à tester, conduisant à des résultats légèrement, mais systématiquement, dispersés.

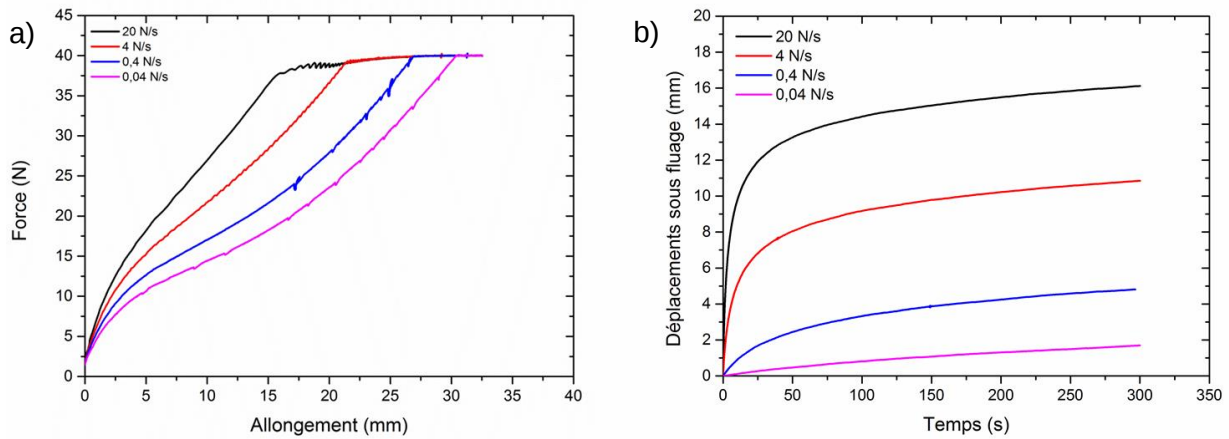


Figure 46 : Influence des différentes vitesses d'élongation sur le FKM, a) sur les courbes de traction avec fluage et b) sur les courbes de fluage en fonction du temps. Force maximale de 40 N. Vitesse de charge variable et temps de fluage de 300 s.

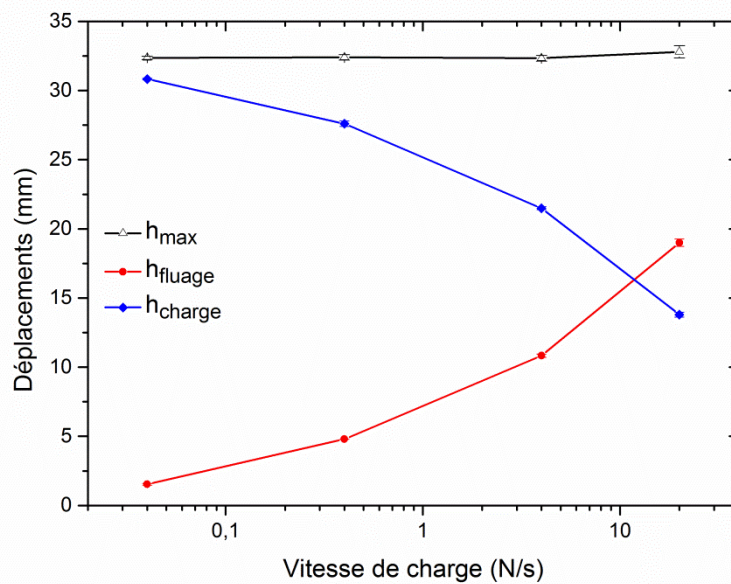


Figure 47 : Déplacements sous extension, sous fluage et total pour les différentes vitesses d'extension, sur FKM. Force maximale de 40 N. Vitesse de charge variable et temps de fluage de 300 s.

Par ailleurs, à l'instar des résultats obtenus localement, le déplacement total en traction est indépendant de la vitesse d'extension appliquée. Une vitesse de traction rapide ne permet pas l'accommodation du matériau à la contrainte appliquée. Dans un tel cas, les déformations restent limitées. La part des déformations qui ne s'est alors pas manifestée à la charge se retrouve au fluage.

En outre, la comparaison des essais d'indentation (Figure 34) avec les essais de traction (Figure 47) semble révéler des mécanismes similaires aux deux échelles. Cela semble confirmer qu'à l'échelle locale, les indentations sont effectivement réalisées à des dimensions proches (ou supérieures) de celles du V.E.R. Le rapport entre le déplacement sous fluage et le déplacement total (Figure 48) a été quantifié ($(h_{fluage} / h_{max}) \times 100$).

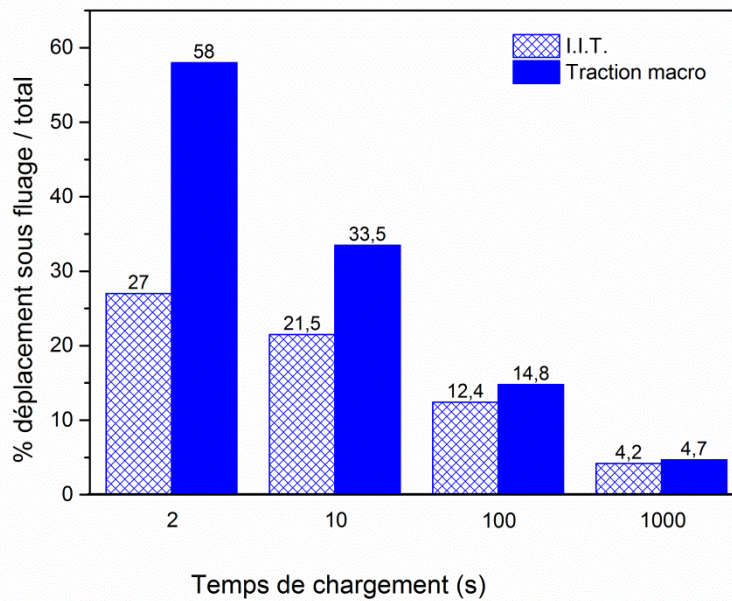


Figure 48 : Comparaison entre I.I.T. et traction macroscopique de la part de déplacement sous fluage par rapport au déplacement total, pour différents temps de chargement

Aux deux échelles, pour un temps de chargement égal à 1000 secondes, il se trouve que 4 à 5% du déplacement total est dû au fluage et les 95 à 96% restants ont été atteints à la charge. Des différences apparaissent entre indentation et traction pour des temps plus faibles. En effet, à faibles échelles temporelles, le FKM flue plus en traction qu'en indentation, relativement au déplacement total cumulé à la charge et au fluage. L'hypothèse qui peut être avancée est que la viscosité n'a peut-être pas la même amplitude d'influence entre échelle globale et locale.

La comparaison entre ces essais et l'I.I.T. doit être faite précautionneusement puisque la nature de la sollicitation change sensiblement entre ceux-ci : traction uniaxiale vs. état triaxial des contraintes dont la principale est de la compression. Par ailleurs, au vu des forces maximales à atteindre, la même durée de chargement ne correspond pas à la même vitesse entre les deux types d'essai.

Enfin, nous précisons que nous ne saurions affirmer que les forces appliquées dans les deux cas conduisent à la même intensité de la première contrainte principale et de la première déformation principale. Ainsi, la comparaison faite dans cette partie devrait être considérée comme qualitative plutôt que quantitative.

VI. Conclusion

Ce premier chapitre expérimental a permis d'appréhender l'indentation instrumentée sur un élastomère synthétique.

Dans un premier temps, deux techniques de caractérisation micro-morphologiques ont permis de caractériser la surface qui sera vue par l'indenteur. En effet, parmi tous les facteurs responsables d'incertitudes de mesure, on retrouve la rugosité de surface ainsi que le niveau d'hétérogénéité locale. Les deux types d'observations nous ont permis de nous assurer que ces deux facteurs ne seront pas sources de résultats erronés et permettront l'acquisition de mesures raisonnablement dispersées. Cela est bien évidemment valable pour une force égale ou supérieure à celle de 1 mN utilisée ici (ou pour des matériaux plus souples).

À la suite de cela, l'étude principale avait pour objectif d'observer et de comprendre la manière dont la cinématique de chargement-fluage-déchargement impacte les divers déplacements de la pointe, l'aire de contact pointe-matériau, la raideur de contact, le recouvrement du matériau à la décharge et enfin le module d'indentation. L'ensemble des résultats est concordant avec la réponse mécanique attendue d'un tel matériau viscoélastique.

Les travaux de ce chapitre sont de nature exploratoire et fondamentale mais, *in fine*, leur dessein est de servir pour différentes études applicatives. Nous concluons ce chapitre en présentant le protocole expérimental utilisé dans toute la suite de ce manuscrit :

- préparation des échantillons avec une coupe de type guillotine faite avec une lame de rasoir à usage unique
- des échantillons collés sur un substrat en verre, lui-même maintenu sur la machine par le vide
- une pointe Berkovich
- une force maximale de 1 mN
- une vitesse de charge de 0,01 mN/s
- un temps de maintien (fluage) de 300 secondes
- une vitesse de décharge de -0,01 mN/s
- un calcul du module basé sur la portion allant de 100% à 20% de la courbe de décharge avec les valeurs de A_p , ε et β données dans le Tableau 6

Chapitre 3

Applications : Gradient de Vulcanisation et Étude en Vieillissement d'un Fluoroélastomère

I. Introduction

Le protocole ayant été mis en place dans le Chapitre 2, une application concrète de l'indentation instrumentée sur élastomère est proposée ici. Celle-ci est en effet utilisée comme sonde locale permettant de mesurer les modules élastiques. L'objectif est de pouvoir capter des phénomènes locaux induits par le vieillissement thermique d'un élastomère destiné à une utilisation en hautes températures.

Après une brève description des moyens expérimentaux déployés pour cette étude, l'évolution mécanique locale du matériau vieilli sera donnée. Nous poserons alors des hypothèses quant aux observations faites.

II. Matériau et méthodes

II.1. Matériau FKM

Le matériau caractérisé lors de cette étude applicative est le même FKM que celui utilisé dans le chapitre précédent (Chapitre 2 Partie II.1). Pour rappel, la réticulation du FKM étudié a été réalisée par compression dans un moule en acier afin d'obtenir des plaques de laboratoire. En raison de la faible conductivité thermique des élastomères, ce procédé de réticulation appliqué à des pièces massives est responsable d'une température de surface plus importante que la température au cœur. Une telle différence mène à un « effet cœur-peau » *i.e.* une hétérogénéité de la densité de réticulation, avec, par exemple, une couche superficielle plus réticulée et donc plus rigide que le cœur (zone la plus éloignée de la source de chaleur) [98].

Les présents travaux s'intéressent à l'influence de la température sur le matériau non endommagé (*i.e.* dont l'historique thermique inclut uniquement le procédé de réticulation) et sur le matériau ayant été vieilli thermiquement. La partie suivante présente donc les conditions employées pour reproduire le vieillissement thermique subi par le produit.

L'utilisation concrète de ce matériau se fait en environnement thermique sévère, à 250°C. La partie qui suit décrit les conditions expérimentales mises en place afin de reproduire les sollicitations thermiques subies par le FKM, lors du fonctionnement des pièces qu'il compose.

II.2. Conditions de vieillissement thermique

Une plaque de 2 mm d'épaisseur de FKM a été placée dans une enceinte thermique Memmert. À l'intérieur de l'enceinte, la plaque était posée à plat sur une plaque de verre, elle-même posée sur une étagère métallique de l'étuve. Dans de telles conditions, le transfert de chaleur se fait par

conduction sur la surface inférieure (posée) et par convection avec l'air sur la surface supérieure. Les conditions à l'intérieur de l'étuve sont les suivantes : température de 250°C, air (présence d'oxygène) et pression atmosphérique normale. Les durées de vieillissement suivantes ont été choisies : 1, 2, 4, 7, 14 et 28 jours. Les valeurs de ces différents temps doivent permettre d'observer les effets de la haute température sur le FKM, à courts et moyens termes. À chacun de ces temps, des échantillons ont été prélevés dans la plaque (petits échantillons pour les essais d'I.I.T. et trois éprouvettes haltères pour des essais de traction à rupture).

En complément de l'indentation instrumentée, des observations M.E.B. et des microanalyses par rayons X ont été menées afin de comprendre les phénomènes observés et sont présentées ci-après.

II.3. Microscopie Électronique à Balayage (M.E.B.) et Microanalyse X

Lorsqu'un échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons (faisceau primaire), les interactions rayonnement-matière sont à l'origine de réémissions d'électrons ou de rayonnements de différentes énergies (Figure 49). Pour l'imagerie électronique, on distingue, de manière générale, deux sources d'émissions : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

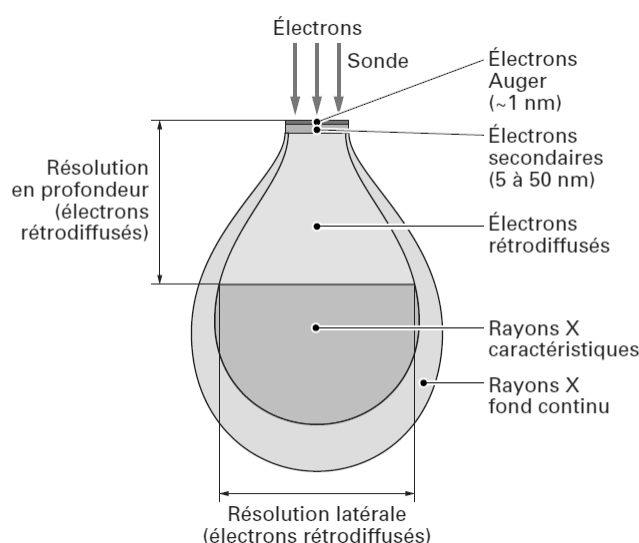


Figure 49 : Poire de diffusion engendrée par l'impact d'un faisceau d'électrons [99]

Les électrons secondaires sont issus de l'interaction inélastique entre les électrons du faisceau primaire et les électrons orbitaux des atomes de l'échantillon observé. En raison de ces chocs inélastiques, ils perdent rapidement de l'énergie et sont donc rapidement arrêtés. Cette énergie est typiquement de l'ordre de quelques électron-volt et la zone d'interaction avec le matériau ne s'étend que sur quelques nanomètres en dessous de la surface bombardée. Cette technique offre donc une très bonne résolution spatiale latérale ainsi qu'une haute sensibilité aux irrégularités *i.e.* à la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés, quant à eux, sont des électrons du faisceau primaire incident qui ont réagi de façon élastique ou quasi-élastique avec les atomes de l'échantillon. Ils sont renvoyés dans une direction proche de leur direction d'émission avec une faible perte d'énergie.

D'un point de vue technique, le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à l'aplomb de la surface à observer (afin de récupérer un maximum d'électrons rétrodiffusés). Par conséquent, ce détecteur n'offre pas une très bonne vision du relief.

L'émission rétrodiffusée est également sensible à la composition chimique de l'échantillon. En effet, les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé sont à l'origine d'une plus grande quantité d'électrons rétrodiffusés que ceux à numéro atomique faible. Cette propriété offre un contraste de phase, dans lequel les zones de l'échantillon composées d'éléments à grand numéro atomique apparaîtront plus blanches que celles composées d'éléments à numéro atomique faible. L'existence de ce contraste est très appréciée pour caractériser l'homogénéité chimique des matériaux.

Leur énergie étant nettement supérieure à celle des électrons secondaires (jusqu'à 30 keV), ils peuvent agir à de plus grandes profondeurs. En terme de résolution, les électrons rétrodiffusés offrent ainsi une moins bonne performance que ces derniers.

Les échantillons qui doivent être observés ici sont peu conducteurs d'électricité. Sans préparation amont, les matériaux isolants seraient chargés et donc endommagés par le faisceau incident. Afin d'éviter cette accumulation de charges sans baisser la tension du bombardement et donc dégrader les images, il faut rendre l'échantillon conducteur. Pour ce faire, un fin dépôt (quelques nm) d'éléments métalliques lourds (Au, Pd, Pt) est appliqué à la surface du matériau isolant. Par ailleurs, ces éléments lourds favorisent la réémission des électrons secondaires et améliorent ainsi grandement la résolution spatiale.

Des analyses élémentaires à partir de détecteurs de rayons X seront également réalisées et permettront de former des cartographies. La résolution spatiale de celles-ci est d'environ 1 micron. Ainsi cette technique de Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Énergie (E.D.S. ou E.D.X.) offre un excellent complément aux observations.

II.4. Conditions d'observation en M.E.B. et E.D.X.

Une couche de 40 Å de platine a été apposée à la surface des échantillons à l'aide d'un métalliseur Gatan PECS 682 afin d'améliorer la conductivité électrique du caoutchouc. Un dépôt de colle ciment carbone assure l'évacuation des électrons. Sans cela, les électrons s'accumuleraient en surface.

Le M.E.B. utilisé est un Zeiss Ultra Plus. Les observations ont été faites sous électrons secondaires, avec une tension d'accélération de 2 kV. Deux grossissements (x30 et x500) ont été fixés afin d'acquérir d'une part des visions globales des échantillons et d'autre part des observations sensiblement plus fines. Les micrographies obtenues seront données dans la Partie IV.

Pour les microanalyses X, une tension d'accélération de 15 kV et un grandissement x76 ont été choisis. Ces analyses élémentaires ont été faites sur les atomes de silicium (Si) et seront présentées dans la Partie VII.

II.5. Conditions des essais d'I.I.T.

Afin d'assurer une mise en température (ambiante) identique pour tous les échantillons du matériau, un temps minimal de 24 heures a été respecté entre la sortie de l'étuve et les essais d'indentation.

Les caractérisations locales ont été réalisées sur des coupes transversales de 2 mm d'épaisseur. Le sens vertical de coupe est le suivant : de la surface supérieure (vieillie par convection) vers la surface posée dans l'étuve (vieillie par conduction). La préparation des échantillons, la mise en place sur la machine d'indentation, la cinématique de chargement-déchargement et les paramètres d'analyse des données sont résumés précédemment dans le Chapitre 2 Partie V.

Il a été décidé d'organiser les indentations sous forme de profils (succession linéaire d'indentations) dans l'épaisseur de la plaque. En effet, le but ici est de pouvoir capter les effets locaux d'une exposition en température. Or, durant la vulcanisation, la diffusion de la chaleur de l'extérieur vers l'intérieur de la plaque de 2 mm d'épaisseur est progressive. Il se pourrait donc que les propriétés mécaniques diffèrent en fonction de leur position dans l'épaisseur. Cette organisation en profils a ensuite été conservée pour les échantillons vieillis afin de voir l'influence du traitement à haute température et si l'endommagement induit par celui-ci est homogène ou hétérogène le long de l'épaisseur.

Un profil de plusieurs indentations se décrit comme suit :

- la première indentation est faite à 20 μm du bord de la plaque
- le dernier est fait en son cœur (*i.e.* à 1 mm du bord)
- les indentations sont espacées les unes des autres d'une distance de 50 μm (distance suffisante pour garantir l'indépendance de chaque essai (*cf.* ANNEXE I) mais qui offre une bonne résolution spatiale)
- il contient donc $1\text{ mm} \div 50\text{ }\mu\text{m} = 20$ indentations

À neuf, on suppose que la pénétration de la chaleur dans le caoutchouc lors de la vulcanisation est symétrique. Ainsi, n'importe lequel des deux bords peut être choisi pour le départ des profils.

Cette hypothèse a été vérifiée avec quelques essais, qui n'ont révélé aucune différence notable de l'allure des profils en fonction du bord de départ (Figure 50). La limitation des mesures à une seule moitié de l'épaisseur de l'échantillon permet un gain de temps considérable.

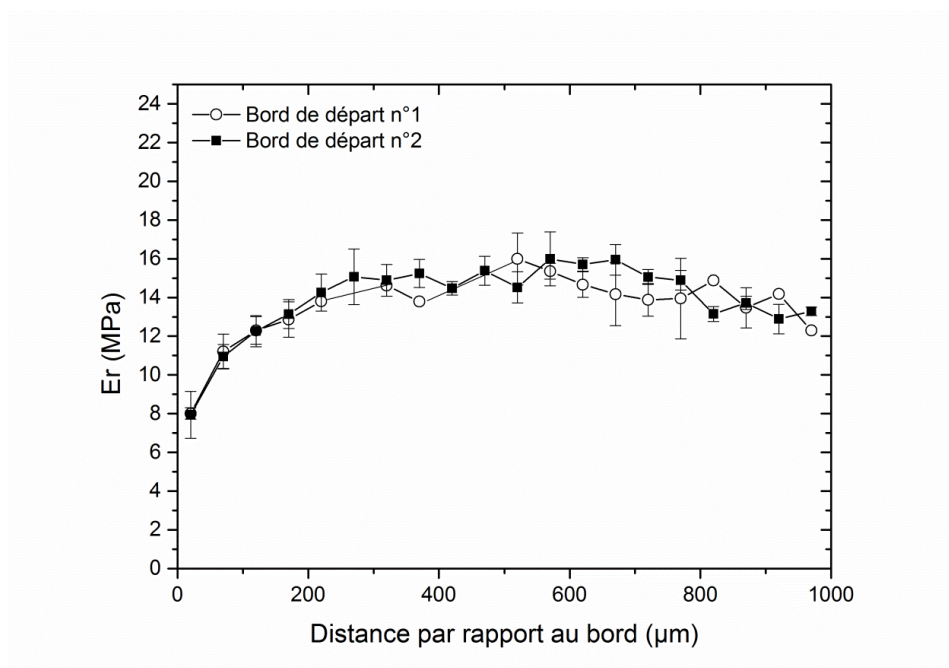


Figure 50 : Profil du module d'indentation dans l'épaisseur d'un échantillon de FKM préparé à la lame de rasoir, en fonction du bord de départ

A contrario, le vieillissement ne se fait pas dans les mêmes conditions sur les deux bords. Le bord qui se trouve en contact avec l'air chauffé dans l'étude a été choisi comme bord de départ des profils puisque ce bord présente une meilleure planéité et nettement moins de défauts que la surface chauffée par conduction (*i.e.* posée sur le substrat en verre).

Sur chaque échantillon à caractériser, quatre ou six profils ont été acquis (respectivement dans le matériau neuf et dans chaque échantillon de matériau vieilli), dans des zones aléatoires.

En parallèle des essais d'I.I.T., des essais à l'échelle macroscopique ont été menés afin d'obtenir des valeurs de référence et de comparaison qualitatives entre les effets du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques locales et globales.

II.6. Essais mécaniques macroscopiques

Dureté Shore A

Un duromètre est constitué d'un système d'application de la force : un socle presseur, dans lequel est centrée une tige en acier trempé. Cette tige, appelée pénétrateur, se termine par un cône tronqué avec un angle inclus de 35° et un diamètre final de 0,79 mm. Une masse de 1 kg applique une force de 9,8 N sur l'échantillon *via* un ressort étalonné. Un afficheur à aiguille permet de lire la valeur de la dureté.

Un duromètre Shore A de la marque Zwick Roell a été utilisé pour déterminer la dureté macroscopique des différents échantillons. Celui-ci répond à la norme ISO 868 et est muni d'un bâti qui permet d'appliquer la force de manière parfaitement normale à la surface de l'échantillon.

Les essais ont été réalisés à température ambiante et les dimensions d'échantillons respectaient les spécifications de la norme. Pour cela, la dureté a été mesurée sur la surface moulée et non dans les tranches transversales qui n'ont une largeur que de 2 mm. La valeur de la dureté est récupérée après stabilisation de l'enfoncement du pénétrateur *i.e.* après 15 secondes d'application de la force. Chaque essai a été reproduit trois fois et la valeur arrondie à l'entier le plus proche.

Traction à rupture

Les essais de traction jusqu'à rupture ont été menés sur le même équipement que celui décrit dans le Chapitre 2 Partie II.2.

N'ayant à disposition que peu de FKM, un petit format d'éprouvettes a été privilégié au format commun et normalisé (voir Figure 51).

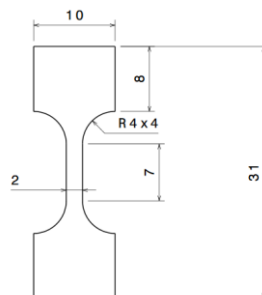


Figure 51 : Géométrie (en mm) des éprouvettes haltères utilisées pour les essais de traction sur FKM vieilli. Épaisseur 2 mm.

Chaque essai a été répété trois fois et l'analyse des données s'est faite au travers des valeurs des modules à rupture.

III. Caractérisation par I.I.T. du FKM à l'état neuf

Dans un premier temps, le comportement mécanique du matériau à l'état neuf (*i.e.* non vieilli) a été évalué localement. La Figure 52 montre l'évolution du module d'indentation dans l'épaisseur des coupes.

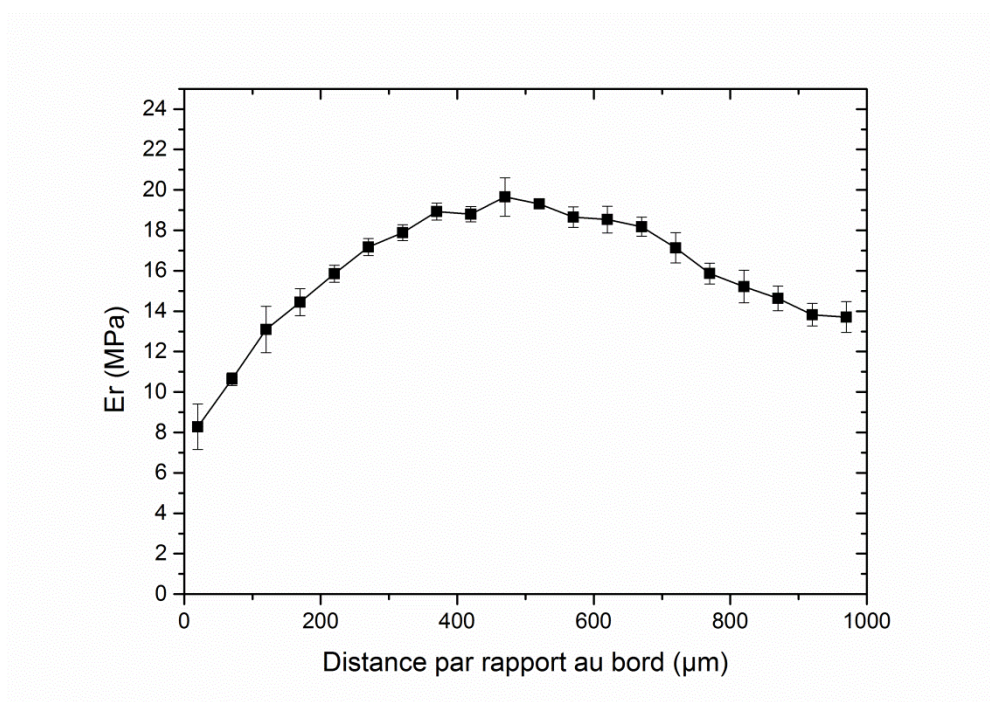


Figure 52 : Profil du module d'indentation dans l'épaisseur d'un échantillon de FKM préparé à la lame de rasoir

Les résultats révèlent un gradient globalement croissant de ce module dans le sens extérieur de l'échantillon vers intérieur. Plusieurs variations sont observées. En effet, à proximité du bord le module est faible, puis il croît progressivement. Cet accroissement s'observe sur 500 μm, distance à laquelle il atteint un maximum. Enfin, entre 500 μm et 1000 μm, la valeur du module baisse mais conserve des valeurs supérieures à celles de l'extrême surface.

Les faibles modules présents à proximité de la surface pourraient s'expliquer par la proximité du bord. En effet, la force appliquée par l'indenteur pourrait provoquer la déflexion du bord de l'échantillon. Elle-même aurait pour origine le manque de résistance du matériau à la pénétration de la pointe (en comparaison à des tests réalisés dans la masse [100], [101]). La déflexion du bord aurait

pour conséquence d'augmenter les profondeurs de pénétration près du bord causant ainsi un artefact de mesure menant à des modules calculés plus faibles dans cette région.

Cependant, un tel effet de bord ne devrait être observable qu'à l'extrême proximité du bord, tandis qu'ici, E_r augmente de manière continue jusqu'à environ 500 μm *i.e.* à une distance importante du bord. D'autres éléments de réponse sont proposés en Figure 53, sur laquelle le déplacement maximal h_{max} est donné. Celui-ci est effectivement plus important au bord qu'à l'intérieur de la plaque mais il se stabilise plus rapidement que le module E_r (aux alentours de 300 μm alors que pour rappel E_r évolue sur les premiers 500 μm). Par conséquent, on pourrait considérer l'existence d'un artefact de mesure dû à la présence du bord pour les points en zone superficielle mais celui-ci peut être exclu pour les profondeurs plus importantes. Les valeurs de E_r dans les 500 premiers microns sont plutôt révélatrices d'un changement réel du comportement du matériau en fonction de sa distance à la source de chaleur lors de la réticulation.

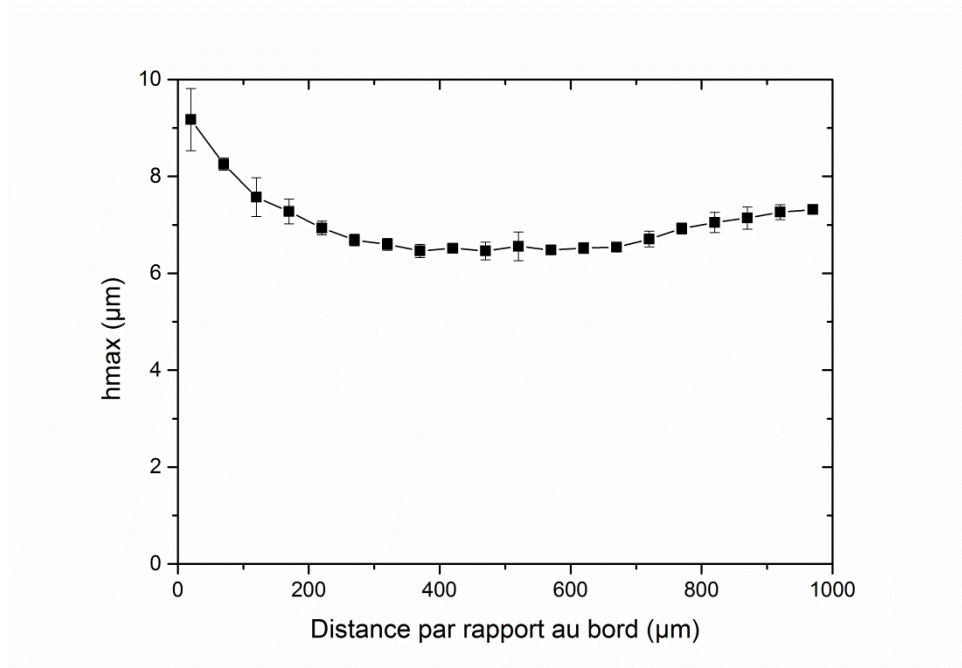


Figure 53 : Profil de la profondeur maximale d'indentation dans l'épaisseur d'un échantillon de FKM préparé à la lame de rasoir

Enfin, les indents réalisés au centre de la plaque (à 1 mm du bord) semblent révéler des modules plus faibles dans cette région, corrélés à des déplacements de pointes ayant légèrement augmenté entre 700 et 1000 μm . Ces éléments pourraient être les témoins de différents états de cuisson au sein des échantillons avec un matériau moins vulcanisé (*i.e.* moins rigide) au cœur, et ce, malgré une post-vulcanisation de 2 heures.

L'évolution généralement acceptée d'un module plus faible à cœur est donc mise en lumière ici. Cependant, l'interprétation de la baisse des modules au bord de la plaque est plus complexe.

Rappelons que le flux de chaleur à l'intérieur du matériau est supposé mener à différents taux de vulcanisation dans l'épaisseur, avec donc un bord plus rigide que le cœur puisque celui-ci aura été exposé plus longtemps à l'influence de la température. De tels résultats sont mis en avant dans la littérature [64], [98]. Néanmoins, la référence [64] montre également une absence d'évolution du module en fonction de la position relative de l'indentation par rapport au bord. En effet, les auteurs ont rencontré l'un ou l'autre des cas, en fonction de différentes formulations de matériaux.

Des résultats similaires aux nôtres se retrouvent dans la littérature sur des polymères HDPE moulés par injection [102], [103] : hauts modules dans le cœur par rapport aux couches extérieures et intermédiaires. Dans la publication [102], ce gradient est attribué aux phases formées lors du procédé de moulage par injection avec une région cristalline plus rigide qu'une région amorphe. En outre, dans le papier [103], plusieurs autres allures de gradients sont révélées sur d'autres HDPE et POM. Les profils locaux de cette étude sont en effet complexes en raison de la présence de plusieurs régions cristallines et régions intermédiaires. Ces études témoignent de la grande diversité des gradients locaux observables.

Enfin, les mesures locales réalisées ici ont permis l'observation d'importants gradients au sein des échantillons. En effet, la Figure 52 montre une amplitude de module de 12 MPa (20 MPa pour le plus grand E_r mesuré et 8 MPa pour le plus faible). Dans le cadre d'essais plus globaux, de telles tendances n'auraient pas pu être détectables.

IV. Évolution de la morphologie du matériau lors du vieillissement

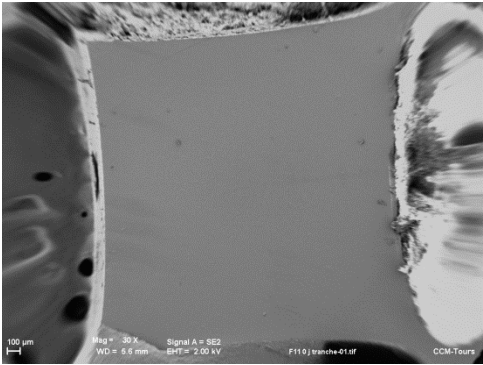
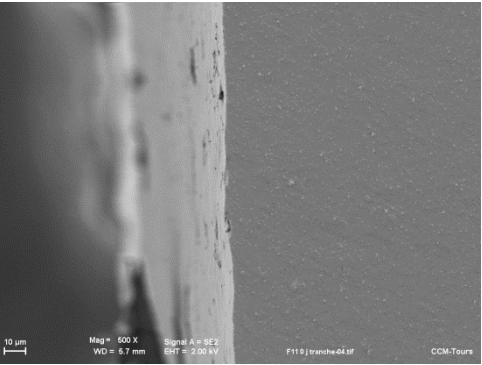
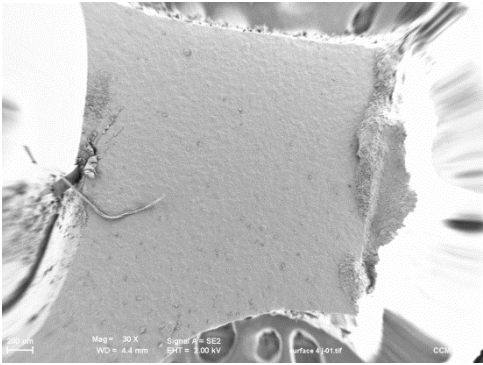
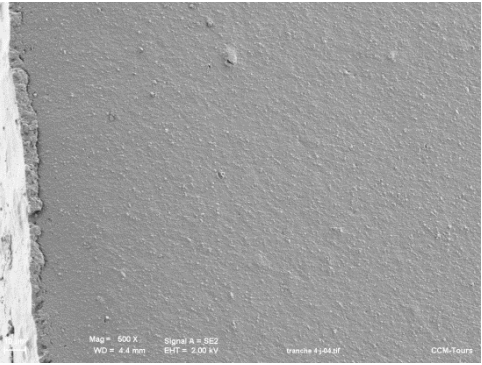
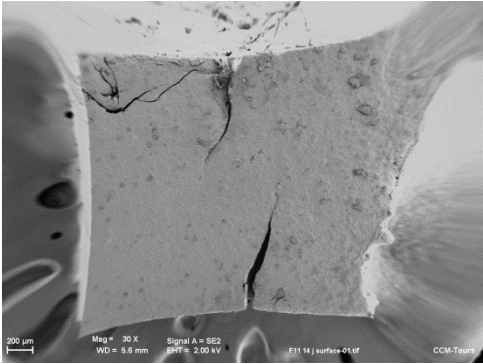
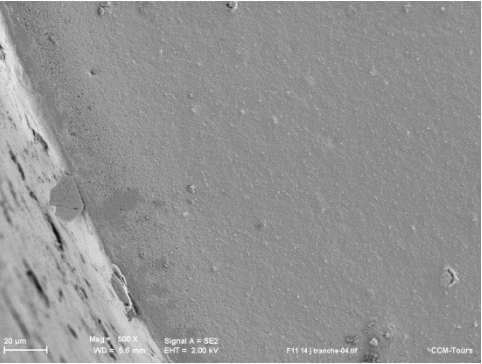
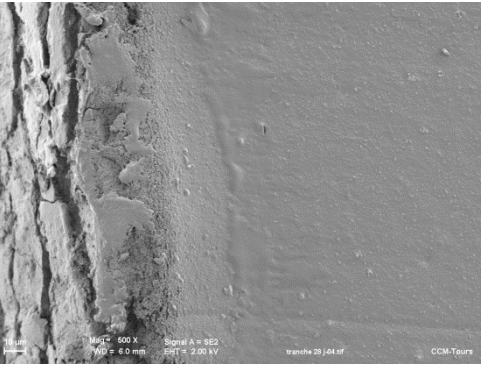
À sa sortie de l'étuve, dès 7 jours de vieillissement, la surface du matériau apparaissait déjà visuellement modifiée et gondolée (défaut de planéité). Au toucher, plus la durée de vieillissement est longue, plus le matériau se trouve être friable et cassant. L'évolution de la surface moulée et du bord de la tranche en fonction du vieillissement est donnée en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage respectivement dans le Tableau 7 et dans le Tableau 8.

Nota 3.1 : En raison de la criticité de la détérioration de l'état de surface après vieillissement, il a été décidé de ne travailler que sur les échantillons ayant été exposés à la température durant 28 jours et moins. Les autres résultats peuvent être trouvés dans l'ANNEXE V. Dans cette annexe, les investigations ont été étendues à 140 jours de vieillissement. Ce choix de durée a été motivé par le cahier des charges du matériau qui lui impose de résister à la contrainte thermique pendant plus de 3000 heures.

Tableau 7 : Microscopies optiques de la surface moulée et de la tranche après quatre temps de vieillissement du FKM. Grossissements : x50 sur surface et x100 sur tranche

Durée de vieillissement (j)	Surface moulée	Tranche (bord)
0		
4		
14		
28		

Tableau 8 : Micrographies M.E.B. de la surface moulée et de la tranche après quatre temps de vieillissement du FKM. Grossissements : x30 sur surface et x500 sur tranche

Durée de vieillissement (j)	Surface moulée	Tranche (bord)
0		
4		
14		
28		

Dès 4 jours, un dépôt au bord de l'échantillon se voit sur certains clichés M.E.B et dès 14 jours on note l'apparition de craquelures. Ces craquelures profondes et non orientées sont le principal marqueur visuel du vieillissement thermique du FKM.

On peut ainsi s'attendre à des évolutions de propriétés mécaniques au regard de la diversité des morphologies obtenues après vieillissement thermique. L'étude de l'impact de celui-ci sur les modules locaux donne lieu à la prochaine partie.

V. Caractérisation par I.I.T. du FKM après vieillissement thermique

La Figure 54 donne l'évolution des profils de E_r pour le matériau faiblement vieilli.

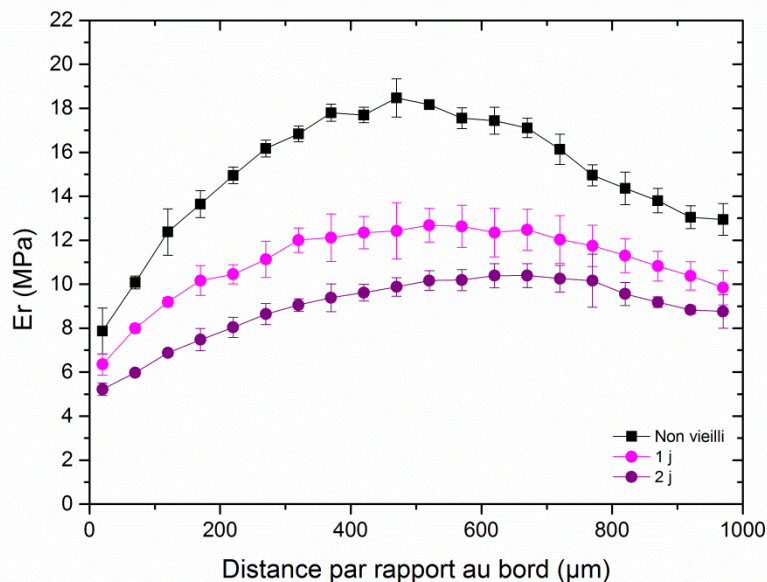


Figure 54 : Évolution entre 0 et 2 jours du module d'indentation dans l'épaisseur d'échantillons de FKM

En premier lieu, on peut noter que les allures des profils sont préservées jusqu'à 2 jours avec une croissance jusqu'à environ 500 μm puis une légère baisse de module. Avec l'augmentation du vieillissement, les profils subissent un aplatissement global qui mène à une homogénéisation en valeur absolue du E_r dans l'épaisseur. Toutes les régions de l'épaisseur sont impactées par la perte de rigidité : l'extrême surface, le cœur et la zone intermédiaire. Néanmoins, cet impact n'est pas d'amplitude égale en fonction de la zone étudiée. En effet, la chute de propriétés semble plus modérée en surface que dans la zone intermédiaire par exemple.

Il peut être conclu que même une courte exposition à la température conduit à une perte de propriétés au sein de ce matériau, pourtant prévu pour une telle utilisation. Cela peut s'expliquer du fait de la haute température choisie (250°C) qui, quoi qu'il en soit, est très sévère pour un élastomère.

Enfin, il est important de remarquer que les mesures sont suffisamment reproductibles pour dissocier les différentes réponses aux différents temps de vieillissement.

Le vieillissement thermique a été poursuivi et ses effets sont exposés en Figure 55.

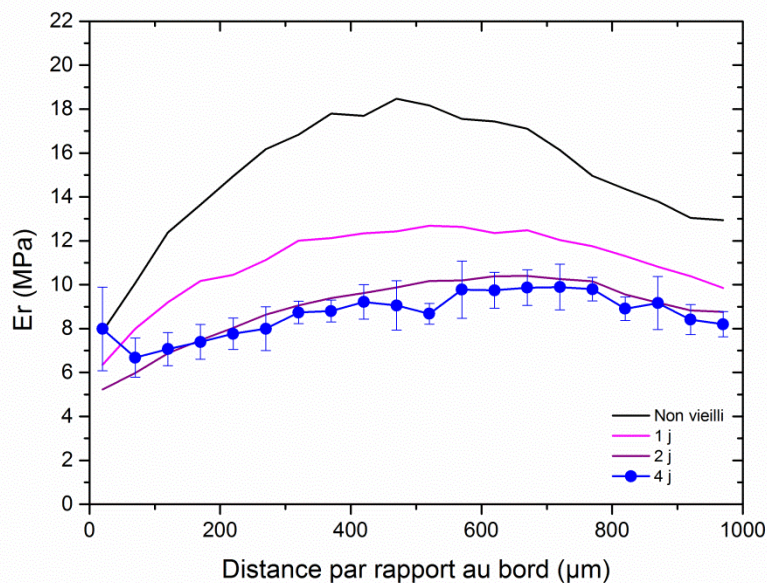


Figure 55 : Évolution entre 0 et 4 jours du module d'indentation dans l'épaisseur d'échantillons de FKM (avec les trois courbes de la Figure 54 allégées de leurs écarts-types)

Après 4 jours en étuve, les mécanismes qui pilotaient la rigidification du matériau entre l'extrême surface et les zones plus internes semblent avoir été modifiés. La mesure d'indentation faite au plus proche du bord laisse deviner un module supérieur par rapport aux mesures suivantes, plus à l'intérieur de l'échantillon. Compte tenu du fait que seul le premier point présente un tel comportement, un artefact de mesure pourrait sérieusement être suspecté. Nous n'avons cependant pas retenu cette hypothèse puisque cette évolution est contraire aux effets attendus d'un effet de bord qui, lui, crée un affaissement du bord du matériau, sous l'action de la force de l'indenteur).

Le comportement du volume interne quant à lui reste inchangé : la chute de E_r se poursuit.

Le matériau plus longuement vieilli (*i.e.* jusqu'à 28 jours) a également été caractérisé malgré l'apparition de difficultés expérimentales et la baisse de reproductibilité de mesure, s'expliquant par la dégradation morphologique des échantillons (Figure 56).

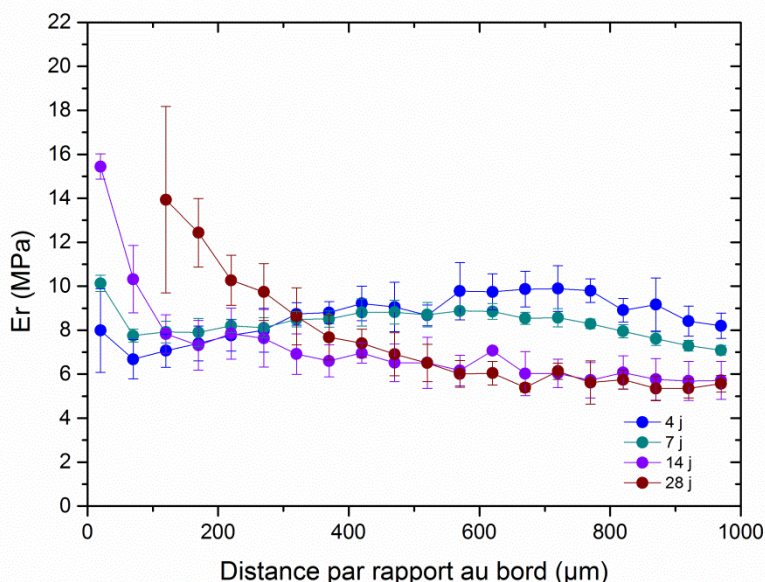


Figure 56 : Évolution entre 4 et 28 jours du module d'indentation dans l'épaisseur d'échantillons de FKM

Entre 4 et 28 jours, la perte de module se poursuit à cœur. Elle semble néanmoins s'être stabilisée à partir du 14^{ème} jour pour arriver à un module de 6 MPa (soit une perte de module de 66% entre matériau non vieilli et après 28 j à 250°C).

En surface, l'accroissement de module semble persister également. Après 4 ou 7 jours, seul le premier point présente une valeur plus élevée. Dès 14 jours en revanche, la décroissance de E_r est continue lorsque l'on s'éloigne de la surface. En effet, la zone à hauts modules augmente en largeur et marque donc l'extension d'une couche rigide en surface. L'effet de bord peut ainsi être mis hors de cause.

Comme semble le prouver le profil à 28 jours, l'augmentation de la durée de vieillissement est également responsable d'une augmentation de la dispersion de mesure en surface voire de l'impossibilité d'indenter trop près du bord. Cela est une conséquence de la détérioration morphologique de ce dernier.

Les profils obtenus après 14 et 28 jours sont de type logarithmique décroissant. On retrouve ainsi les allures décrites dans la littérature [64]. Néanmoins, dans le cas présent, les variations de modules ne s'expliquent pas par différents états de vulcanisation mais par un endommagement d'origine thermochimique.

L'interprétation de l'évolution des propriétés mécaniques des élastomères sous vieillissement thermique n'est pas aisée. En effet, plusieurs phénomènes, aux effets concurrents, sont mis en compétition lors d'une exposition à haute température. D'une part, les doubles liaisons des chaînes macromoléculaires sont très sensibles aux attaques thermiques. L'énergie apportée par la chaleur peut également créer des ruptures pontales et mener ainsi à un assouplissement. De telles destructions au sein de la microstructure causent une perte de propriétés mécaniques. En parallèle de cela, des rigidifications, hypothétiquement liées à une post-vulcanisation, peuvent aussi apparaître. En effet, celles-ci se produisent quand une température suffisante est atteinte et que de nouvelles liaisons chimiques se créent.

Outre l'environnement thermique, l'environnement chimique doit être pris en compte dans les phénomènes de vieillissement. En effet, les essais actuels ont reproduit les conditions réelles du vieillissement du FKM *i.e.* 250°C sous air. Dans de telles conditions, le vieillissement est dit thermo-oxydatif [104]. Certains élastomères sont connus pour être sensibles à l'action de l'oxygène présent dans l'air qui les attaque chimiquement. Ainsi, la rigidité de la couche superficielle pourrait ici être due à son oxydation. Nous y reviendrons dans la Partie VII.

Avant de s'intéresser aux aspects physico-chimiques, les caractérisations locales ont été complétées par des mesures mécaniques globales, présentées ci-après.

VI. Comparaison avec des essais globaux

VI.1. Résultats de traction à rupture

Sur la Figure 57, on s'intéresse au module à rupture du FKM après vieillissement. Chaque point correspond à un essai. En effet, les résultats n'ont pas été moyennés compte-tenu du nombre limité de mesures (s'expliquant par la faible quantité de matériau disponible) et de la dispersion des valeurs.

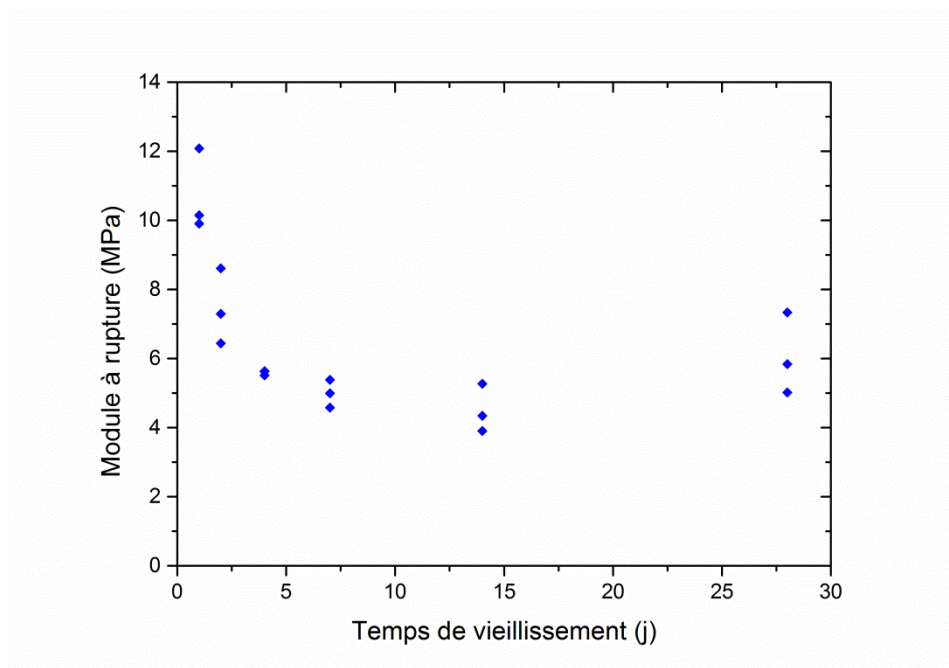


Figure 57 : Évolution du module à rupture du FKM en fonction de la durée de vieillissement

Malgré le nombre limité de mesures, celles-ci montrent bien une décroissance du module après vieillissement. Cette décroissance du module est rapide et nette jusqu'à 14 jours. Après 28 jours, les résultats, bien que très variables, présentent des valeurs légèrement augmentées par rapport aux essais réalisés après 14 jours.

VI.2. Résultats de dureté Shore A

L'impact du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques du matériau étudié a finalement été investigué *via* des essais de dureté macroscopique Shore A (Figure 58), méthode classiquement utilisée sur les élastomères (norme ISO 868), mais qui présente des incertitudes de mesures.

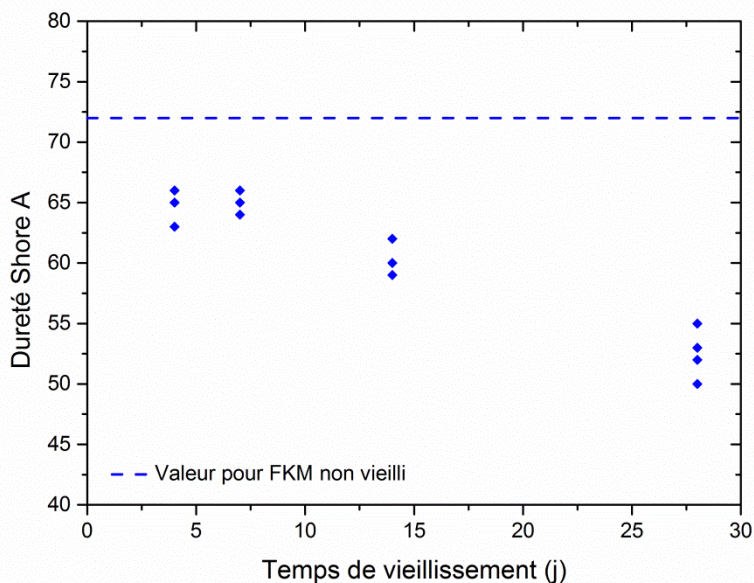


Figure 58 : Évolution de la dureté Shore A du FKM en fonction de la durée de vieillissement

On note ici également une importante chute de propriété du FKM. En effet, celui-ci a perdu 20 points Shore entre son état neuf (environ 72 points Shore) et son état après 28 jours en température (environ 52 points Shore).

Finalement, au regard des valeurs moyennées, les essais globaux précédemment cités confirment bien les tendances observées à l'échelle locale et nous confortent donc dans nos choix de conditions expérimentales choisies dans le Chapitre 2.

VII. Résultats des mesures par microanalyses à rayons X

Afin de mieux appréhender les effets du vieillissement en milieu thermo-oxydant, des analyses E.D.X. ont été menées via l'acquisition de cartographies des atomes de silicium, composant les charges renforçantes de silice.

Compte tenu des faibles quantités de silicium mesurées, les résultats présentés ici sont uniquement qualitatifs. Pour chaque durée de vieillissement investiguée, deux cartographies des atomes de Si ont été réalisées : une au bord de l'échantillon et une à cœur.

Les pourcentages atomiques de silicium issus de ces cartographies sont donnés en Figure 59.

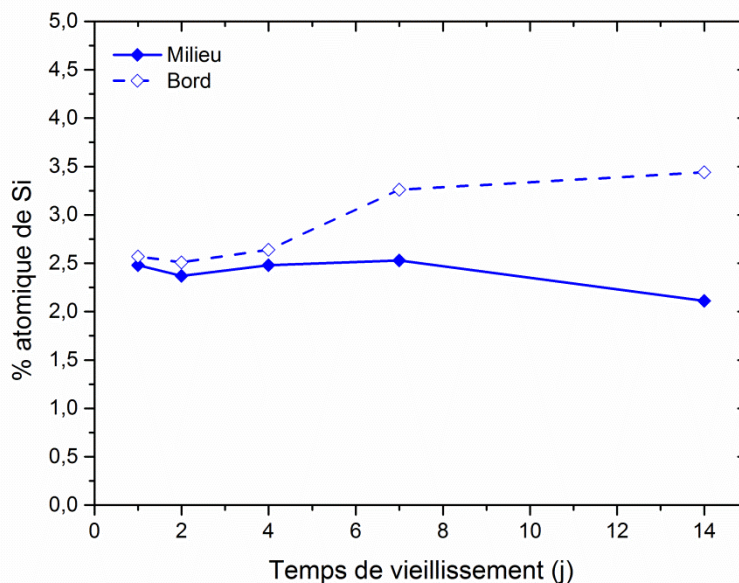


Figure 59 : Évolution du pourcentage atomique de silicium du FKM en fonction de la durée de vieillissement, au bord et au milieu de l'échantillon

Ces premières analyses E.D.X. semblent montrer la présence de silicium constante entre 1, 2 et 4 jours. En effet, à ces durées, les atomes de silicium représentent 2,5% de l'ensemble des atomes présents dans le matériau. On note de plus qu'il est présent en quantité égale au bord et à cœur de l'échantillon. Néanmoins, à partir de 7 jours, les quantités entre le bord et le cœur paraissent diverger. Au vu de l'allure des courbes, il semble qu'il y ait enrichissement de silicium au bord et appauvrissement au centre. Ceci témoignerait alors d'une migration de la silice de l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon.

Une telle migration des charges renforçantes de silice est en accord avec les évolutions des modules locaux après vieillissement (Figure 54, Figure 55 et Figure 56). L'indentation instrumentée au même titre que les analyses E.D.X. semble témoigner d'une rigidification de la couche superficielle des échantillons parallèlement à une augmentation de la complaisance du cœur.

Les microanalyses X semblent donc prometteuses pour éclairer les phénomènes impliqués dans le vieillissement thermique du caoutchouc. Néanmoins, dans cette étude, ces mesures méritent d'être reproduites et complétées dans le futur. Ces perspectives futures pourraient également inclure des mesures de perte de masse afin de vérifier que la quantité totale de Si dans l'échantillon est constante en vieillissement et que les effets observés ici s'expliquent bien par une migration de l'élément.

VIII. Conclusion

Cette campagne expérimentale a permis de mettre en application les recommandations expérimentales formulées dans le Chapitre 2.

Ici, l'indentation instrumentée a offert la possibilité de capter les effets d'un vieillissement thermique sévère. La perte de propriétés inhérente à la dégradation thermo-oxydative du matériau peut aisément être observée par des techniques de caractérisation macroscopiques classiques (traction, dureté). Ces techniques permettent également de confirmer que les ordres de grandeurs des valeurs locales sont cohérents et de valider ainsi les conditions expérimentales mises en place.

Néanmoins, l'indentation instrumentée apporte une finesse de mesure que les méthodes globales ne sauraient offrir. On a en effet pu observer les effets de la température et voir que celle-ci est à l'origine de phénomènes distincts au bord et à l'intérieur de la plaque. On observe une rigidification de la surface et un appauvrissement du module au cœur qui pourraient être liés à un phénomène de migration de la silice.

Afin de compléter cette étude, le vieillissement pourrait être conduit sous vide ou sous atmosphère protectrice afin de confirmer ou d'infirmer la dégradation par oxydation. L'autre hypothèse concernant la migration des charges de silice pourrait, quant à elle, faire l'objet d'essais répétés en E.D.X., d'essais complémentaires de perte de masse et d'observations M.E.T. qui permettraient de visualiser la dispersion des charges au cœur des échantillons.

Chapitre 4

Autres Études Applicatives

Dans ce chapitre applicatif, nous mettons en œuvre le protocole précédemment développé sur trois études matériaux élastomères assez différentes. Le comportement en fatigue des élastomères est un sujet complexe car il implique différents mécanismes que sont : la viscosité, l'auto-échauffement, l'endommagement, la cristallisation sous contrainte, la post-réticulation. L'idée dans le premier sous-chapitre est de tester la capacité de l'indentation à suivre ces mécanismes. Dans le deuxième, nous nous concentrons sur un des mécanismes rencontré à savoir la vulcanisation. Enfin, le troisième sous-chapitre illustre l'intérêt d'une sonde locale sur une structure multi-matériaux à gradients.

Sous-Chapitre 4.1.

Effets Locaux d'une Fatigue Mécanique sur un Polychloroprène (CR)

I. Introduction

Cette partie de l'étude a été réalisée sur un mélange de polychloroprène fourni par la société Hutchinson SNC Joué-lès-Tours. Ce matériau a été largement étudié au laboratoire depuis la thèse de Florian Lacroix [105], puis au cours de deux autres thèses [106], [107]. L'axe majeur de toutes ces recherches est la compréhension de la fatigue des élastomères *via* les notions suivantes : approche énergétique de la détection de l'amorçage de fissure, recherche d'un critère d'endommagement, compréhension du phénomène de cristallisation sous tension, et évolution de l'aire d'hystérésis et de l'auto-échauffement [108]–[116]. Suite au développement de la thématique « approches multiéchelles » au sein du LaMé, il nous a semblé pertinent de caractériser ce matériau avec l'indentation instrumentée afin de déterminer les effets locaux de la fatigue (et éventuellement de ses effets concomitants) sur celui-ci, voire de discuter les hypothèses faites dans les travaux précités.

II. Description expérimentale

II.1. Matériau : Polychloroprène (CR)

Le polychloroprène appartient à la famille des élastomères spéciaux et fait partie des quatre gommes semi-cristallines (NR, IR, CR, EPDM). Cette cristallinité permet l'obtention de bonnes propriétés mécaniques, notamment la résistance à la rupture et au déchirement. Par ailleurs, la position et la taille des atomes de chlore protègent les doubles liaisons carbone-carbone des chaînes macromoléculaires et confèrent alors au matériau une bonne tenue aux vieillissements à l'oxygène et à l'ozone. L'auto-extinguibilité est une autre propriété apportée par la présence de chlore. L'utilisation du chloroprène est permise sur une gamme de températures allant de -40°C (transition vitreuse d'environ -50°C) à 90°C.

La formulation du matériau étudié comporte : une gomme CR insaturée et très peu cristalline, un système de réticulation à base d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de magnésium (MgO) et d'une faible quantité de soufre, environ 40 phr¹ de noir de carbone N990 pour le renforcement ainsi que des plastifiants et des agents de protection contre l'oxygène et l'ozone. La réticulation de ce mélange est réalisée durant 9 minutes à 170°C.

Le caoutchouc de cette étude est un composant de poulie découpleuse placée entre l'alternateur et la courroie de transmission dans un moteur thermique. Le rôle de cette pièce en caoutchouc est de protéger l'alternateur des acyclismes créés lors du fonctionnement du moteur et transmis par la courroie de transmission.

Ses propriétés mécaniques principales sont résumées dans le Tableau 9.

¹ Parts per Hundred of Rubber : Unité de mesure communément utilisée par les caoutchoutiers pour définir la proportion des différents constituants d'une formule, pour cent parts (grammes) de gomme élastomère

Tableau 9 : Propriétés mécaniques principales du CR

Dureté (Shore A)	54
Densité	1,34
Viscosité Mooney (Nm) à 125°C	21,4
Déformation à rupture (%)	680
Contrainte à rupture (MPa)	14,5
Module à 20% (MPa)	0,89
Module à 100% (MPa)	1,9

Le matériau ci-décrit a été soumis à des conditions de fatigue, puis caractérisé par I.I.T. Les méthodes et protocoles sont détaillés dans les deux parties suivantes.

II.2. Conditions de fatigue

La campagne de fatigue a été conduite à température ambiante d'environ 20°C sur une machine Instron Electropuls E3000 possédant une cellule de force de 5 kN. Les essais étaient uniaxiaux, pilotés en déplacement, avec un rapport de déplacement de $R_D = 0,15$, selon un signal sinusoïdal de fréquence 5 Hz. Le R_D est défini comme le rapport entre le déplacement minimal et le déplacement maximal.

Le principe est, ici, à partir de la connaissance des durées de vie associées aux différents niveaux de contrainte (Figure 60), d'en choisir une représentative d'un endommagement par fatigue (suffisamment long) tout en conservant des durées d'essais raisonnables. Ainsi, d'après la Figure 60, une contrainte alternée σ_A d'environ 0,5 MPa (ce qui correspond, à peu près, à notre pilotage en déformation) mène à une durée de vie en fatigue approximative de 100 000 cycles (soit environ 5 h et 30 min).

Par la suite, des essais de fatigue respectant les conditions précitées sont menés et interrompus à différentes fractions de la durée de vie théorique (100 000 cycles).

Les différents essais ont été interrompus à 100, 200, 400, 1000, 2000, 5000, 10 000, 40 000, 70 000 et 100 000 cycles (soit respectivement 0,1% ; 0,2% ; 0,5% ; 1% ; 2% ; 5% ; 10% ; 40% ; 70% et 100% de la durée de vie du matériau en fatigue).

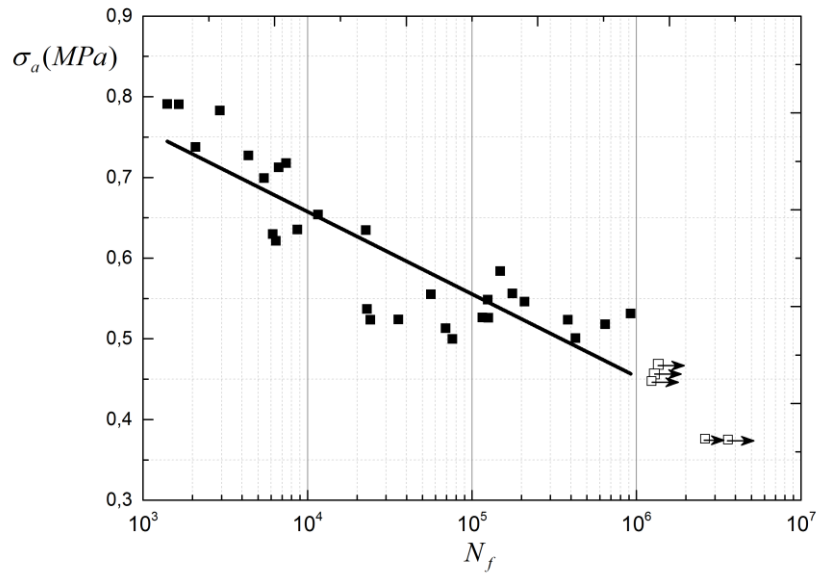


Figure 60 : Courbe S-N avec différents critères dans le cas d'essais uni-axiaux : contrainte alternée. Essais réalisés sur des éprouvettes diabolos 3D lors de précédents travaux au sein du laboratoire [108], [114].

Dans le cadre de cette étude, une seule éprouvette a été sollicitée pour chacune des durées précédemment énoncées. La géométrie des éprouvettes est schématisée en Figure 61.

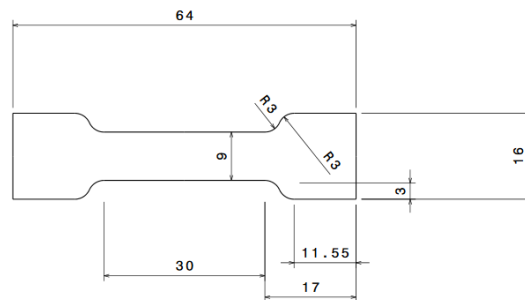


Figure 61 : Géométrie (en mm) des éprouvettes haltères utilisées pour les essais de fatigue. Épaisseur 2 mm.

Les éprouvettes ainsi sollicitées par fatigue à différents niveaux de contrainte sont caractérisées localement *via* la technique d'indentation instrumentée.

II.3. Conditions des essais d'I.I.T.

Les essais d'I.I.T. ont été conduits dans des sections transversales du matériau comme décrit en Chapitre 2. Ces sections ont été prélevées dans une zone particulière des éprouvettes utilisées lors des essais de fatigue. Comme le montre la Figure 62, il s'agit de l'extrémité de la partie utile, du côté de l'éprouvette qui était maintenu par le mors supérieur de la machine de fatigue. Ainsi, un seul échantillon a été prélevé dans chaque éprouvette.

Les essais d'I.I.T. ont été réalisés dans les heures suivant les essais de fatigue.

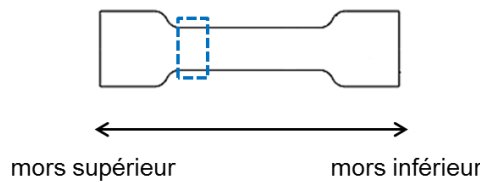


Figure 62 : Zone de prélèvement des échantillons pour les essais d'I.I.T.

Au sein de chaque échantillon, trois grilles d'indentation ont été faites à diverses localisations (aux bords et au milieu de l'échantillon). Dans chacune de ces grilles, 12 indentations (quatre lignes par trois colonnes) sont programmées. L'espacement entre chaque essai est de 200 μm afin de garantir l'absence d'interaction entre une indentation et l'indentation précédente (revoir **ANNEXE I**).

La cinématique de chaque indentation est donnée dans le Chapitre 2 Partie V.

Les méthodes expérimentales précitées ont été employées pour la caractérisation du CR « vierge » et sollicité en fatigue (parties suivantes).

III. Caractérisation par I.I.T. du matériau à l'initial

En amont de la caractérisation du matériau après fatigue mécanique, des essais préliminaires ont été effectués sur le matériau « vierge », afin de déterminer le comportement de référence. L'objectif second de cette pré-étude était d'appréhender les résultats sur ce matériau, encore jamais indenté au laboratoire : adéquation entre le protocole choisi, la complaisance du CR et les capacités de la machine (notamment limitée en terme de profondeur), dispersion naturelle des résultats... Enfin, pour ne pas confondre d'éventuels changements de modules en fatigue avec un autre type d'hétérogénéité (gradient de vulcanisation par exemple), des profils d'indentation ont été réalisés dans des tranches, préparées dans les conditions décrites dans le Chapitre 2 Partie V. La fatigue macroscopique nécessitant des éprouvettes de dimensions relativement importantes, les éprouvettes proviendront nécessairement de plusieurs plaques. Ainsi, afin de s'assurer de l'homogénéité du lot de plaques (et donc de la reproductibilité des mesures), deux plaques au hasard ont été choisies, dans

chacune de ces plaques trois échantillons ont été prélevés (au hasard, au bord ou au milieu des plaques) et dans chacun de ces échantillons, cinq profils ont été faits. L'obtention de résultats statistiquement fiables nécessite un grand nombre d'essais (270 essais, ici, sur le matériau « vierge »). Ces profils à l'état neuf ne représentent pas le cœur de l'étude et ne devaient donc pas être trop chronophages. Leur schéma est donc volontairement grossier avec 9 indentations en ligne, sur une longueur de 2 mm, soit 200 μm entre chaque point. Enfin, pour limiter un éventuel effet de bord, les indents aux extrémités de chaque profil ont été positionnés à 200 μm des bords. Au total, par durée de fatigue, 36 indentations sont réalisées (ce qui mène à 360 indentations au total sur l'ensemble de la campagne de fatigue). Les résultats sont donnés en Figure 63.

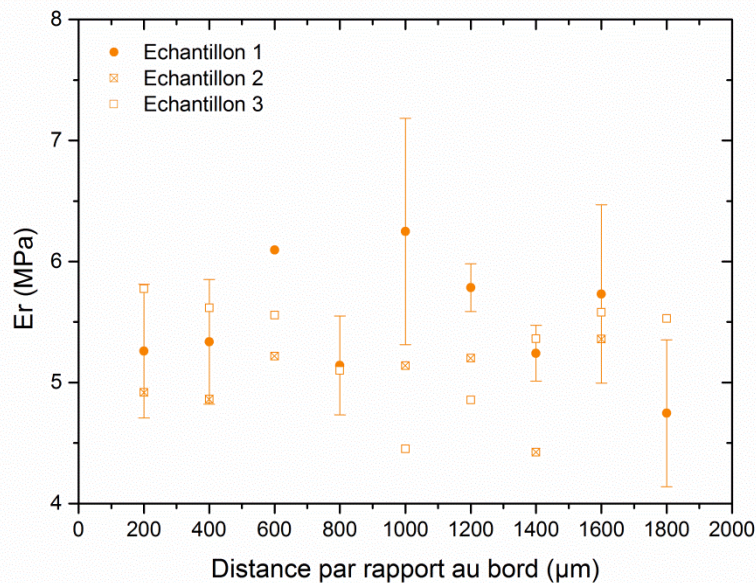


Figure 63 : Évolution du module réduit d'indentation du matériau CR non fatigué en fonction de la position dans l'épaisseur, pour trois des six échantillons

Le module réduit du matériau est de $E_r = 5,5 \pm 0,75 \text{ MPa}$. C'est un caoutchouc compliant et qui cause des dispersions notables de mesure d'I.I.T.

L'ensemble des mesures faites, quels que soient l'échantillon et la position de l'indent, ne montre pas de variations significatives. Pour la caractérisation en fatigue, il a donc été décidé de remplacer les profils linéaires de 1x9 indents par des matrices de 4x3. La distance entre chaque point reste néanmoins inchangée : 200 μm . Sur chaque échantillon, trois matrices sont réalisées à divers endroits de l'épaisseur : une au bord et deux au milieu. On obtient ainsi des mesures en de nombreux lieux compte tenu du fait que l'on ne peut prévoir la localisation des zones les plus sujettes à l'endommagement par fatigue (si par exemple on a une initiation en une singularité, de renforts par exemple).

IV. Résultats d'I.I.T. après fatigue

Comme précédemment dit, les échantillons caractérisés en I.I.T. ont systématiquement été prélevés à l'extrémité supérieure de la partie utile (Figure 62).

La Figure 64 présente l'évolution des modules d'indentation après fatigue, selon les différentes zones indentées. Chaque point correspond à la moyenne des 12 indentations réalisées, par temps de fatigue et par zone dans l'échantillon (les barres d'erreurs donnent les écarts-types associés). Il apparaît qu'il n'y a pas d'influence claire de la localisation sur la grandeur mécanique E_r investiguée. Pour la suite, la localisation n'a donc pas été un critère discriminant dans l'analyse du comportement en fatigue. Tous les résultats seront regroupés et moyennés, quelle que soit la localisation.

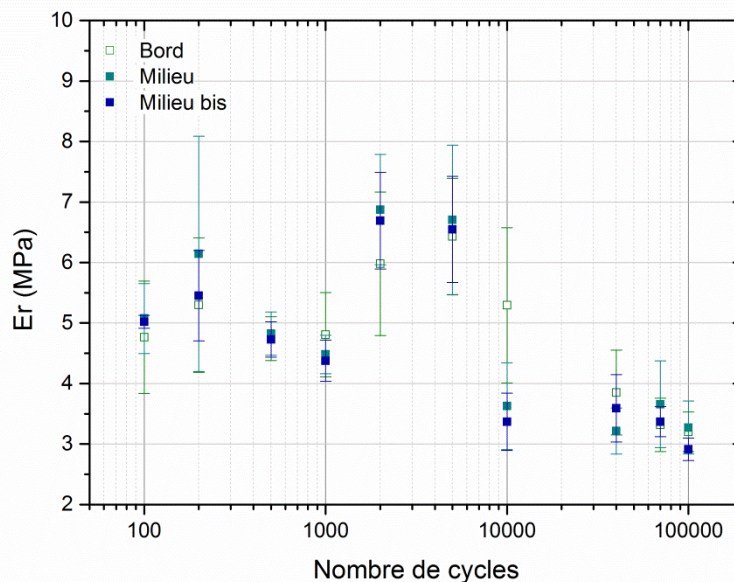


Figure 64 : Comparaison des modules réduits d'indentation du CR en fonction des temps de fatigue et de la localisation des essais au sein de l'échantillon

Si l'on regarde les évolutions de propriétés globales, il s'avère que selon le caoutchouc, il n'est pas aisé d'avoir des informations sur l'évolution de l'endommagement par fatigue. Différents phénomènes se confrontent et s'opposent et peuvent ainsi rendre l'évolution des signaux difficiles à interpréter. En effet, selon le type d'élastomère, les mécanismes liés à la viscosité du matériau peuvent se « coupler » à des phénomènes de post-réticulation, de cristallisation sous contrainte (sur NR et CR principalement), d'auto-échauffement du caoutchouc, et, enfin, d'endommagement. Dans le cas du CR étudié, le suivi de l'évolution des signaux ne montre pas d'évolution significative des propriétés mécaniques (Figure 65).

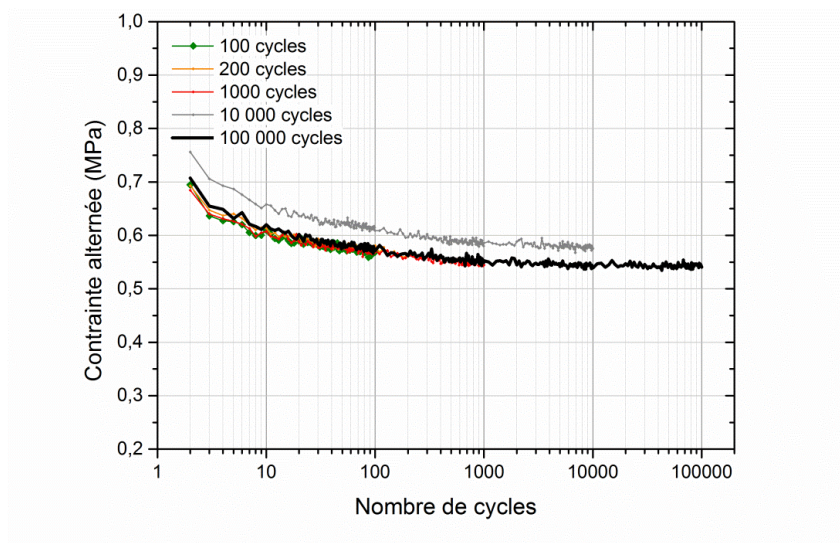


Figure 65 : Évolution macroscopique de la contrainte alternée sur des essais de fatigue

Certaines études ont montré le potentiel de l'analyse du signal (transformée de Fourier, aussi appelée F.F.T.) dans la détection de l'endommagement [117]. En dépit de cela, cette technique ne permet pas, à l'heure actuelle, de suivre ni de dissocier l'impact et les évolutions des différents mécanismes en jeu.

L'indentation instrumentée pourrait apporter une contribution significative à de tels travaux puisqu'elle pourrait permettre de révéler des phénomènes locaux (micro-, nano-) jamais mis en évidence jusqu'alors.

Les premiers résultats de l'évolution du module local en fonction de la fatigue sont donnés en Figure 66 avec l'ensemble des points de mesure. Les résultats moyennés, qui ne tiennent pas compte des valeurs extrêmes aberrantes, sont donnés en Figure 67. Ces résultats mettent en lumière une dispersion de mesure importante, quel que soit le temps de fatigue considéré. Plusieurs hypothèses à cela peuvent être avancées. En premier lieu, la rugosité des surfaces indentées est de l'ordre de 800 nm pour une profondeur de contact h_c moyenne approximative de 6000 nm.

Nota 4.1 : La rugosité des échantillons de CR est moins satisfaisante que celle des échantillons de FKM, et ce, malgré un protocole de coupe systématiquement identique. Cette variation de la rugosité en fonction de la nature du matériau sera discutée dans le sous-chapitre suivant.

La littérature recommande une profondeur de contact supérieure à 20 fois la valeur de la rugosité. Cette préconisation n'est pas satisfaite ici puisqu'elle n'est supérieure que d'un facteur de 7,5. On peut donc s'attendre à un impact de l'état de surface sur la dispersion des mesures voire sur les valeurs de module elles-mêmes. De plus, les élastomères sont des matériaux hétérogènes avec des inclusions rigides de différentes dimensions incorporées dans une matrice plus souple. Cela constitue un second facteur de dispersion de mesures.

La faible reproductibilité est aussi d'origine statistique puisqu'une seule et unique éprouvette a été fatiguée pour un nombre de cycles donné et un seul échantillon par éprouvette a été étudié.

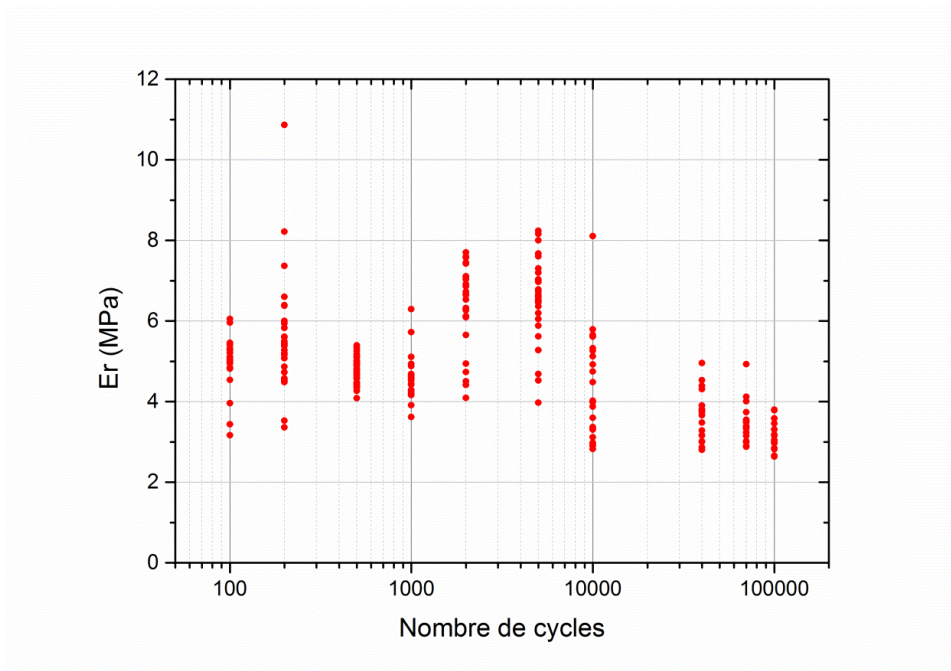


Figure 66 : Évolution du module réduit d'indentation du CR en fonction du nombre de cycles, avec l'intégralité des mesures réalisées

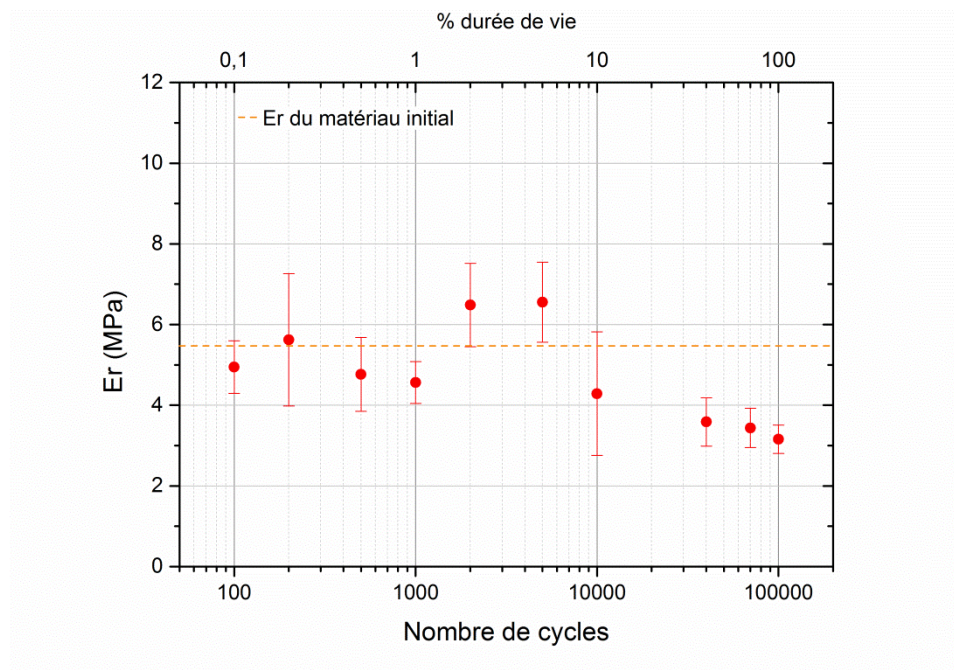


Figure 67 : Évolution du module réduit d'indentation du CR en fonction du nombre de cycles et du % de vie en fatigue correspondant

En analysant plus finement, nous pouvons noter que chaque baisse de module concorde avec une amélioration de la reproductibilité des résultats. Cela s'explique aisément puisqu'une diminution du module mène physiquement à une augmentation des déplacements de la pointe, de l'aire de contact (Équation 16) et donc du volume indenté. Plus ce dernier est important, plus il est susceptible d'atteindre la dimension du volume élémentaire représentatif (V.E.R.). Or l'indentation à l'échelle du V.E.R. (ou échelle supérieure) conduit à la diminution de la dispersion de mesure causée par l'hétérogénéité locale du matériau.

La Figure 67 semble témoigner d'une légère diminution du module pour les quelques centaines de premiers cycles puis une augmentation plus significative jusqu'à un maximum de 5000 cycles. Les temps de fatigue supérieurs à ce dernier mènent de nouveau à une chute de E_r .

Ces différentes variations de E_r peuvent être expliquées par plusieurs phénomènes. La première diminution de la rigidité pourrait être l'adoucissement classiquement observé macroscopiquement et qui est généralement attribué à l'accommodation, donc à la viscosité, à l'endommagement, ou à l'effet Mullins (endommagement réversible). Puis, l'accroissement de module qui suit pourrait, quant à lui, trouver son origine dans une post-vulcanisation créée par l'auto-échauffement et menant à une rigidification de la matrice. Après 5% de la durée de vie en fatigue (*i.e.* 5000 cycles) à ce niveau de contrainte, le module chute de nouveau. Dans de telles conditions, la fatigue implique habituellement de l'endommagement et de la cristallisation sous tension. Néanmoins, dans cette étude l'indentation n'a pas pu être faite simultanément à la fatigue. En effet, chronologiquement, les éprouvettes ont été fatiguées puis un échantillon de chaque éprouvette a été indenté *a posteriori*. Le phénomène de cristallisation sous contrainte [118] étant un phénomène *a priori* réversible, qui disparaît dès que la sollicitation cesse, il n'est donc pas anormal de ne pouvoir le capturer avec le protocole de ces travaux.

En dépit de cela, comparativement à des analyses de l'endommagement global par fatigue (Figure 65), l'indentation instrumentée semble révéler des évolutions complémentaires, car donnant des informations locales, et est ainsi une technique prometteuse pour la prédiction du comportement des élastomères sous fatigue mécanique. Elle sera, par conséquent, mise en œuvre à la suite de ces premiers travaux.

V. Conclusion

L'objectif de ce sous-chapitre était de mettre en exergue le potentiel de l'indentation instrumentée pour l'observation de phénomènes locaux induits par la fatigue mécanique.

Les premières mesures réalisées présentent des dispersions non négligeables. Celles-ci peuvent être d'origines multiples. En effet, du point de vue des méthodes expérimentales, la fatigue des élastomères présente généralement une certaine dispersion de même que l'indentation instrumentée.

Par ailleurs, un doute subsiste quant à l'influence de la rugosité sur les résultats d'I.I.T.

Néanmoins, il semblerait que l'I.I.T. soit à même de capter des rigidifications ou des assouplissements, en fonction du nombre de cycles par rapport à la durée de vie en fatigue du matériau.

Les perspectives qu'offre une telle méthode pour l'étude du comportement en fatigue des élastomères sont légion. En effet, la fatigue peut induire le phénomène de cristallisation sous contrainte. Cette cristallisation consiste en la formation de cristallites. Celles-ci possèdent une rigidité bien supérieure à la matrice élastomère amorphe et pourraient être à l'origine de fissures et donc d'un endommagement important. L'étude de ces zones cristallines est donc tout à fait envisageable par l'indentation instrumentée au vu de leur faible taille.

Par ailleurs, la présence de ces cristallites étant réversible (elles disparaissent dès que la contrainte cesse), des essais d'indentation réalisés simultanément à la fatigue, ou en maintenant l'éprouvette étirée, pourraient donc être envisagés.

Enfin, les zones d'apparition de l'endommagement n'étant pas parfaitement connues, l'utilisation de cartographies des propriétés mécaniques locales (*via* de grandes grilles d'au moins 10×10 indentations) pourrait être pertinente. Cependant, la mise en place de cette technique nécessite impérativement la diminution de l'échelle des indentations (force donc déplacements) et par conséquent l'amélioration de la rugosité de surface. La diminution de la profondeur d'indentation pourrait, en outre, permettre de capter des évolutions au niveau des différentes phases (*e.g.* post-réticulation de la matrice) ou encore un éventuel endommagement au niveau des charges. *A contrario*, des indentations de dimensions plus importantes (à l'échelle du V.E.R. ou supérieure) permettraient la mise en place afin d'avoir les propriétés moyennes du matériau (matrice, agglomérats de charges, caoutchouc lié, caoutchouc occlus...) qui pourraient être utilisées comme critère de fatigue et que l'on pourrait coupler à d'autres techniques comme la F.F.T.

Sous-Chapitre 4.2.

Effets Locaux de Différents Taux de Vulcanisation sur un EPDM

I. Introduction

Ce second sous-chapitre s'intéresse à une autre problématique très étudiée dans le domaine des élastomères, à savoir l'impact sur les propriétés mécaniques locales des effets inhérents à la vulcanisation et plus spécifiquement au taux de vulcanisation. En effet, comme explicité dans le Chapitre 1 Parties II.1 et II.2, le procédé de vulcanisation est une étape qui doit être parfaitement contrôlée afin d'obtenir les caractéristiques désirées et sans gradients de propriétés. Ce contrôle passe notamment par la maîtrise du temps de vulcanisation. Au regard de la faible conductivité thermique des matériaux élastomériques, être apte à contrôler, *a posteriori*, leurs propriétés mécaniques, est primordial pour le développement de nouvelles pièces. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'étude ci-présentée.

II. Description expérimentale

II.1. Matériau : Terpolymère d'éthylène propylène diène (EPDM)

L'EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et de diène. Le taux d'éthylène est compris entre 40% et 80%, celui de propylène entre 20% et 60% et celui de diène entre 3% et 12%.

Les EPDMs peuvent être amorphes ou semi-cristallins selon le taux de présence de l'éthylène : en dessous de 60% d'éthylène, l'EPDM a une cristallinité inférieure à 1% et peut donc être considéré comme amorphe. Par rapport aux amorphes, les grades semi-cristallins vont posséder un certain nombre de propriétés mécaniques améliorées (comme par exemple la résistance à la rupture ou au déchirement).

Le groupe diène apporte les doubles liaisons carbone-carbone. Le taux d'insaturation des chaînes macromoléculaires, et par conséquent la résistance à l'ozone et à l'oxygène, dépendra du taux de diène.

Les EPDMs appartiennent à la catégorie des élastomères dits « spéciaux », et sont donc aptes à être utilisés à des températures allant de -60°C à 160°C. Ils présentent aussi une bonne résistance au vieillissement thermique. Ils sont cependant moins performants que les élastomères dits « généraux » d'un point de vue mécanique quoique certaines propriétés, comme la résistance à la rupture ou au déchirement peuvent être améliorées *via* la cristallinité de la gomme.

On les retrouve principalement sous forme de joints, dans le bâtiment ou dans l'automobile.

Plus particulièrement, ces travaux consistent en l'étude d'un mélange EPDM dont la matrice de base est un coupage de deux EPDMs à 0 et 4,5% de diène. La formulation comporte par ailleurs un système de renforcement avec environ 20 phr de noir de carbone ainsi que de la silice, du peroxyde en tant qu'agent réticulant et enfin quelques ingrédients spécifiques tels que des plastifiants, des cires, des agents d'adhésion et de tack². Un sel métallique, le monométhacrylate de zinc entre également dans la

² Tack : Terme synonyme du collant à cru ou du collant de confection

composition du mélange étudié. Celui-ci peut être ajouté dans les mélanges élastomères afin d'améliorer leur réticulation. Cela permet, *in fine*, d'obtenir une meilleure déformation à rupture tout en augmentant la contrainte à rupture (Figure 68), la résistance au déchirement et la dureté. Ses principales propriétés mécaniques sont résumées dans le Tableau 10.

En l'occurrence, ce matériau est fourni par la société Hutchinson SNC Joué-lès-Tours et équipe des pièces appliquées au domaine de l'automobile.

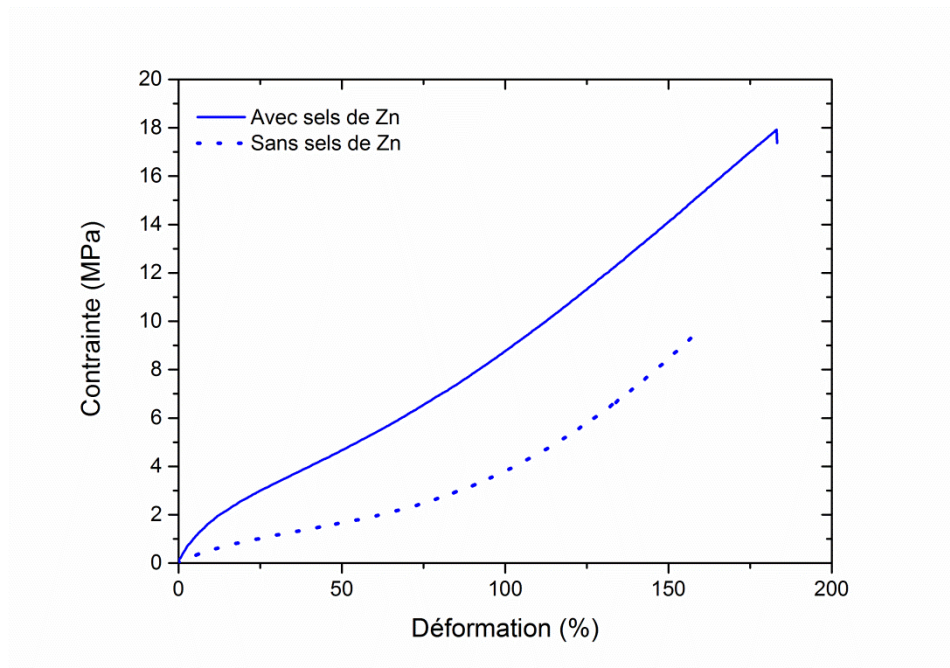


Figure 68 : Influence des sels de zinc sur la courbe de traction d'un EPDM

Tableau 10 : Propriétés mécaniques principales de l'EPDM étudié (avec sels de zinc)

Dureté (Shore A)	75
Densité	1,14
Déformation à rupture (%)	194
Contrainte à rupture (MPa)	18,7
Module à 20% (MPa)	6,71
Module à 100% (MPa)	17,4

Les propriétés mécaniques de ce mélange sont explorées pour différents taux (%) de vulcanisation. Nous rappelons que le taux généralement utilisé pour la réticulation des pièces en caoutchouc est le t_{90} mais l'objectif, ici, est d'appréhender ce que l'I.I.T. peut apporter de plus par rapport aux mesures classiques.

II.2. Conditions de vulcanisation

La vulcanisation des plaques de laboratoire de 2 mm d'épaisseur a été faite sous presse. Afin de déterminer les différents temps de vulcanisation, un rhéogramme a été réalisé sur le mélange cru pendant 20 minutes à 180°C puis les temps de « sur-vulcanisation » ont été confirmés par des mesures de 55 min à 180°C (Figure 69).

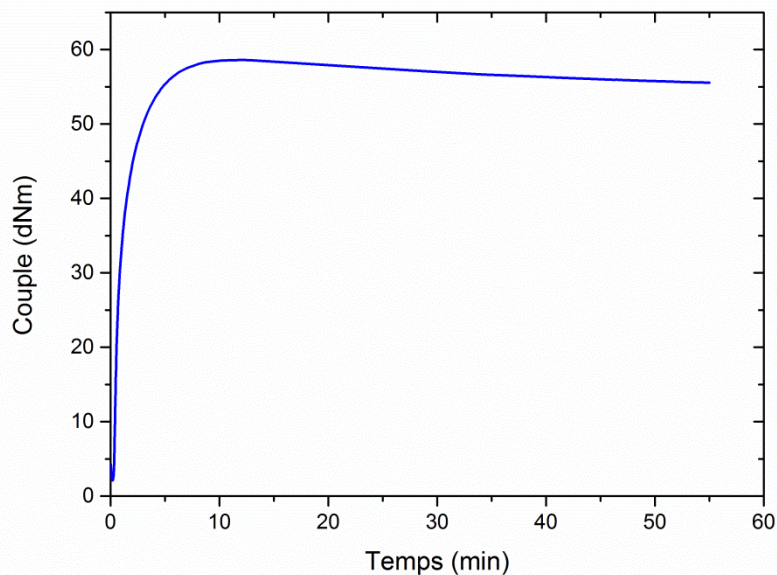


Figure 69 : Courbe rhéométrique du mélange EPDM obtenue à 180°C

Une large gamme de temps de vulcanisation a été choisie (de t_{20} à t_{400}) afin d'avoir des plaques amplement sous-vulcanisées et des plaques *a priori* sur-vulcanisées. Les valeurs lues sur les rhéogrammes sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Récapitulatif des temps correspondant aux différents taux de vulcanisation choisis, déterminés graphiquement par un rhéogramme de 20 min (cf. Figure 69)

Taux de vulcanisation	Temps correspondant
t20	27 s
t50	52 s
t70	1 min 40 s
t90	3 min 53 s
t100	11 min 37 s

Pour les taux supérieurs, les valeurs ont été extrapolées à partir du temps correspondant au t100. Celles-ci sont résumées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Récapitulatif des temps correspondant aux t200 et t400, extrapolés à partir des valeurs de t100 (et vérifiées par un rhéogramme de 50 min)

Taux de vulcanisation	Temps correspondant
t200	23 min 14 s
t400	46 min 28 s

Une plaque a été moulée pour chaque temps de vulcanisation et sera soumise aux différents outils de caractérisation.

II.3. Conditions des essais d'I.I.T.

L'objectif de cette étude est de caractériser différents états de vulcanisation. Il a ainsi été choisi d'indenter les plaques en leur cœur. Les échantillons testés consistent donc en des coupes transversales prélevées aléatoirement dans les plaques de laboratoire. Afin de capter d'éventuels gradients de vulcanisation, de nombreuses indentations ont été faites sous forme de profils linéaires, positionnés aléatoirement au sein des échantillons. La première indentation d'un profil se situe à 20µm du bord extérieur de la plaque et chaque indentation qui suit est faite à 50 µm de la précédente (revoir ANNEXE I). Un profil couvre toute l'épaisseur (2 mm) et peut donc donner l'évolution du module élastique dans l'intégralité de l'épaisseur de la plaque (d'un bord à l'autre en passant par le cœur).

La cinématique de chargement des essais d'indentation appliquée ici est celle décrite dans le Chapitre 2 Partie V.

Pour la reproductibilité des résultats, trois profils ont été programmés par échantillon (soient 117 indentations par taux de vulcanisation, soient 819 indentations pour l'ensemble de la campagne d'I.I.T.).

III. Caractérisation par I.I.T.

III.1. Profils transversaux

La Figure 70 donne les profils d'indentation moyens pour six taux de vulcanisation. Pour rappel, un profil se définit comme l'évolution du module d'indentation E_r (Équation 21) en fonction de la position de la mesure dans l'épaisseur de l'échantillon.

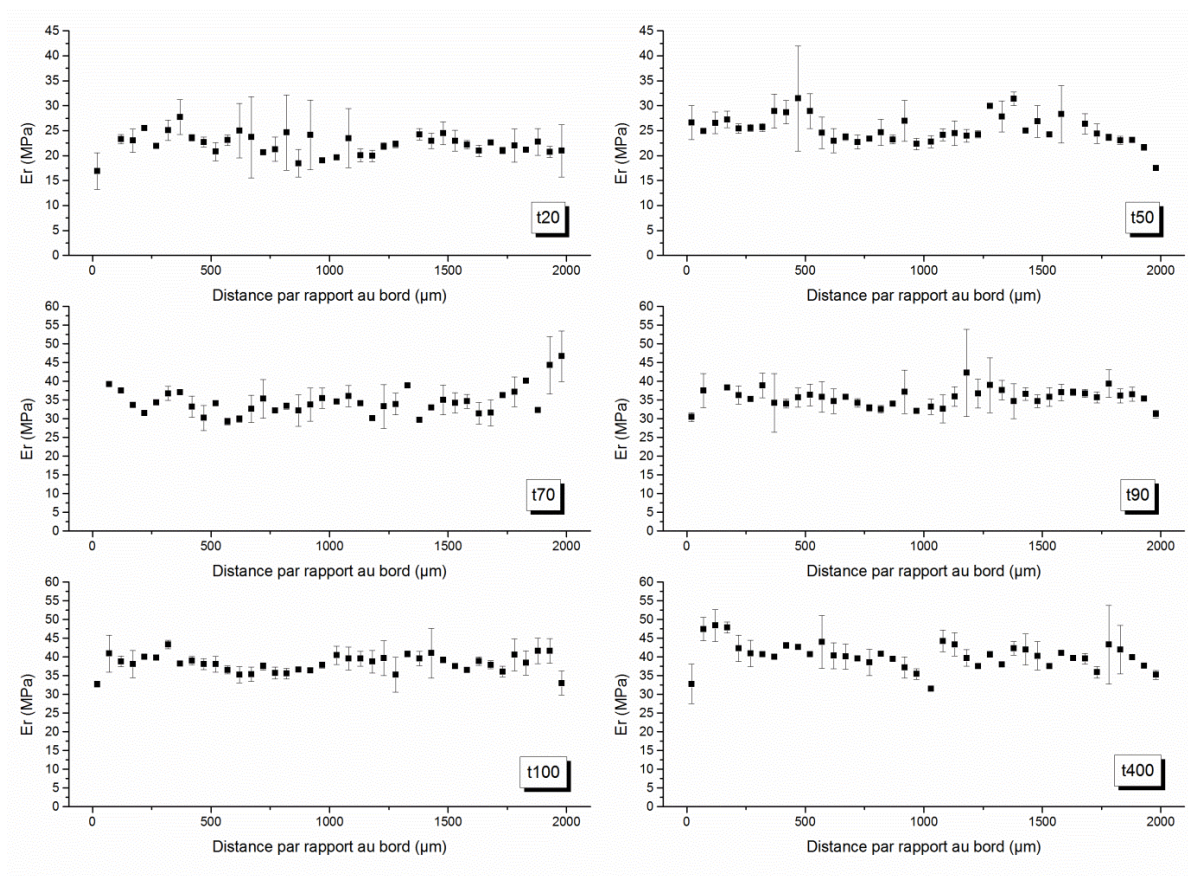


Figure 70 : Moyenne des profils de module d'indentation pour différents taux de vulcanisation : t20, t50, t70, t90, t100 et t400

Le premier constat issu de l'observation de ces courbes est la présence d'un potentiel effet de bord. En effet, certains profils présentent un module plus faible au proche voisinage de la surface par rapport au reste de l'épaisseur. Le fait qu'un seul et unique point (le plus proche du bord) présente un module plus faible est symptomatique d'un artefact de mesure dû à la proximité du bord de l'échantillon (sauf pour le t_{50} et le t_{70}). Cela contraste avec le comportement du FKM présenté en Figure 52 (Chapitre 3 Partie III).

On note également que sur les caoutchoucs les moins vulcanisés (t_{20} et t_{50}), les résultats sont entachés de dispersions de mesures importantes. Pour rendre plus lisibles les données quant à la dispersion nous avons calculé les ratios écart-type/moyenne issus des données de la Figure 70. Les valeurs résultantes sont données en Figure 71.

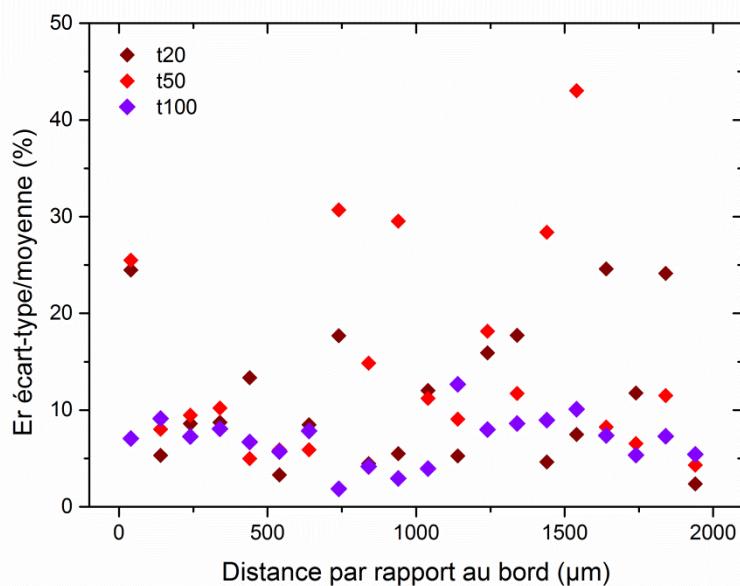


Figure 71 : Profil des écarts-types rapportés aux moyennes, pour les taux de vulcanisation t_{20} , t_{50} et t_{100}

On remarque effectivement que, lorsque le caoutchouc n'est que très peu vulcanisé, les mesures sont nettement moins reproductibles que lorsque le caoutchouc est totalement cuit. Pour ce dernier, en effet, la dispersion est plafonnée à environ 10% de la moyenne. Une telle dispersion peut être considérée comme expérimentalement satisfaisante. Néanmoins les EPDMs vulcanisés à 20% ou 50% ont des dispersions beaucoup plus variables et avec un certain nombre de valeurs qui montrent une reproductibilité médiocre (les écarts-types peuvent représenter jusqu'à 45% de la moyenne).

Ces inégalités entre les matériaux différemment vulcanisés pourraient s'expliquer par plusieurs facteurs. Comme évoqué précédemment dans ce manuscrit, les élastomères peuvent être considérés comme hétérogènes à faible échelle. Une réticulation incomplète pourrait alors être à l'origine d'une aggravation de cette hétérogénéité puisque les différentes régions de l'épaisseur présenteront une réticulation plus ou moins avancée. Par ailleurs, un caoutchouc partiellement cru

n'est pas strictement comparable à un élastomère réticulé d'un point de vue mécanique. Un élastomère cru a un comportement de type « plus élasto-plastique » alors qu'un élastomère réticulé est « plus viscoélastique » et perd, *a priori*, quasiment tout caractère plastique. Enfin, les caoutchoucs crus ont du tack (ils sont collants). Cela pourrait induire des artefacts de mesures dus à l'adhésion pointe-échantillon.

Pour finir, la Figure 70 ne semble pas montrer d'évolution particulière du module en fonction de la position dans l'épaisseur, et ce, quel que soit le taux de vulcanisation. Afin d'analyser clairement l'impact de la vulcanisation sur le module, toutes les valeurs de celui-ci (quelle que soit la distance au bord) sont moyennées et analysées dans la partie suivante.

III.2. Influence du taux de vulcanisation sur le module d'indentation

Les modules moyens (toutes distances confondues) en fonction du taux de vulcanisation sont donnés en Figure 72.

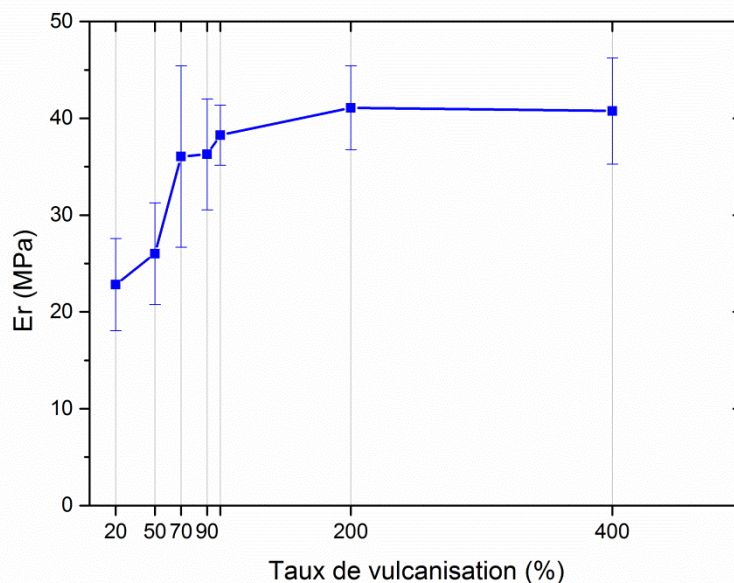


Figure 72 : Évolution du module d'indentation en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM

L'évolution obtenue semble suivre la tendance observée sur la Figure 69 et est concordante avec ce qui est attendu. En effet, un élastomère vulcanisé est sensiblement plus rigide qu'un caoutchouc partiellement cru : ici, le module est presque multiplié par un facteur deux. Par ailleurs, cette augmentation de rigidité est logarithmique et l'accroissement du module ralentit lorsque l'on s'approche de l'état totalement vulcanisé.

L'I.I.T. permet ici de capturer une évolution claire et cohérente, et ce, malgré des dispersions de mesure. La dispersion en Figure 72 s'explique par la dispersion du module au sein de l'épaisseur (Figure 70). Une autre hypothèse pouvant expliquer ce manque relatif de reproductibilité est la rugosité des échantillons (Figure 73). En effet, celle-ci est variable selon les temps de vulcanisation et n'est pas égale à celles obtenues sur le FKM et sur le CR malgré un protocole de coupe strictement identique (environ 150 nm pour le FKM et 800 nm pour le CR). On peut observer que l'EPDM vulcanisé à t100 est, *a priori*, le moins rugueux (Figure 73) et présente, en parallèle, l'écart-type le plus faible (Figure 70). Au vu de cela et de ce qui peut être trouvé à ce sujet dans la littérature, la rugosité semble être une bonne candidate à l'explication de la dispersion de mesures. Enfin les mesures les plus critiques en terme de rugosité sont celles réalisées à t400. En effet, on peut noter une rugosité importante (autour de 600 nm) combinée à un module important donc des déplacements et un volume indenté plus faibles. Dans ce cas, la rugosité R_a atteint 20% de la hauteur de contact h_c et ne satisfait donc pas la recommandation de la norme ISO 14577 qui recommande une rugosité maximale égale à 5% de la hauteur de contact.

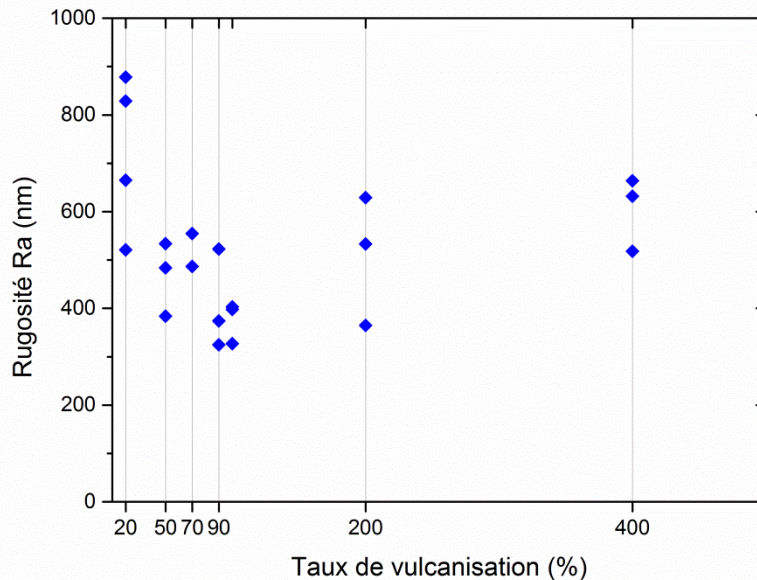


Figure 73 : Évolution de la rugosité arithmétique R_a en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM (cf. Chapitre 2 Partie III.2)

Pour finir sur le comportement du matériau, il semblerait que ce mélange caoutchouc ne soit pas sujet à la réversion : il ne perd pas ses propriétés mécaniques au delà de t100 et ne se détériorerait pas avec les longs temps de vulcanisation (*i.e.* > t100).

Quelques essais expérimentaux classiques à l'échelle globale ont également été réalisés afin de les corréler aux essais locaux présentés ci-avant. Les résultats et comparaisons sont exposés dans la partie suivante.

IV. Comparaison avec la dureté macroscopique Shore A

Ces essais ont été menés dans les conditions décrites dans le Chapitre 3 Partie II.5.

La Figure 74 présente l'évolution de la dureté macroscopique Shore A du matériau en fonction de son taux de vulcanisation. Nous rappelons que cette méthode de caractérisation n'offre pas une grande finesse dans la mesure de la dureté.

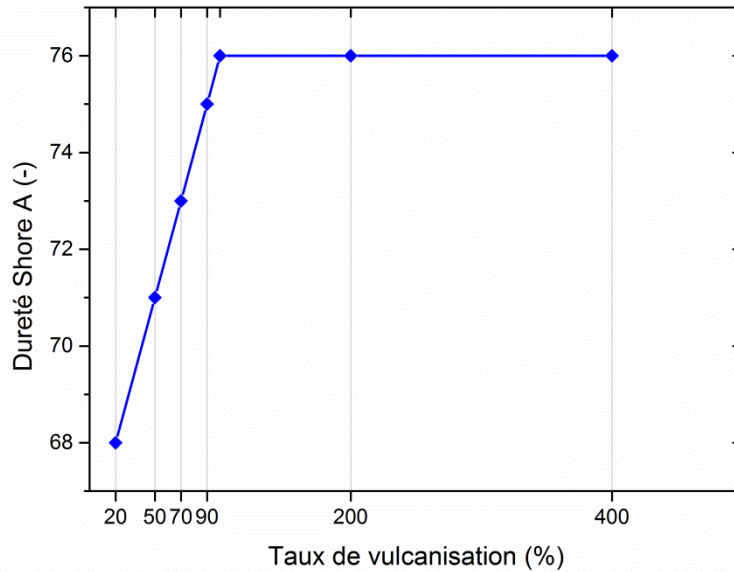


Figure 74 : Évolution de la dureté macroscopique Shore A en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM

À l'instar du module d'indentation, la dureté croît continuellement tant que la réticulation n'est pas complète (t100). Pour les taux supérieurs à 100%, les propriétés mécaniques se stabilisent.

Il nous a ensuite semblé intéressant de comparer les évolutions relatives des propriétés mécaniques avec les deux techniques. Pour ce faire, les valeurs de dureté et du E_r ont été normalisées (par rapport aux valeurs à t90) afin d'éviter tout effet d'échelle et de percevoir la quantité d'accroissement de ces deux propriétés (Figure 75).

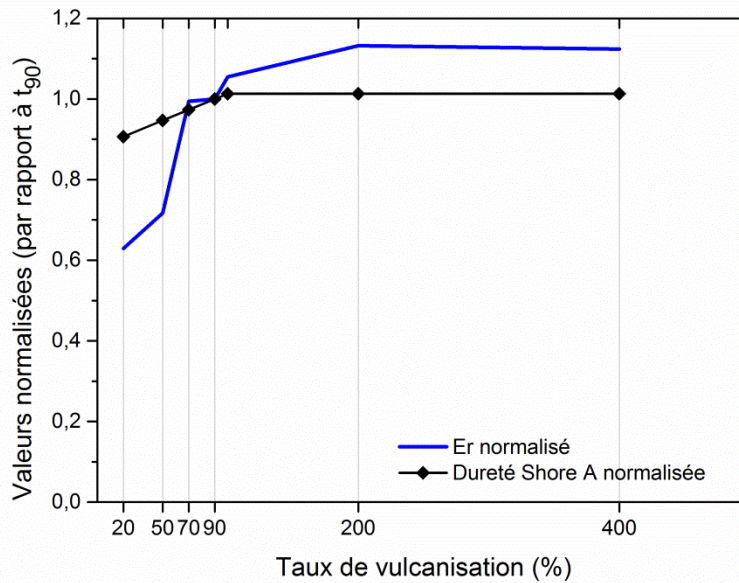


Figure 75 : Comparaison, en valeurs normalisées, du module local et de la dureté macroscopique en fonction du taux de vulcanisation, sur l'EPDM

Ces données montrent une sensibilité supérieure de l'essai local par rapport à l'essai global. En effet, la dureté à l'état le moins vulcanisé (t_{20}) n'est que 10% inférieure à celle à t_{90} . Le module d'indentation en revanche voit sa valeur presque doubler entre l'état le moins vulcanisé (t_{20}) et les valeurs à t_{100} ou supérieures.

Dans de telles conditions, *i.e.* si les essais locaux sont effectivement plus sensibles au taux de vulcanisation que les méthodes globales couramment usitées, l'indentation instrumentée semble donc être prometteuse, en terme de sensibilité, quant à la caractérisation de celui-ci, qui s'apparente pourtant à une grandeur globale.

V. Conclusion

Ce sous-chapitre s'est intéressé à un phénomène bien connu dans le domaine des élastomères : l'influence du taux de vulcanisation sur les propriétés mécaniques. Celle-ci est amplement développée dans la littérature. La spécificité de cette étude vient de la technique locale utilisée alors que la réticulation s'apparente plutôt à une grandeur globale.

Celle-ci a, en tout premier lieu, permis de mettre en évidence un artefact de mesure que nous n'avions pas encore observé : l'effet de bord. Deux observations appuient cette hypothèse. La première est que seul le premier (ou le dernier) point des profils, qui, pour rappel, est positionné à 20

μm du bord, présente un module plus faible. La seconde observation concerne le comportement attendu d'un matériau massif au cours de la vulcanisation : s'il devait y avoir une évolution de cette dernière dans l'épaisseur, liée à un gradient de température, ceci conduirait à des modules plus importants aux bords par rapport à l'intérieur. Ainsi, étant donné que le phénomène inverse est observé et qu'on ne saurait suspecter d'endommagement ou de phénomène de réversion à la surface pour les faibles temps de vulcanisation, il semble raisonnable d'imputer cette singularité, lorsque celle-ci se présente, à un effet de bord.

Nous faisons néanmoins le distinguo entre les cinq premiers taux de vulcanisation (de t_{20} à t_{100}) et les deux derniers (t_{200} et t_{400}). En effet, bien qu'il ne semble pas y avoir de perte de propriétés due à une réversion, les valeurs de modules plus faibles au bord pourraient aussi s'expliquer par un endommagement dû à l'exposition prolongée du matériau à la température de réticulation.

En outre, malgré une préparation d'échantillons identique à celle utilisée sur le FKM, les valeurs de rugosité sont importantes sur les EPDMs (environ 600 nm en moyenne, entre 300 et 900 nm). Selon nous, les caractéristiques microstructurales ou mécaniques pourraient être l'origine de cette variabilité de la rugosité obtenue avec un protocole similaire. En effet, le relief de surface résultant du passage de la lame de rasoir pourrait être plus ou moins important en fonction de la dureté et/ou de la viscosité de l'élastomère. D'un point de vue microstructural, il pourrait y avoir, lors de la coupe, un arrachement d'agglomérats de charge créant de part et d'autre un relief creux (sur la face à laquelle l'agglomérat a été arraché) ou des saillies (sur la face à laquelle l'agglomérat est resté solidaire). Ce type d'arrachements pourrait être favorisé par la rigidité relative de la matrice et des charges ou par la taille même de ces dernières par exemple.

La problématique associée est que la recommandation de la littérature, qui conseille une rugosité n'excédant pas 5% de la profondeur de contact, n'est pas satisfaite ici, pour l'EPDM. Une nouvelle fois, cela révèle que l'obtention de bonnes qualités d'échantillons, et notamment de leur surface, est un challenge prioritaire lorsqu'il s'agit d'indentation locale des élastomères. En dépit de cela, les évolutions locales sont similaires à ce qui est escompté.

Eu égard au comportement des élastomères crus (ou peu réticulés), des travaux futurs devraient inclure des mesures permettant de quantifier la plasticité de ces matériaux. En indentation instrumentée élastoplastique, les propriétés représentatives de la plasticité sont, entre autres, la dureté H , le recouvrement à la décharge et l'aire de l'hystérésis. Néanmoins, dans le cas de matériaux viscoélastiques, la plastification locale et la viscosité long terme pourraient être en compétition dans l'évaluation de ces propriétés. La difficulté de décorréler plasticité et viscosité long terme dans le comportement mécanique des élastomères est une problématique à laquelle se heurtent couramment les équipes de recherches. Ceci pourrait néanmoins être fait *via* la mise en œuvre de modèles phénoménologiques rhéologiques tels que ceux proposés par Oyen et Cook [119].

Sous-Chapitre 4.3.

Étude des Gradients Interfaciaux au Sein d'un Composite Polymère/Élastomère

I. Introduction

Ce chapitre applicatif se conclue par une dernière étude. En effet, les sous-chapitres précédents ont traité des effets locaux de la fatigue mécanique et du taux de vulcanisation, mais sur des caoutchoucs seuls, donc des matériaux non composites (tout du moins à l'échelle macroscopique). Ainsi, les travaux présentés ci-après ont été réalisés afin d'évaluer le potentiel de l'indentation instrumentée pour caractériser localement une structure multi-matériaux à gradients.

II. Contexte

Une courroie est un produit composite (Figure 76) dont la matrice peut être constituée de différents élastomères. Afin de renforcer ces produits et notamment de leur apporter une bonne tenue en tension, des renforts thermoplastique (câblés) sont adhésiés avec une couche de Résorcinol Formaldéhyde Latex (RFL). Ces différents matériaux, et les couches qu'ils composent, subissent des gradients thermiques et des diffusions chimiques aux interfaces lors de la covulcanisation [2]. De tels phénomènes peuvent causer, entre autres, des rigidifications au passage entre les différentes couches de matériaux, singularités d'autant plus importantes que le produit vieillit et/ou s'endommage sous sollicitation de fatigue mécanique.

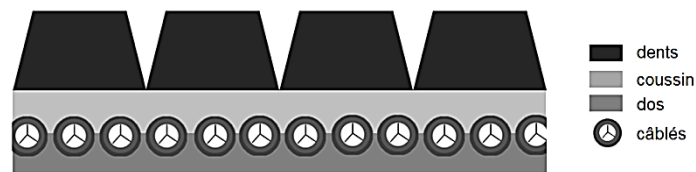


Figure 76 : Schématisation d'une section de courroie

Les contraintes subies par les courroies sont de différentes natures :

- mécaniques : cisaillement, tension (de 50 à 120 N/dent/brin), flexion et acyclisme
- thermiques : à froid (-40°C) et à chaud (jusqu'à 170°C résultant d'une combinaison de l'environnement et de l'auto-échauffement)
- environnementales : exposition à l'oxygène, à l'ozone, à la poussière, à l'eau ou à la boue

Les courroies doivent pouvoir supporter toutes ces contraintes avec endurance puisque dans le secteur de l'automobile, leur durée de vie doit être, *a minima*, de 220 000 km ou 10 ans.

Sous ces conditions, les modes de défaillances induits sont nombreux. Dans le cas de notre étude, le produit est concerné par :

- des décollements interfaciaux : entre les mélanges de dent et de coussin par cisaillement, entre le coussin et le RFL et entre le mélange de dos et les câblés
- des arrachements câblés : conséquence de décollements interfaciaux critiques
- des sorties de câblés (Figure 77)



Figure 77 : Défaillance par sortie de câblé

III. Description expérimentale

III.1. Matériaux de la courroie

Les matériaux caractérisés dans cette étude sont : le caoutchouc de coussin, le caoutchouc interfacial et les composants des câblés *i.e.* les fibres polyamide, l'imprégnation poly-isocyanate et le Résorcinol Formaldéhyde Latex (RFL).

Le polymère au cœur des câblés est du polyamide 4.6, un thermoplastique semi-cristallin. Il possède de bonnes propriétés mécaniques (ténacité, allongement à rupture, tenue en fatigue, abrasion). D'un point de vue physico-chimique, il présente une bonne adhésion avec les caoutchoucs mais aussi une sensibilité à l'humidité.

Afin d'éviter l'effilochage des fibrilles et d'améliorer l'accrochage chimique avec le RFL, une pré-imprégnation de poly-isocyanate est apposée sur les renforts polyamide. Il s'agit généralement d'une solution de diisocyanates de diphénylméthane dans un solvant organique comme le toluène.

Cet ensemble polyamide/pré-imprégnation passe ensuite dans un bain de RFL. Ces bains sont constitués d'une résine thermodurcissable RF, préparée par condensation de résorcinol et d'un donneur de formaldéhyde en présence d'un catalyseur, et d'un latex en émulsion dans l'eau. La résine RF est pourvue d'une pauvre adhésion dynamique en raison de sa nature dure et cassante. L'utilisation du latex permet d'améliorer cette adhésion et offre en outre une meilleure compatibilité chimique avec le caoutchouc périphérique. Ainsi, le RFL est constitué à 80% en masse de latex et à 20% en masse de résine RF.

Avant l'assemblage avec les mélanges de dos et de coussin, une couche de caoutchouc interfacial est déposée sur le pourtour des câblés imprégnés (Figure 78).

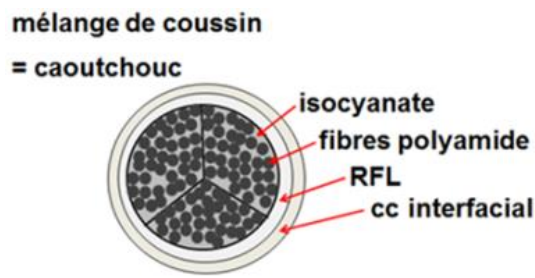


Figure 78 : Schématisation d'un câblé et de ses enductions

Le coussin est un mélange caoutchouc à base d'EPDM renforcé avec des charges de noir de carbone et de silice et réticulé au peroxyde. Le caoutchouc interfacial est, quant à lui, formulé spécifiquement pour avoir de bonnes propriétés adhésives : la base du mélange consiste en une gomme EPDM de basse viscosité coupée avec du caoutchouc naturel, possédant un très bon tack. Les formulations détaillées des caoutchoucs sont confidentielles.

La covulcanisation de tous les éléments de la courroie se fait à 182°C à une pression de 20 bars.

Nota 4.2 : La présente étude ne concerne que la caractérisation de l'adhésion entre les câblés enduits de RFL et le mélange de coussin (coté dents) i.e. l'adhésion avec le dos n'est pas étudiée. En effet, au cours de la sollicitation, le passage de la courroie sur la poulie mène à un endommagement plus conséquent de l'interface coté dent que coté dos [1].

Le cliché M.E.B. (Figure 79) donne finalement une description fidèle de la structure étudiée. Les dimensions mises en jeu sont les suivantes :

- diamètre du câblé enduit d'isocyanate : 1 mm
- épaisseur de la couche de RFL : 10 μm (mesure approximative car les épaisseurs sont très hétérogènes)
- épaisseur de la couche de caoutchouc interfacial : 10 à 80 μm

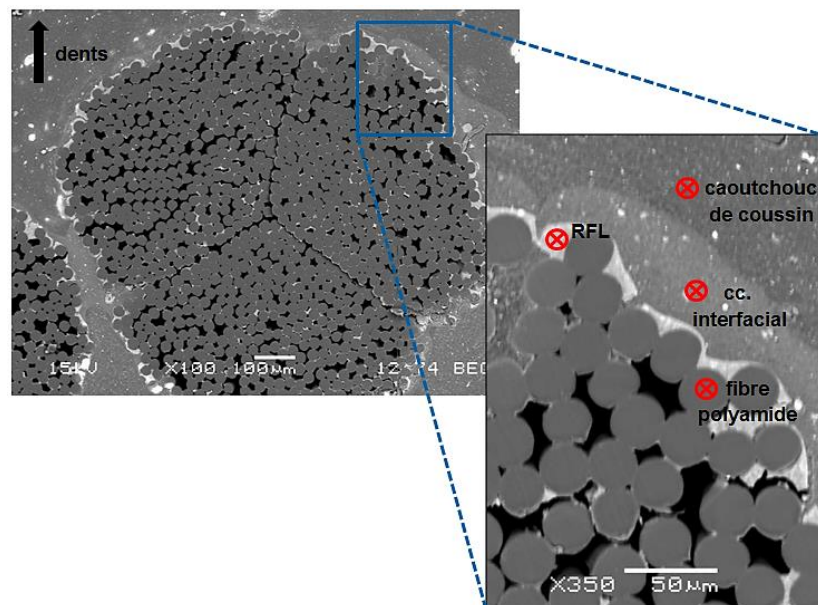


Figure 79 : Cliché M.E.B. d'un câblé contenu dans une courroie

III.2. Conditions de fatigue

La fatigue des courroies étudiées a été générée sur un banc deux-axes (Figure 80). L'endommagement n'est pas seulement induit par cette fatigue mécanique mais aussi par l'exposition à une température de 100°C (plus l'auto-échauffement qui n'est pas quantifié). Le mode de défaillance résultant de ces conditions est la sortie de câblés, conséquence hypothétique de décohésions interfaciales. Les temps de fatigue appliqués sont de 168, 336 et 504 heures soient 15, 30 et 44 millions de cycles (MC) à une fréquence de 24 Hz.

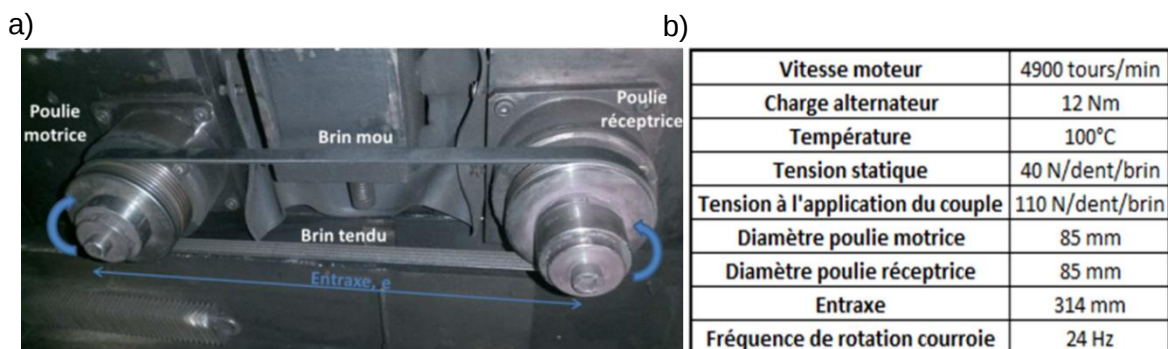


Figure 80 : a) Photographie du banc de fatigue des courroies et b) Caractéristiques du banc et paramètres des essais de fatigue [1]

Les courroies sont ainsi collectées aux différents temps de fatigue précités et analysées systématiquement.

III.3. Indentation instrumenté sur machine Nanotest de Micromaterials Ltd

Un instrument NanoTest 600, fabriqué et distribué par la société britannique Micro Materials Limited, s'est vu utilisé pour les essais d'I.I.T. sur courroies. Cette plateforme est polyvalente et permet la réalisation de quatre types d'essais micromécaniques : microindentation, nanoindentation, rayage et nano-impact. Au cours de ces travaux, c'est la configuration « nanoindentation » qui a été employée.

Technologiquement, la tête d'indentation est montée sur un pendule. Celui-ci est constitué de plusieurs tiges en céramique, matériau qui permet d'assurer la légèreté ainsi que la rigidité du système. La liaison pivot du pendule est faite d'un alliage d'aluminium : quatre ressorts à lame s'articulent entre la partie supérieure fixe et la partie inférieure mobile. La mise en mouvement de ce système pendulaire, et donc l'application du chargement, est gérée par un ensemble électromagnétique. À l'extrémité supérieure du pendule se trouve une bobine, dans laquelle circule un courant électrique, placée parallèlement à un aimant. Le système anime donc le pendule *via* une force de Laplace. Ainsi, contrairement aux autres instruments du marché, le chargement s'effectue horizontalement. La pointe d'indentation est placée au niveau de la partie inférieure du pendule. Enfin, le capteur de déplacement est de type capacitif et consiste en deux plaques d'aluminium, positionnées parallèlement l'une à l'autre. Ainsi, lorsque le pendule se met en mouvement, il fait varier la distance séparant ces deux plaques et entraîne, *de facto*, une modification de la capacité de ce condensateur.

Ces capteurs offrent l'avantage de pouvoir appliquer d'importantes charges et de mesurer de grands déplacements, en comparaison à d'autres technologies. En revanche, l'ensemble forme un système encombrant et provoque une dérive thermique importante due à la chaleur générée par le courant traversant la bobine. Ainsi, ce matériel permet l'application d'une large gamme de charges : de 0,5 mN à 500 mN avec une résolution constructeur de 30 nN. Les déplacements sont autorisés jusqu'à 50 µm avec une résolution de mesure de quelques nanomètres.

Cet ensemble mécanique est complété par quatre objectifs de microscopie, qui aident au contrôle visuel des sites à indenter.

Tous ces éléments sont intégrés à l'intérieur d'une cabine qui assure l'isolation acoustique et une régulation thermique à 24°C. L'isolation vibratoire est quant à elle garantie par une table antivibratoire à compensation mécanique par ressorts.

III.4. Conditions des essais d'I.I.T.

Comme présenté précédemment, les caractérisations ont été réalisées sur des sections de courroies de 2 mm d'épaisseur (Figure 81). Ces coupes ont été prélevées à l'aide d'un dispositif de coupe reposant sur un principe de guillotine dont l'élément coupant est une lame de rasoir en acier inoxydable.

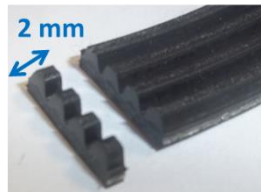


Figure 81 : Exemple d'une coupe de courroie de 2 mm d'épaisseur

Les coupes sont faites des dents vers le dos. En effet, au vu du fonctionnement de la courroie, c'est l'interface câblé-caoutchouc côté dents qui est la plus sollicitée, donc la plus sujette à l'endommagement. Pour cette étude il a été décidé de changer la lame à chaque nouvelle coupe car les câblés polymères possèdent une dureté suffisante pour émousser celle-ci et dégrader la qualité des coupes ultérieures.

Pour les essais d'indentation, les échantillons de courroies sont glués au porte-échantillons de la machine. La cinématique des essais se fait selon celle décrite dans le Chapitre 2 Partie V.

La caractérisation se fait sous forme de profil *i.e.* une succession linéaire d'indents. Compte tenu des épaisseurs des couches en jeu (notamment le RFL et le caoutchouc interfacial), l'espacement entre chaque indent a été fixé à 5 μm . Le nombre d'indents suffisant par profil (entre 10 et 20) est ensuite choisi afin de couvrir la largeur combinée des différentes couches (du coussin à la fibre polyamide en passant par le caoutchouc interfacial et le RFL).

Un profil se construit comme suit :

- des indents successifs le long d'une ligne (chemin)
- départ dans le caoutchouc de coussin *i.e.* à 30-40 μm en amont du RFL
- arrivée dans la fibre PA *via* caoutchouc interfacial (cci.) et RFL

Une schématisation de profil est donnée en Figure 82.

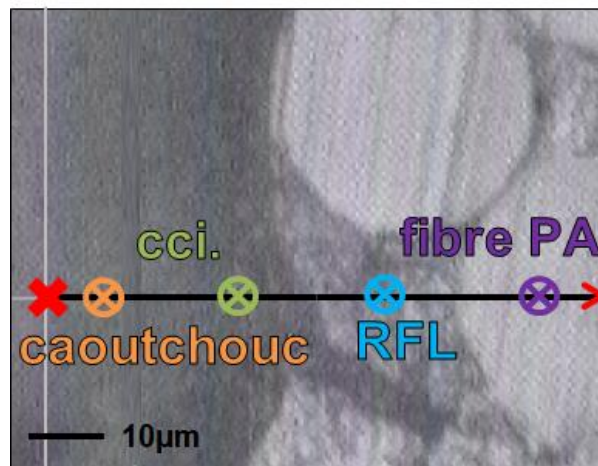


Figure 82 : Exemple de zone pour profil d'indentation

Sur chaque échantillon à caractériser, un minimum de cinq profils a été acquis, dans des zones aléatoires.

En parallèle des mesures d'indentation, des analyses systématiques de la microstructure ont été mises en place *via* des observations sur M.E.B.

III.5. Conditions d'observation et d'analyse des clichés M.E.B.

Le M.E.B. utilisé est un JEOL JSM6480LV avec un filament tungstène.

Le prélèvement des échantillons au sein des courroies est fait avec le même protocole que pour les essais d'I.I.T. La conductivité électrique est assurée par un dépôt de 40 Å de platine et par une colle ciment carbone qui aide à l'évacuation des électrons depuis la surface jusqu'au plot d'observation en aluminium. La technique des électrons rétrodiffusés a été utilisée.

L'étude M.E.B. visait à rendre compte de l'endommagement de l'interface câblés-caoutchouc en quantifiant et en dimensionnant les décohésions interfaciales. Pour chaque échantillon à étudier (un pour chaque temps de fatigue) cinq à sept câblés ont été micrographiés : un cliché du câblé entier au grossissement x100 et six clichés de l'interface câblé-caoutchouc le long du demi-périmètre côté dents au grossissement x350 (exemples en Figure 83).

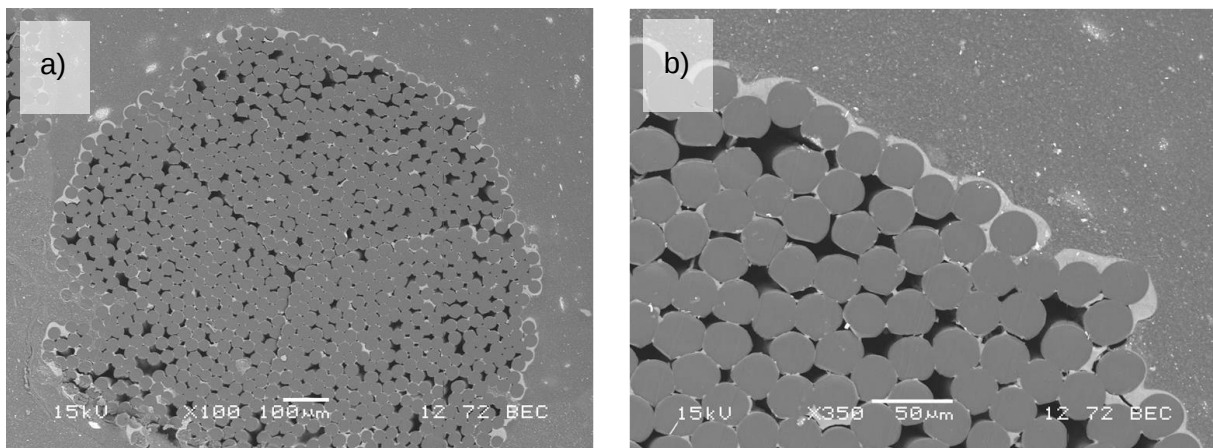


Figure 83 : Clichés M.E.B. a) d'un câblé entier au grossissement x100 et b) d'une fraction de l'interface câblé-coussin au grossissement x350

Compte-tenu de la dimension des câblés, leurs demi-périmètres mesurent entre 2000 et 2500 μm . Ainsi, la multiplication de ces longueurs avec le nombre de câblés micrographiés par échantillon implique des longueurs totales d'étude d'environ 11000 à 15000 micromètres. Ces observations seront commentées dans la Partie IV à venir.

IV. Évolution des propriétés mécaniques locales en fatigue

Structurellement, des fibres de polymères sont incluses dans la matrice élastomère avec, entre les deux, deux matériaux interfaciaux d'une dizaine de micromètres d'épaisseur chacun. Le choix de la caractérisation par I.I.T. s'est naturellement imposé compte-tenu de l'échelle considérée.

IV.1. Étude des hystérésis d'indentation

La Figure 84 permet la visualisation des courbes brutes d'indentation donnant le comportement après fatigue des différents matériaux étudiés, à l'échelle locale.

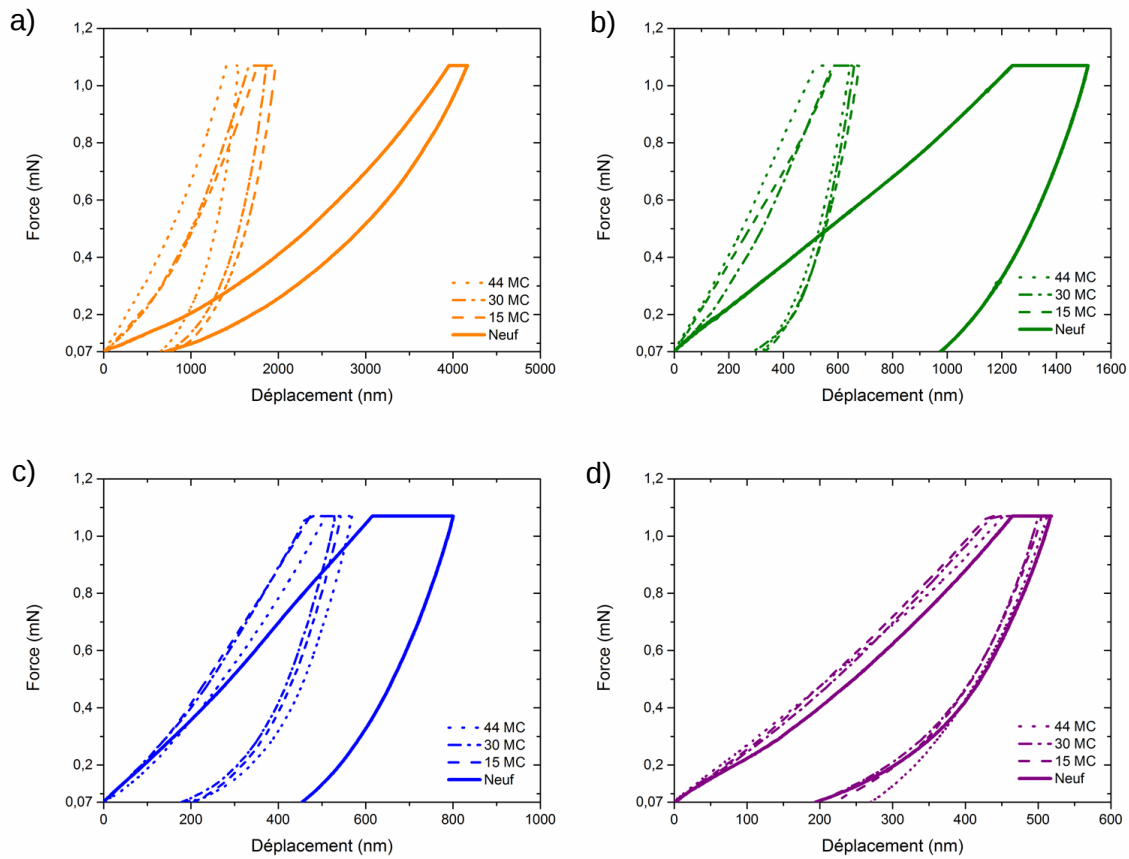


Figure 84 : Hystérésis force-déplacement à 0, 15, 30 et 44MC, a) sur le coussin caoutchouc, b) sur caoutchouc interfacial, c) sur RFL et d) sur fibre polyamide

Les caoutchoucs (coussin et interfacial) et le RFL (Figure 84a, b et c) semblent présenter des évolutions proches. À l'état non fatigué, les profondeurs atteintes (h_{max}) sont importantes et décroissent drastiquement dès 15 MC. Un autre indice de la modification du comportement de ces matériaux suite à la sollicitation en fatigue est la pente de la portion supérieure des courbes de décharge (S). On peut en effet noter une augmentation non négligeable de la rigidité entre l'état initial et les états vieillis. Par la suite, entre 15 et 44 MC, l'évolution de h_{max} et de S est moins marquée.

La viscoélasticité des matériaux semble aussi impactée. En effet, plus les matériaux sont endommagés et plus ils perdent leur faculté à fluier (Figure 85). Les déplacements sous charge constante chutent avec la fatigue. Le caoutchouc interfacial et le RFL sont les plus concernés par cette chute : leurs déplacements sous fluage perdent environ 75% de leur valeur entre l'état neuf et les états fatigués. Le recouvrement important du déplacement lors de la phase de décharge (Figure 84a) témoigne de la résilience et donc de l'élasticité du matériau. Ainsi, le caoutchouc se caractérise par une haute élasticité à neuf ; élasticité qui est perdue au cours des essais de fatigue.

Quant à la réponse de la fibre polyamide : elle ne semble pas présenter de fluctuations avec les sollicitations imposées.

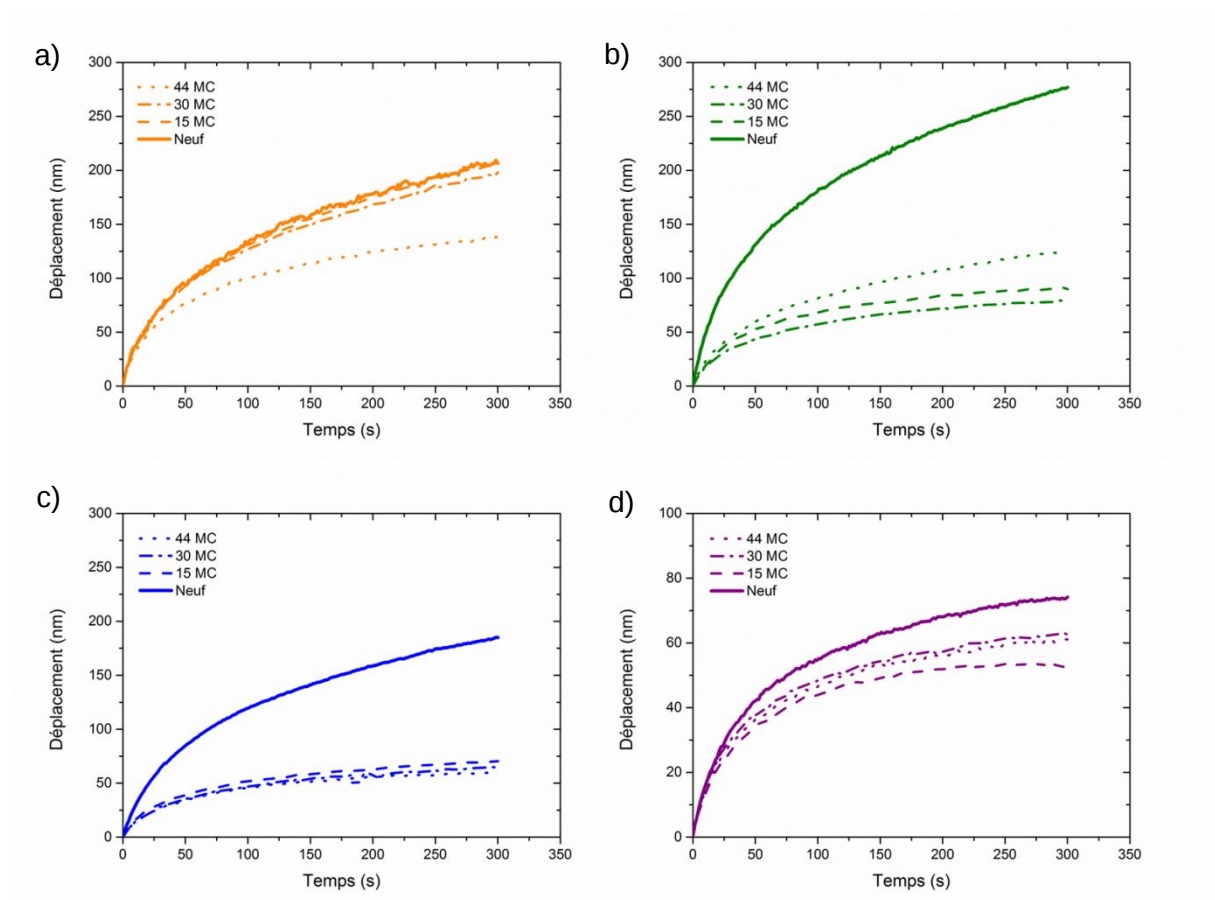


Figure 85 : Courbes de fluage à 0, 15, 30 et 44MC, a) sur le coussin caoutchouc, b) sur caoutchouc interfacial, c) sur RFL et d) sur fibre polyamide

Nota 4.3 : Les fluctuations faibles sur les Figure 84 et Figure 85 ne sont pas commentées car elles se confondent dans la dispersion des résultats inhérente à tout essai expérimental.

La section suivante traite de la comparaison des différents matériaux entre eux et en fatigue mais l'on peut d'ores et déjà noter que la réponse du RFL fatigué tend vers celle du polyamide (hystérésis force-déplacement et courbes de fluage très similaires).

IV.2. Étude des modules d'indentation

Dans l'objectif de connaître les propriétés mécaniques de l'ensemble de l'interface câblé-caoutchouc, les données sont présentées sous leur forme d'acquisition initiale, à savoir sous la forme de profils d'indentations. Le terme « profil » désigne une succession d'indentations ponctuelles le long d'une ligne. Ces profils ont été réalisés au sein de chaque échantillon investigué selon le protocole

décrit dans la Partie III.4. Deux exemples de profils obtenus sur une courroie neuve et une courroie passée sur banc pendant 44 MC sont donnés en Figure 86.

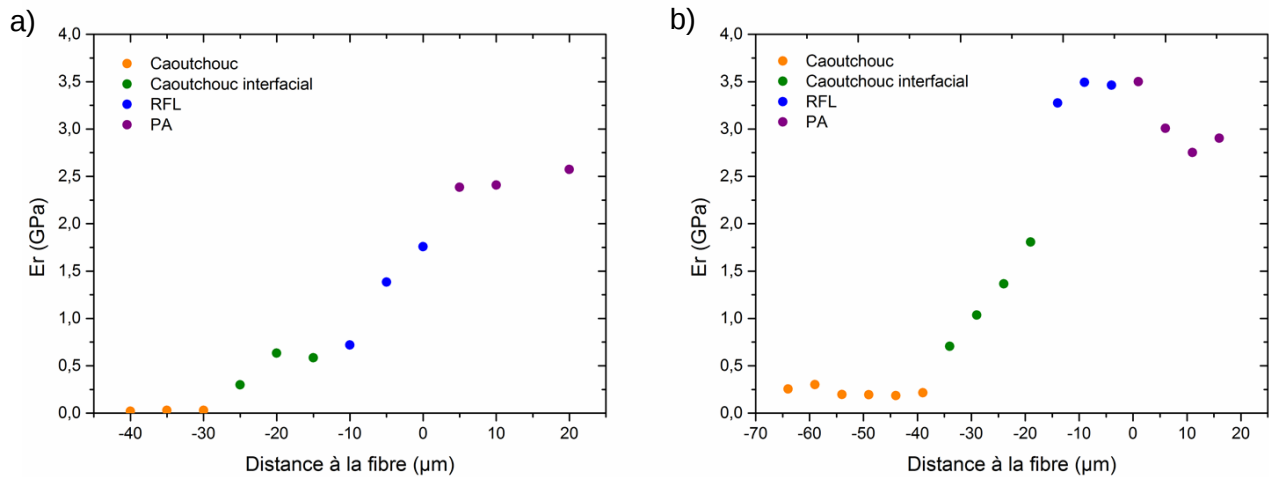


Figure 86 : Profils d'indentation, a) sur courroie non vieillie et b) sur courroie fatiguée durant 44 MC

Comme ce que tendait à montrer la Figure 84, à l'état neuf, l'ordre croissant des modules locaux en fonction du matériau est le suivant : caoutchouc, caoutchouc interfacial, RFL et fibre polyamide.

Outre ce gradient inter-matériaux (Figure 86a), on peut noter l'existence de gradients intra-matériaux, en particulier dans le caoutchouc interfacial et le RFL. La combinaison de ces deux types de gradients à l'état neuf permet d'avoir une augmentation de module continue et progressive entre le caoutchouc périphérique et l'intérieur du câblé polymère. D'un point de vue mécanique, une telle évolution doit permettre la bonne transmission des efforts tout en limitant les singularités aux interfaces. En effet, celles-ci pourraient intervenir du fait de trop grandes inégalités en terme de capacité de déformation de chacun des matériaux.

Le profil de modules d'indentation après 44 MC (Figure 86b) tend à montrer des augmentations de rigidité significatives du caoutchouc de la matrice ainsi que des enductions de RFL et de caoutchouc interfacial.

De surcroît, à la différence du profil sur courroie neuve, celui-ci met en évidence une discontinuité dans le gradient de modules au passage entre le RFL et le caoutchouc interfacial, qui se trouve par ailleurs être le site privilégié des ruptures interfaciales.

La mise en commun de l'ensemble des profils obtenus sur courroie neuve et vieillie durant 44 MC est exposée en Figure 87.

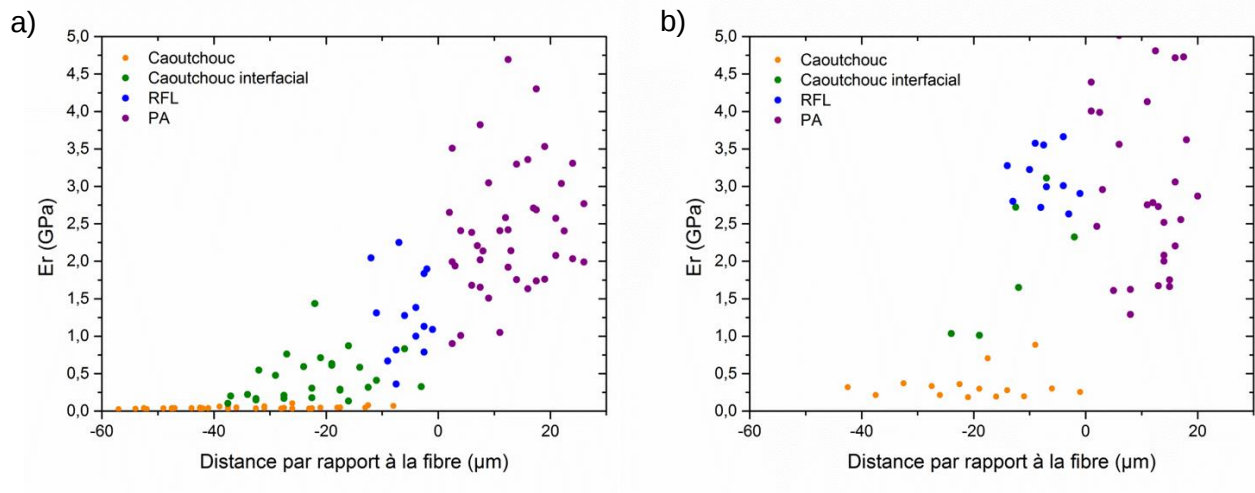


Figure 87 : Modules d'indentation des quatre matériaux constitutifs de l'interface câblé/ coussin, a) sur courroie non vieillie et b) sur courroie fatiguée durant 44 MC

Ces résultats dévoilent effectivement le gradient continu du module entre les quatre matériaux à l'état neuf.

L'analyse des données dans leur globalité confirme également les phénomènes mis en exergue dans la Figure 86 *i.e.* des gradients au sein même des différentes couches et des rigidifications significatives du caoutchouc de coussin, du caoutchouc interfacial et du RFL.

Il est important de relever que l'identification des matériaux indentés n'est pas aisée. En raison notamment de la précision de positionnement de la machine, une indentation réalisée sur l'interface RFL-polyamide par exemple peut être considérée comme appartenant soit au RFL soit à la fibre. Ainsi, à la jonction entre les couches, il y a une zone d'incertitude due à la machine elle-même mais également à l'interprétation de l'expérimentateur. Enfin, ces zones d'incertitudes peuvent aussi s'expliquer d'un point de vue microstructural. En effet, les zones de RFL et de caoutchouc interfacial n'ont pas nécessairement la même épaisseur d'un profil à l'autre.

L'intégralité des résultats donnant l'évolution du module des matériaux à l'état neuf et suite aux trois niveaux de fatigue est résumée en Figure 88. Les modules locaux du caoutchouc étant d'un ordre de grandeur inférieur aux modules des trois autres constituants, ils ont été représentés à part en Figure 75b.

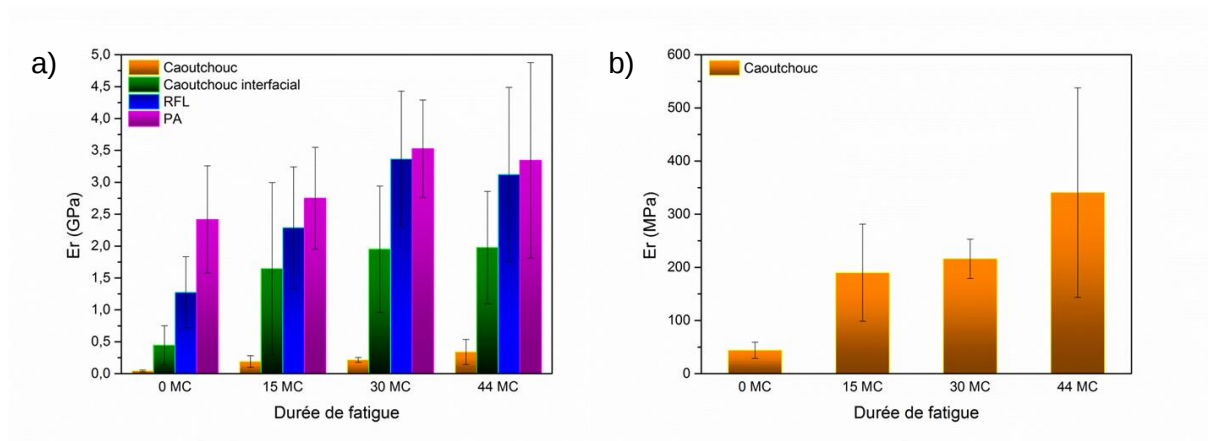


Figure 88 : Évolution des modules d'indentation en fatigue a) des quatre matériaux en fatigue et b) zoom sur le caoutchouc de coussin

Les matériaux présentent des comportements distincts en fatigue. En effet, le caoutchouc et le caoutchouc interfacial semblent présenter les plus grandes rigidifications en fatigue. Il est néanmoins important de noter que celle du caoutchouc interfacial intervient majoritairement entre 0 et 15 millions de cycles. Entre 15 et 44 donc, le module du matériau ne semble plus évoluer. Le module du RFL, quant à lui, croît continuellement jusqu'à 30 MC puis se maintient dans les mêmes valeurs. Enfin, au vu des dispersions, l'évolution du comportement de la fibre polyamide est dérisoire. Comme évoqué à la fin de la Partie IV.1, on note ici que la rigidification du RFL amène celui-ci à posséder un module équivalent à celui de la fibre polymère après fatigue *i.e.* le gradient de propriétés entre ces deux matériaux diminue en fatigue.

Ces différentes observations sur l'évolution des modules en fatigue confirment ce qui pouvait être attendu au regard de l'évolution des hystérésis données en Figure 84.

Les figures précédentes font état d'écarts-types non négligeables, quel que soit le matériau et quel que soit l'état de fatigue. Ces écarts-types sont imputables à la grande hétérogénéité des matériaux et aux phénomènes qui se produisent aux interfaces. Par exemple, une importante augmentation de modules s'opère au sein même de la couche de caoutchouc interfacial à 44 MC. En effet, les modules de cette couche semblent vouloir s'homogénéiser avec les modules des couches adjacentes, ce qui a pour conséquence des modules très bas côté caoutchouc de coussin et des modules beaucoup plus conséquents côté RFL (Figure 86b et Figure 87b).

Un tel comportement a déjà été observé par Vallat *et al.* [61]. Ceux-ci ont étudié les modules d'indentation à l'interface entre deux isoprènes possédant deux taux de soufre/accélérateur différents. Ces deux caoutchoucs ont été assemblés puis covulcanisés. Les modules des deux matériaux sont différents mais cette différence s'amenuise à l'interface. Afin d'expliquer ce phénomène, ils complètent leur étude par des mesures de la quantité de soufre en fonction de la position à l'interface. Ils notent ainsi un enrichissement de soufre dans le caoutchouc qui en possédait le moins et un appauvrissement dans celui qui en contenait le plus. Cela pourrait témoigner du fait que le caoutchouc le plus riche en soufre ait cédé une partie de celui-ci à l'autre *via* l'interface lors de la covulcanisation. Une telle diffusion chimique pourrait alors être à l'origine d'une homogénéisation de la vulcanisation

et donc d'un gradient de rigidité à la frontière entre les deux matériaux tendant à l'atténuation d'une singularité initialement intuitée.

L'homogénéisation des modules entre couches voisines pourrait aussi être due à un artefact de mesure. En effet, si l'on indente dans la couche de RFL, à très faible distance de la fibre polyamide, celle-ci peut alors être considérée comme un substrat latéral rigide et ainsi donner à la mesure du module du RFL un module artificiellement augmenté par rapport à sa vraie valeur. Par ailleurs, avec un pas d'indentation de seulement 5 μm , on pourrait s'attendre à une influence des indents les uns sur les autres.

Les rigidifications entre l'état neuf et l'état le plus fatigué (*i.e.* 44 MC) sont quantifiées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Récapitulatif des modules et des augmentations de modules des matériaux interfaciaux entre 0 et 44 MC

Matériau	Module d'indentation moyen (GPa)		Facteur d'augmentation
	à 0 MC	à 44 MC	
Caoutchouc	0,051	0,34	7
Caoutchouc interfacial	0,4	1,98	5
RFL	1,37	3,23	2
Fibre polyamide	3,08	3,55	1

Le caoutchouc de coussin est le matériau qui présente l'augmentation en fatigue la plus conséquente, comparativement aux trois autres composants. Il semblerait donc que les contraintes se concentrent majoritairement au niveau de celui-ci et plus modérément à l'interface RFL-caoutchouc interfacial. Ainsi, cette interface pâtirait moins des effets de la fatigue.

Pour tenter de corréler ces résultats avec la défaillance concrète de la courroie (*i.e.* la sortie de câblés), nous nous sommes enfin intéressés à l'évolution de la microstructure interfaciale en fatigue, *via* la caractérisation des décohésions câblés-caoutchouc par microscopie électronique à balayage. Cette étude microstructurale est détaillée dans la partie suivante.

V. Étude de l'endommagement par M.E.B.

V.1. Évolutions microstructurales en fatigue

Comme cela a été fait dans des travaux précédents [1], [2], une étude microscopique de l'endommagement à l'interface RFL-caoutchouc interfacial (Figure 89) est venue compléter les mesures mécaniques locales précédemment présentées.

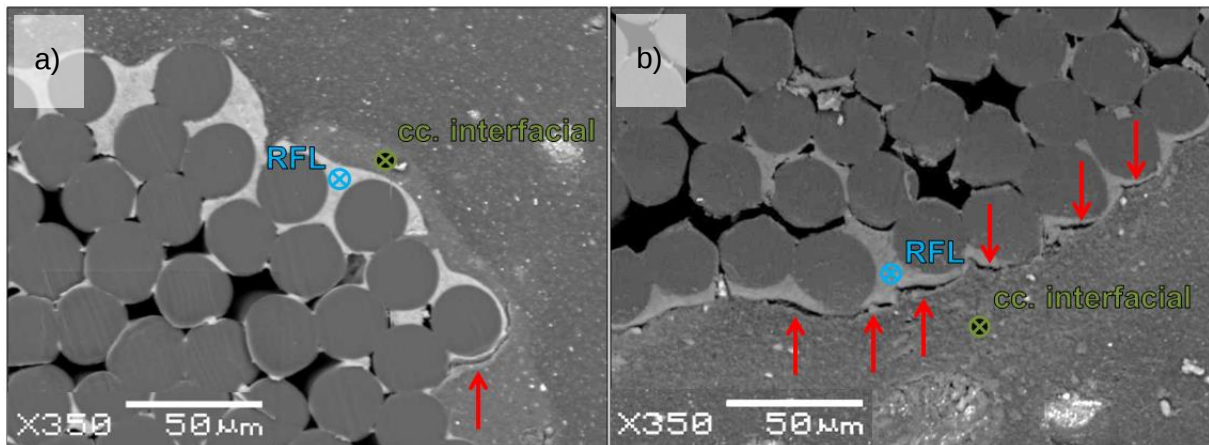


Figure 89 : Micrographies M.E.B. de décohésions interfaciales. Les flèches rouges marquent des décohésions.

Cet endommagement interfacial est donné en Figure 90 avec d'une part l'influence du nombre de cycles de sollicitation sur le nombre moyen de décohésions par câblé (Figure 90a) et d'autre part sur la longueur moyenne de ces dernières (Figure 90b).

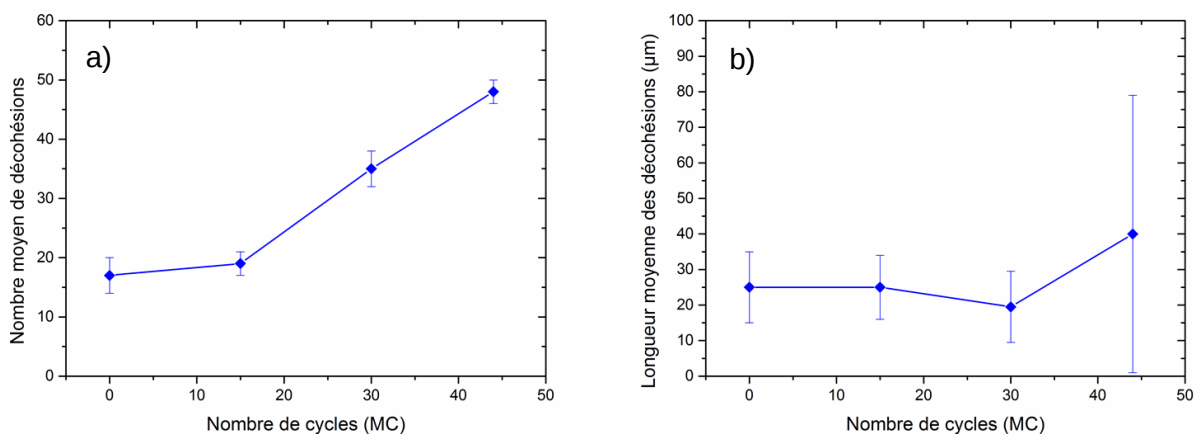


Figure 90 : Évolution en fatigue, a) du nombre moyen de décohésions par câblé et b) de la longueur moyenne des décohésions, à l'interface RFL-caoutchouc interfacial

La Figure 90a semble témoigner du fait que la fatigue des courroies est responsable de la dégradation de l'intégrité de l'interface étudiée. En effet, le nombre de décohésions a été multiplié par un facteur 3 entre les courroies non vieilles et les courroies après 44 MC. Nous pouvons également noter que le nombre de décohésion présente d'assez faibles dispersions. Cela tend à montrer que tous les câblés subissent l'endommagement de la même manière *i.e.* il n'y a pas de câblés plus sujets que d'autres à l'endommagement en fonction de leur position dans la courroie (à l'intérieur ou à l'extérieur).

L'examen de la Figure 90b semble, quant à lui, montrer une évolution nettement moins remarquable de la longueur moyenne des décohésions avec la fatigue. Sur les 30 premiers millions de cycles, la dégradation de l'interface ne se fait pas par propagation des décohésions existantes mais *via* la création de nouvelles décohésions. Le comportement en fatigue au delà de 30 millions de cycles est quelque peu différent. Le nombre de décohésions continue d'augmenter mais la longueur de celles-ci commence aussi à évoluer. On note effectivement une importante dispersion des longueurs à 44 MC (Figure 90b et Figure 91b). Cela montre que certaines décohésions peuvent mesurer seulement quelques microns quand d'autres peuvent atteindre la centaine de microns. *A contrario*, à l'état neuf (Figure 91a), les longueurs des décohésions sont nettement plus reproductibles et circonscrites à de petites valeurs.

L'hypothèse qui peut être faite est que la fatigue cause à la fois la création de nouvelles décohésions et l'extension des décohésions existantes, ce qui engendre quelques décohésions s'étendant sur plus de 100 μm). La comparaison des histogrammes a) et b) permet même de confirmer que l'endommagement interfacial par fatigue se fait majoritairement *via* de l'initiation plus que de la propagation.

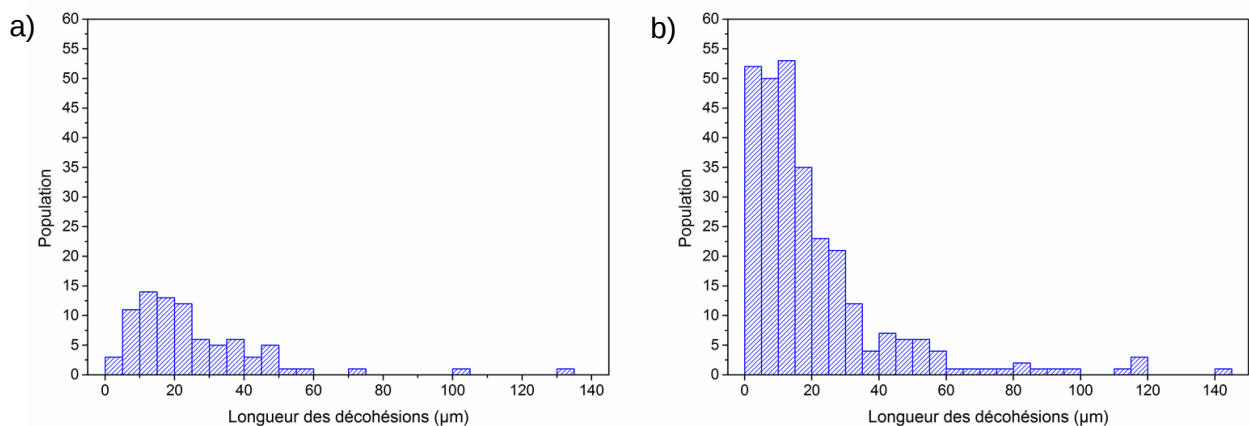


Figure 91 : Histogrammes donnant le nombre de décohésions par intervalles de longueurs de 5 μm , a) sur courroie neuve et b) sur courroie après 44 MC

Le mécanisme d'endommagement mis en lumière ici est inverse à celui observé par Chloé Valantin sur une autre structure [2]. En effet, dans son étude la dégradation de l'interface se fait *via* une augmentation continue de la longueur des décohésions en fatigue mais sans création de nouveaux défauts.

Nota 4.4 : La structure étudiée ici et celle étudiée par Chloé Valantin diffèrent de par la formulation de leurs couches de RFL et de caoutchouc interfacial. Elles peuvent ainsi présenter des différences notables au niveau du phénomène présentement étudié, à savoir l'adhésion câblés-caoutchouc.

Les calculs du nombre et de la longueur des décohésions étant tributaire de l'interprétation des clichés et de la méthode de mesure, il a été décidé de s'intéresser également au taux de décohésion entre le RFL et le caoutchouc interfacial (cci). Celui-ci est défini par l'Équation 32 :

$$D_{RFL-cci}(\%) = \frac{\sum_{câblé n}^{câblé 1} \text{longueur des décohésions par câblé}}{\sum_{câblé n}^{câblé 1} \text{longueur interfaciale totale}} \times 100 \quad (32)$$

avec n le nombre de câblés étudiés.

La Figure 92 présente l'évolution de ce taux en fonction des différents états de fatigue.

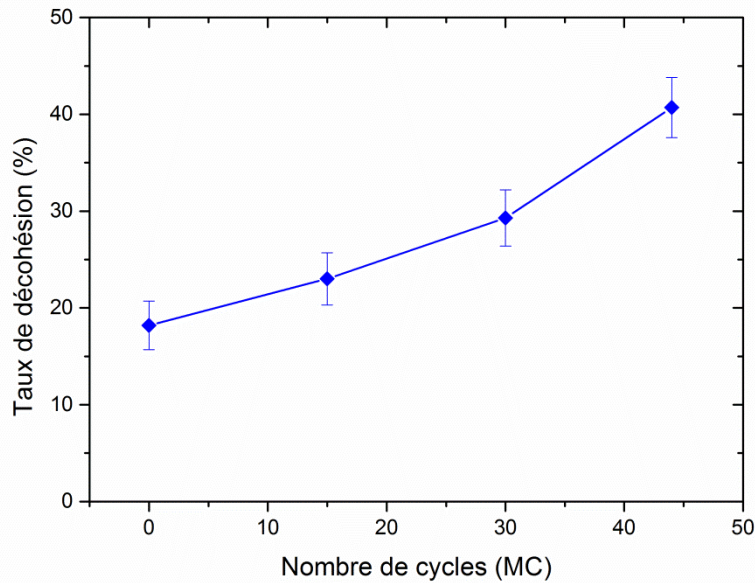


Figure 92 : Évolution en fatigue du taux de décohésion entre le RFL et le caoutchouc interfacial

Le taux de décohésion croît de manière continue entre l'état neuf et l'état dégradé après 44 MC. Entre ces deux états, celui-ci double plus ou moins, pour atteindre un pourcentage non négligeable de 40%. Il présente également des dispersions satisfaisantes et équivalentes en tout point.

Enfin, il est important de relever qu'à l'état neuf l'interface présente d'ores et déjà une certaine quantité de défauts avec environ 15 décohésions par câblé mesurant entre 20 et 30 μm et donc un taux de décohésion avoisinant les 20%. Ainsi, le manque partiel d'adhésion à l'état initial peut très certainement être un facteur favorisant de l'endommagement important après fatigue mécanique *i.e.* la propagation des défauts existants.

V.2. Relation entre rigidifications locales et décohésions

Les résultats présentés dans ce sous-chapitre tendent à montrer une corrélation entre rigidification mécanique et endommagement microstructural. Cette corrélation a déjà été remarquée

dans d'autres travaux [1], [2], [120]. L'étude au M.E.B. a mis en évidence des taux de décohésion en fatigue inférieurs par rapport à ceux rapportés précédemment [2]. Par ailleurs, dans cette autre structure, les plus importantes augmentations de modules se sont retrouvées dans le RFL et le caoutchouc interfacial. Ceux-ci semblent alors le lieu privilégié des concentrations de contraintes. Il y aurait donc effectivement un lien entre les augmentations des modules locaux (l'amplitude et la localisation de ces augmentations) et la rupture de l'interface RFL-caoutchouc interfacial.

Enfin, il peut être supposé que les ruptures interfaciales découlent de la combinaison de deux facteurs. Il est probable que si les rigidifications du RFL et du caoutchouc interfacial étaient d'un facteur égal, on ne favoriserait pas particulièrement l'endommagement de l'interface. Néanmoins, ici, les modules de ces deux couches augmentent mais dans des proportions différentes, générant ainsi un fort gradient de propriétés. C'est cela qui pourrait être à l'origine du passage entre croissance continue du module à neuf (entre les quatre couches) et croissance discontinue après vieillissement. Selon nous, cette discontinuité est une hypothèse sérieuse à l'explication des ruptures interfaciales.

VI. Conclusion

Cette étude applicative a permis d'établir une corrélation entre une défaillance concrète et des mesures mécaniques et morphologiques locales.

Les mesures d'indentation au niveau des quatre matériaux constituant l'interface câblé-coussin ont révélé à l'état neuf un gradient continu du module : le plus bas module étant celui du caoutchouc de coussin et le plus haut celui de la fibre polymère. Un tel gradient doit permettre une transmission efficace des efforts de l'extérieur de la structure jusqu'à son intérieur.

Ont ensuite été observées des augmentations de modules pour trois des quatre matériaux (caoutchouc, caoutchouc interfacial et RFL), mais dans des proportions différentes mettant à mal le caractère continu du gradient de propriétés mécaniques (apparition de singularités). Un des résultats les plus remarquables est la discontinuité de rigidité qui apparaît à l'interface RFL-caoutchouc interfacial après 44 MC. Ce saut de module pourrait se traduire par des capacités de déformation de ces deux matériaux trop différentes. C'est cette hétérogénéité dans les déformations qui pourrait être à l'origine de la rupture de l'interface.

Le dimensionnement des ruptures interfaciales au M.E.B. semble confirmer les hypothèses amenées par l'étude en indentation instrumentée. Les courroies présentent effectivement une forte sensibilité à la fatigue mécanique du point de vue de la rupture interfaciale.

Conclusion Générale et Perspectives

Ces travaux de thèse ont été menés suite au constat de la faible utilisation de l'indentation instrumentée sur les élastomères dans la littérature scientifique. Cette rareté pourrait s'expliquer par les difficultés expérimentales et les difficultés d'interprétation des résultats auxquelles l'on peut se heurter en caractérisant mécaniquement et localement des matériaux tels que les élastomères. Ces difficultés sont induites d'une part par la théorie, la technique et l'instrumentation de l'essai d'I.I.T., et d'autre part par le(s) comportement(s) singulier(s) et complexe(s) des caoutchoucs.

Malgré le caractère exploratoire des travaux à réaliser, l'équipe a vu le profond potentiel de l'application de la technique d'indentation instrumentée aux problématiques actuelles rencontrées en thermo-mécanique des élastomères, à savoir, l'influence de la vulcanisation, de la fatigue ou encore du vieillissement sur le comportement local de ces derniers.

Ainsi, la revue bibliographique du premier chapitre visait à rendre compte des innombrables compositions possibles des mélanges élastomères et des propriétés mécaniques qui en découlent. La méthode d'indentation instrumentée (son historique depuis son prédécesseur, l'essai de dureté ; les hypothèses conditionnant son applicabilité et les équations permettant le calcul des propriétés mécaniques locales) a constitué la suite de l'état de l'art. Ces diverses recherches nous ont donc permis d'appréhender les difficultés auxquelles nous allions potentiellement être confrontés lors des essais et des analyses d'indentation, au vu des comportements complexes des élastomères.

Le second chapitre, quant à lui, traitait d'expérimentations préliminaires appartenant au domaine fondamental, visant à mettre en place des protocoles expérimentaux robustes (préparation des échantillons et indentation) afin de limiter les biais de mesures. Parmi la multitude de ces derniers, nous nous sommes spécifiquement intéressés à la microstructure (hétérogénéités), au microrelief (rugosité) et aux difficultés inhérentes au caractère visqueux des élastomères lors du choix de la cinématique de chargement-déchargement.

Le chapitre 3 était destiné, en premier lieu, à éprouver les procédures mises en place dans le chapitre précédent et en second lieu, à caractériser localement le FKM ayant subi les contraintes thermochimiques réelles auxquelles il est exposé lorsque les pièces qu'il constitue sont en fonction. Enfin, grâce aux trois autres études applicatives décrites dans le chapitre 4, nous avons pu confronter notre protocole à d'autres caoutchoucs et à un composite polymères-élastomères et nous intéresser aux différents effets mécaniques locaux induits par la fatigue ou encore par le procédé de vulcanisation.

Les résultats du chapitre 2 montrent dans l'ensemble que la microstructure *i.e.* les agglomérats de charge et la rugosité peuvent aisément disperser les résultats de manière non négligeables. Néanmoins, en utilisant une force et donc une profondeur d'indentation idoine et avec une préparation d'échantillons convenable, les écarts-types peuvent être maintenus en dessous du seuil des 10%. Par ailleurs, les différentes procédures de chargement-fluage-déchargement mettent bien en avant la dépendance du comportement du caoutchouc à la vitesse de sollicitation, et ce, à cause de leur composante, entre autres, visqueuse. Toutes les observations faites sont cohérentes avec la réponse attendue des élastomères où leur composante visqueuse est plus ou moins sollicitée.

Les conditions expérimentales fixées suite à cette première campagne de protocoles ont par la suite été appliquées au cours de quatre études applicatives. Celles-ci ont été choisies en adéquation avec des problématiques actuelles dans le domaine de la mécanique des élastomères et dans un souci de mise à l'épreuve des protocoles adoptés. Nous nous sommes ainsi concentrés sur l'étude des effets locaux induits par :

- un vieillissement thermique sévère
- une fatigue mécanique
- différents taux de vulcanisation
- une fatigue mécanique, amplifiée par des conditions thermiques, d'un composite polymère-élastomères

Les effets de ces diverses sollicitations sont amplement reportés dans la littérature et c'est à l'échelle globale qu'ils sont le plus abordés et/ou expliqués. L'origine de ces effets, en revanche, est plus inconnue puisqu'elle trouve vraisemblablement sa source à l'échelle mésoscopique. *De facto*, l'indentation instrumentée est apte à capturer le comportement local des matériaux et semble donc être une excellente candidate à l'apport d'éléments explicatifs à ces quatre cas d'études.

D'un point de vue expérimental, ces différentes campagnes d'essais nous permettent de capter une influence nette du volume indenté par rapport au V.E.R. (plus le module est bas, plus le volume indenté est important à une force donnée et donc moindre est la dispersion des mesures). En outre, plusieurs résultats sont suspectés d'être entachés par l'influence de la rugosité. Enfin, il se pourrait que l'on ait eu affaire à un artefact de mesure nommé « effet de bord » dans quelque uns de nos essais.

Des conclusions intéressantes méritent également d'être exposées quant aux comportements mécaniques observés. En effet, l'étude du fluoroélastomère vieilli thermiquement témoigne d'une résolution de mesure telle qu'elle permet de mettre en exergue différentes couches dans l'épaisseur des échantillons et l'évolution de la rigidité de ces couches lors de l'exposition à la température. Nous avons ainsi noté une chute globale du module au cœur des plaques mais aussi un raidissement conséquent de la couche superficielle, hypothétiquement dû à de l'oxydation ou à la migration d'atomes de silicium.

Concernant la fatigue du polychloroprène, l'I.I.T. semble montrer des évolutions de module plus fines que d'autres essais à l'échelle macroscopique. Les essais mériteraient néanmoins d'être répétés. Par ailleurs, les travaux conduits sur un terpolymère d'éthylène de propylène et de diène témoignent de modules croissants lorsque le taux de vulcanisation augmente jusqu'à 100% puis une stabilisation de ceux-ci pour des taux supérieurs. En outre, les mesures locales par I.I.T. semblent plus sensibles à l'évolution du module que les mesures macroscopiques de dureté. Enfin, la dernière étude applicative relative à la fatigue mécanique et thermique d'un composite polymère-élastomère a permis d'observer la distribution des modules locaux le long des interfaces entre quatre couches. Cette distribution témoigne à la fois de gradients inter-matériaux et des gradients intra-matériaux. Ces gradients ont ensuite été étudiés sur le composite fatigué durant plusieurs millions de cycles. Il s'est avéré que tous les matériaux (hormis la fibre polyamide) se rigidifient et l'allure générale des profils reste ainsi inchangée en fatigue. Néanmoins, nous avons observé des rigidifications telles qu'il y a discontinuité de la rigidité entre le caoutchouc interfacial et le RFL. Des études complémentaires par M.E.B. ont montré que l'interface entre ces deux matériaux est le siège de décohésions *i.e.* d'un endommagement microstructural. L'expansion de ce dernier mènerait alors à la destruction globale du composite.

Les conclusions ci-avant coïncident avec ce à quoi l'on peut s'attendre concernant l'effet des diverses sollicitations thermiques et chimiques appliquées.

Ces travaux offrent néanmoins nombre de perspectives. Selon nous, un effort tout particulier doit être déployé afin d'améliorer la rugosité des surfaces à indenter. En effet, la comparaison des rugosités sur le FKM, le CR et l'EPDM nous permet de discuter de l'obtention d'un bon état de surface ainsi que de l'influence d'une rugosité trop importante sur les résultats d'I.I.T. Il semblerait que la rugosité résultant du passage de la lame de rasoir diffère selon la nature du matériau. Un tout premier enjeu serait donc de comprendre le lien entre rugosité et matériau (eu égard à sa rigidité ou à ses hétérogénéités locales). Plusieurs techniques de coupes sont envisagées : la découpe à froid (à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse de l'élastomère), la découpe jet d'eau ou encore la découpe adiabatique. Une très bonne qualité de surface permettrait l'obtention de résultats suffisamment peu dispersés pour capturer des gradients fins au sein des caoutchoucs et *in fine* de pouvoir diminuer encore l'échelle d'indentation. On aurait alors accès à des cartographies de propriétés mécaniques très fines permettant par exemple l'étude de la dispersion des charges renforçantes dans la matrice ou la compréhension de l'évolution en fatigue du caoutchouc occlus et du caoutchouc lié.

Des essais physico-chimiques de perte de masse et d'E.D.X. sont également envisagés afin d'établir un lien entre rigidifications locales et migrations chimiques. D'autres techniques plus avancées pourraient également constituer des pistes très intéressantes pour compléter nos investigations : la fatigue réalisée en indentation (avec la pointe d'indentation), l'indentation sous contrainte ainsi que l'indentation *in-situ* afin d'avoir un contraste chimique visuel des différentes phases (que l'on ne distingue pas sous la colonne optique du nanoindenteur) et de pouvoir donc contrôler la phase dans laquelle l'indentation se fait.

Finalement ces travaux de thèse ont majoritairement consisté en des études expérimentales. Nous sommes néanmoins convaincus que la mise en place de modélisations serait un excellent complément aux expérimentations (**ANNEXE VI**). En effet, l'application de modèles rhéologiques simples aux hystérésis d'indentation pourrait permettre de quantifier la viscosité (ce que l'indentation quasi-statique ne permet pas), d'observer les effets d'un vieillissement thermique ou d'une sous-vulcanisation sur les paramètres mécaniques identifiés.

Bibliographie

- [1] C. Valantin, “Compréhension des mécanismes d’endommagement de l’interface textile/caoutchouc,” Université de Tours, 2014.
- [2] C. Valantin, F. Lacroix, M.-P. Deffarges, J. Morcel, and N. Aït Hocine, “Interfacial damage on fatigue-loaded textile-rubber composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 4, p. 41346, Jan. 2015.
- [3] C. Valantin *et al.*, “SEM-EDX analysis and TOF-SIMS 3D imaging of a textile/rubber interface undergoing fatigue loading,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 623–633, Jan. 2016.
- [4] C. Valantin, F. Lacroix, E. Dion, C. Fradet, F. Eradi, and E. Le Bourhis, “Apport de la nanoindentation à l’étude des propriétés mécaniques d’une interface textile/caoutchouc,” *Matériaux Tech.*, vol. 103, no. 6, p. 608, Dec. 2015.
- [5] A. Boukamel, “Modélisation mécaniques et numériques des matériaux et structures en élastomères,” 2006.
- [6] M. E. Spahr and R. Rethon, “Carbon Black as a Polymer Filler,” *Encyclopedia of Polymers and Composites*. Springer, pp. 1–24, 2015.
- [7] J. L. Leblanc, “Rubber filler interactions and rheological properties in filled compounds,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, pp. 627–687, 2002.
- [8] J. Diani, M. Brieu, and P. Gilormini, “Effect of filler content and crosslink density on the mechanical properties of carbon-black filled SBRs,” in *Constitutive Models for Rubber X*, 2017, pp. 3–10.
- [9] W. Balasooriya, B. Schritterser, G. Pinter, T. Schwarz, and L. Conzatti, “The Effect of the Surface Area of Carbon Black Grades on HNBR in Harsh Environments,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 61, p. 20, 2019.
- [10] A. Y. Coran, “Vulcanization,” in *Science and Technology of Rubber*, Second Edi., 1994, p. 751.
- [11] Z. M. Huang, S. Ramakrishna, and A. A. O. Tay, “Modeling the stress/strain behavior of a knitted fabric-reinforced elastomer composite,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 5, pp. 671–691, 2000.
- [12] L. Mullins, “Effect of stretching on the properties of rubber,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 21, no. 2, pp. 281–300, 1948.
- [13] J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, “A review on the Mullins’ effect,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 3, pp. 601–612, 2009.
- [14] A. Dorfmann and R. W. Ogden, “A constitutive model for the Mullins effect with permanent set in particle-reinforced rubber,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 41, pp. 1855–1878, 2004.
- [15] A. R. Payne, “The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. VI, no. 19, pp. 57–63, 1962.
- [16] F. Clement, “Etude des mécanismes de renforcement dans les réseaux polydiméthylsiloxane

chargés avec de la silice,” Université Paris VI, 1999.

- [17] G. R. Cotten, B. B. Boonstra, and C. Corporation, “Stress Relaxation in Rubbers Containing Reinforced Fillers *,” vol. 9, pp. 3395–3408, 1965.
- [18] K. Watanabe, “Stress relaxation and creep of several vulcanizes elastomers,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 35, no. 1, pp. 182–199, 1962.
- [19] W. Haidinger and F. Mohs, *Treatise on mineralogy, or, The natural history of the mineral kingdom by Frederick Mohs ; translated from the German, with considerable additions, by William Haidinger*. Edinburgh: Hurst, Robinson, 1825.
- [20] G. Guillonau, “Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température,” Ecole Centrale de Lyon, 2012.
- [21] D. Tabor, “The hardness of solids,” *Rev. Phys. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 145–179, Jan. 1970.
- [22] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Third Edit. New York, NY: Springer New York, 2011.
- [23] E. S. Berkovich, “Three-faceted diamond pyramid for micro-hardness testing,” *Ind. Diam. Rev.*, vol. 11, no. 127, pp. 129–132, 1951.
- [24] H. Hertz, “On the contact of elastic solids,” in *Hertz’s Miscellaneous Papers*, London: Macmillan & Co., 1896.
- [25] H. Hertz, “On hardness,” *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses*, vol. 61, p. 21, 1882.
- [26] K. L. Johnson and L. M. Keer, “Contact Mechanics,” *J. Tribol.*, vol. 108, no. 4, p. 659, 1986.
- [27] M. J. Boussinesq, *Application des potentiels à l’étude de l’équilibre et du mouvement des solides élastiques, principalement au calcul des déformations et des pressions que produisent, dans les solides, des efforts quelconques exercés sur une petite partie de leur surface*. Lille, 1885.
- [28] A. E. H. Love, “Boussinesq’s problem for a rigid cone,” *Q. J. Math.*, vol. 10, no. 1, pp. 161–175, 1939.
- [29] I. N. Sneddon, “Boussinesq’s problem for a rigid cone,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 44, no. 4, pp. 492–507, Oct. 1948.
- [30] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, pp. 47–57, 1965.
- [31] J.-L. Loubet, “Courbes d’indentation et effet d’échelle. Quelques cas expérimentaux,” Université Claude Bernard - Lyon, 1986.
- [32] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [33] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, Jan. 2004.
- [34] M. F. Doerner and W. D. Nix, “A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments,” *Journal of Materials Research*, vol. 1, no. 4, pp. 601–609, 1986.

- [35] G. M. Pharr and A. Bolshakov, "Understanding nanoindentation unloading curves," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 10, pp. 2660–2671, Oct. 2002.
- [36] R. B. King, "Elastic analysis of some punch problems for a layered medium," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 23, no. 12, pp. 1657–1664, 1987.
- [37] J. C. Hay, A. Bolshakov, and G. M. Pharr, "A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data," *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 6, pp. 2296–2305, 1999.
- [38] S. Perutz, E. J. Kramer, J. Baney, C.-Y. Hui, and C. Cohen, "Investigation of Adhesion Hysteresis in Poly (dimethylsiloxane) Networks Using the JKR Technique," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 36, no. 12, pp. 2129–2139, 1998.
- [39] O. N. Scott, M. R. Begley, U. Komaragiri, and T. J. Mackin, "Indentation of freestanding circular elastomer films using spherical indenters," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 16, pp. 4877–4885, 2004.
- [40] Z. Li, J. C. M. Brokken-Zijp, and G. De With, "Determination of the elastic moduli of silicone rubber coatings and films using depth-sensing indentation," *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 16, pp. 5403–5406, 2004.
- [41] F. Carrillo *et al.*, "Nanoindentation of polydimethylsiloxane elastomers: Effect of crosslinking, work of adhesion, and fluid environment on elastic modulus," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 10, pp. 2820–2830, Oct. 2005.
- [42] Y. Cao, D. Yang, and W. Soboyejoy, "Nanoindentation method for determining the initial contact and adhesion characteristics of soft polydimethylsiloxane," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 8, pp. 2004–2011, 2005.
- [43] C. C. White, M. R. VanLandingham, P. L. Drzal, N.-K. Chang, and S.-H. Chang, "Viscoelastic characterization of polymers using instrumented indentation. II. Dynamic testing," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 14, pp. 1812–1824, 2005.
- [44] W. Xu, Z. Xiao, and T. Zhang, "Mechanical properties of silicone elastomer on temperature in biomaterial application," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 17, pp. 2153–2155, 2005.
- [45] L. Sirghi and F. Rossi, "Adhesion and elasticity in nanoscale indentation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 24, p. 243118, 2006.
- [46] Y. Y. Lim and M. Munawar Chaudhri, "Indentation of elastic solids with a rigid Vickers pyramidal indenter," *Mech. Mater.*, vol. 38, no. 12, pp. 1213–1228, 2006.
- [47] S. Gupta, F. Carrillo, C. Li, L. Pruitt, and C. Puttlitz, "Adhesive forces significantly affect elastic modulus determination of soft polymeric materials in nanoindentation," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 448–451, 2007.
- [48] G. J. Lee *et al.*, "Characterization of Polymer Adhesion through Modified JKR Theory and Instrumented Indentation Technique," *Key Eng. Mater.*, vol. 345–346, pp. 1129–1132, 2007.
- [49] Y. X. Shen, P. J. Wei, and J. F. Lin, "Initial and adhesive contact between a diamond indenter and polydimethylsiloxane," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 9, p. 96106, 2008.
- [50] J. G. Kohl, I. L. Singer, and D. L. Simonson, "Determining the viscoelastic parameters of thin elastomer based materials using continuous microindentation," *Polym. Test.*, vol. 27, no. 6, pp. 679–682, 2008.
- [51] J. K. Deuschle, G. Buerki, H. M. Deuschle, S. Enders, J. Michler, and E. Arzt, "In situ

- indentation testing of elastomers,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 16, pp. 4390–4401, 2008.
- [52] S. T. Choi, S. J. Jeong, and Y. Y. Earmme, “Modified-creep experiment of an elastomer film on a rigid substrate using nanoindentation with a flat-ended cylindrical tip,” *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 3, pp. 199–202, Feb. 2008.
 - [53] R. V. S. Tatiraju and C.-S. Han, “Rate dependence of indentation size effects in filled silicone rubber,” *J. Mech. Mater. Struct.*, vol. 5, no. 2, pp. 277–288, 2010.
 - [54] C. A. Charitidis, “Nanoscale Deformation and Nanomechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS),” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 565–570, 2011.
 - [55] Z. Chen and S. Diebels, “Surface roughness effects in nanoindentation of soft polymers,” *Proc. Appl. Math. Mech.*, vol. 12, pp. 297–298, 2012.
 - [56] J. C. Kohn and D. M. Ebenstein, “Eliminating adhesion errors in nanoindentation of compliant polymers and hydrogels,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 20, pp. 316–326, 2013.
 - [57] Z. Chen, S. Diebels, N. J. Peter, and A. S. Schneider, “Identification of finite viscoelasticity and adhesion effects in nanoindentation of a soft polymer by inverse method,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 127–139, 2013.
 - [58] A. J. Wrucke, C.-S. Han, and P. Majumdar, “Indentation size effect of multiple orders of magnitude in polydimethylsiloxane,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 1, pp. 258–264, Apr. 2013.
 - [59] F. Alisafaei, C.-S. Han, and S. H. Reza Sanei, “On the time and indentation depth dependence of hardness, dissipation and stiffness in polydimethylsiloxane,” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 7, pp. 1220–1228, 2013.
 - [60] A. Sharfeddin, A. A. Volinsky, G. Mohan, and N. D. Gallant, “Comparison of the macroscale and microscale tests for measuring elastic properties of polydimethylsiloxane,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 42, p. 42680, Nov. 2015.
 - [61] M. F. Vallat, S. Giami, and A. Coupard, “Elastomer-Elastomer Autohesion-Interphase Gradient of Elastic Modulus,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 72, no. 4, pp. 701–711, 1999.
 - [62] K. T. Gillen, E. R. Terrill, and R. M. Winter, “Modulus Mapping of Rubbers Using Micro- and Nano-Indentation Techniques,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 74, no. 3, pp. 428–450, 2001.
 - [63] G. Petitet and J. L. Loubet, “Propriétés mécaniques de surface : influence de la rugosité et comparaison avec les propriétés volumiques – Application aux élastomères chargés réticulés,” *Rhéologie*, vol. 5, pp. 36–45, 2004.
 - [64] A. H. Tsou, A. D. Westwood, J. S. Schulze, and E. G. Herbert, “Cure state distributions in rubbers by dynamic nano-indentation,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 77, no. 4, pp. 678–690, 2004.
 - [65] J. M. Kranenburg, M. Van Duin, and U. S. Schubert, “Screening of EPDM cure states using depth-sensing indentation,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 208, no. 9, pp. 915–923, 2007.
 - [66] J. Tan, Y. J. Chao, J. W. Van Zee, X. Li, X. Wang, and M. Yang, “Assessment of mechanical properties of fluoroelastomer and EPDM in a simulated PEM fuel cell environment by microindentation test,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 496, no. 1–2, pp. 464–470, 2008.
 - [67] D. M. Bielinski, “Application of Microindentation to Study Ageing of Rubber,” *Prüfen Und Mess. Test. Meas.*, pp. 50–54, 2009.

- [68] V. Le Saux *et al.*, “Identification of constitutive model for rubber elasticity from micro-indentation tests on natural rubber and validation by macroscopic tests,” *Mech. Mater.*, vol. 43, no. 12, pp. 775–786, Dec. 2011.
- [69] G. Bles, V. Le Saux, C. Castro-Lopez, B. Morvan, Y. Marco, and C. Prisacariu, “Instrumented micro-hardness measurements used to identify the local visco-hyper-elastic parameters of Polyurethane elastomers,” in *Constitutive Models for Rubber VIII*, N. G.-N. & A. Alonso, Ed. London: Taylor & Francis Group, 2013, pp. 177–182.
- [70] J.-L. Loubet, J. M. Georges, O. Marchesini, and G. Meille, “Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO),” *J. Tribol.*, vol. 106, pp. 43–48, 1984.
- [71] B. Tang and A. H. W. Ngan, “Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials,” *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 5, pp. 1141–1148, 2003.
- [72] A. H. W. Ngan and B. Tang, “Viscoelastic effects during unloading in depth-sensing indentation,” *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 10, pp. 2604–2610, 2002.
- [73] A. Delattre, “Caractérisation et modélisation du comportement hyper-viscoélastique d’un élastomère chargé pour la simulation de pièces lamifiées élastomère-métal et étude en fatigue,” Université de Tours, 2014.
- [74] P. Höfer and A. Lion, “Modelling of frequency- and amplitude-dependent material properties of filler-reinforced rubber,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 57, no. 3, pp. 500–520, Mar. 2009.
- [75] M. J. Mayo and W. D. Nix, “A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38 wt% Pb,” *Acta Metall.*, vol. 36, no. 8, pp. 2183–2192, Aug. 1988.
- [76] B. N. Lucas, W. C. Oliver, G. M. Pharr, and J.-L. Loubet, “Time dependent deformation during indentation testing,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 436, no. 1, pp. 233–238, 1997.
- [77] P.-E. Mazeran, M. Beyaoui, M. Bigerelle, and M. Guigon, “Determination of mechanical properties by nanoindentation in the case of viscous materials,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 103, no. 6, pp. 715–722, 2012.
- [78] J. Deuschle, “Mechanics of Soft Polymer Indentation,” Universität Stuttgart, 2008.
- [79] D. M. Ebenstein and K. J. Wahl, “A comparison of JKR-based methods to analyze quasi-static and dynamic indentation force curves,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 298, no. 2, pp. 652–662, Jun. 2006.
- [80] Z. Wang, A. A. Volinsky, and N. D. Gallant, “Nanoindentation study of polydimethylsiloxane elastic modulus using Berkovich and flat punch tips,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, p. 41384, Feb. 2014.
- [81] X. Li and B. Bhushan, “A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications,” *Mater. Charact.*, vol. 48, no. 1, pp. 11–36, Feb. 2002.
- [82] M. Karlik and B. Jouffrey, “Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope , échantillons et diffraction,” *Techniques de l’ingénieur*. pp. M4134-1-16, 2008.
- [83] C. Fradet, F. Lacroix, C. Valantin, F. Eradi, E. Dion, and E. Le Bourhis, “Nanoindentation contribution for the study of mechanical properties of elastomers,” in *Elastomery*, 2015.
- [84] M. S. Bobji and S. K. Biswas, “Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces,” *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 11, pp. 3227–3233, Nov. 1998.

- [85] W.-G. Jiang, J.-J. Su, and X.-Q. Feng, "Effect of surface roughness on nanoindentation test of thin films," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 75, no. 17, pp. 4965–4972, Nov. 2008.
- [86] J.-Y. Kim, S.-K. Kang, J.-J. Lee, J. Jang, Y.-H. Lee, and D. Kwon, "Influence of surface-roughness on indentation size effect," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 10, pp. 3555–3562, Jun. 2007.
- [87] H. Kesari, J. C. Doll, B. L. Pruitt, W. Cai, and A. J. Lew, "Role of surface roughness in hysteresis during adhesive elastic contact," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 90, no. 12, pp. 891–902, Dec. 2010.
- [88] L. Chen, A. Ahadi, J. Zhou, and J.-E. Ståhl, "Modeling effect of surface roughness on nanoindentation tests," *Procedia CIRP*, vol. 8, pp. 334–339, 2013.
- [89] J. Němeček *et al.*, *Nanoindentation in Materials Science*, Second Edi. InTech, 2012.
- [90] G. Constantinides, K. S. Ravi Chandran, F.-J. Ulm, and K. J. Van Vliet, "Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 430, no. 1–2, pp. 189–202, Aug. 2006.
- [91] J. Nohava, P. Hausild, N. X. Randall, and G. Favaro, "Grid nanoindentation on multiphase materials for mapping the mechanical properties of complex microstructures," in *IMEKO 2010 TC3, TC5 and TC22 Conferences Metrology in Modern Context*, 2010, pp. 195–198.
- [92] F. J. Ulm, M. Vandamme, C. Bobko, J. A. Ortega, K. Tai, and C. Ortiz, "Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: Concrete, bone, and shale," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2677–2692, 2007.
- [93] G. Constantinides and F.-J. Ulm, "The nanogranular nature of C-S-H," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, pp. 64–90, 2007.
- [94] C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo, and E. Le Bourhis, "Extraction des propriétés mécaniques locales d'un élastomère par nanoindentation : Développement des protocoles et application," *Matériaux Tech.*
- [95] K. Fu, Y. Chang, Y. Tang, and B. Zheng, "Effect of loading rate on the creep behaviour of epoxy resin insulators by nanoindentation," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 8, pp. 3552–3558, Aug. 2014.
- [96] T. Jin *et al.*, "Effects of experimental variables on PMMA nano-indentation measurements," *Polym. Test.*, vol. 41, pp. 1–6, Feb. 2015.
- [97] B. Tang and A. H. W. Ngan, "Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials," *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 5, pp. 1141–1148, 2003.
- [98] D. M. Bielinski, "Surface Properties of Polymers and Rubber Measured by Nanoindentation," in *Materials Characterization*, vol. 4, 2015, pp. 91–115.
- [99] C. J. G. Plummer, "Caractérisation des polymères par microscopie électronique," *Techniques de l'ingénieur*. p. AM3282-1 à AM3282-11, 2019.
- [100] E. Le Bourhis and G. Patriarche, "Nanoindentation response of a single micrometer-sized GaAs wall," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 16, pp. 1–3, 2005.
- [101] E. Le Bourhis and G. Patriarche, "Mechanical response of wall-patterned GaAs surface," *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 1907–1912, 2005.
- [102] J. Persson, J. M. Zhou, and J. E.- Ståhl, "Characterizing the mechanical properties of skin-core structure in polymer molding process by nanoindentation," in *Swedish Production Symposium*,

2014, p. 9.

- [103] J. Chu, "Characterization of the Micro Injection Molding Process and Its Products," McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 2009.
- [104] M. Gigliotti, J.-C. Grandidier, and M. C. Lafarie-Frenot, "Vieillissement de matériaux composites à matrice organique - Cas d'études," *Techniques de l'ingénieur*. p. AM5323-1 à AM5323-31, 2014.
- [105] F. Lacroix, "Etude du comportement en fatigue des caoutchoucs synthétiques," Université François Rabelais de Tours, 2004.
- [106] J.-L. Poisson, "Détermination d'un critère de fatigue multiaxial appliqué à un élastomère synthétique," 2012.
- [107] C. Cruanes, "Etude du comportement en fatigue d'un élastomère synthétique : relation entre endommagement, renforcement et auto-échauffement," Université François Rabelais de Tours, 2015.
- [108] J. L. Poisson, F. Lacroix, S. Meo, G. Berton, and N. Ranganathan, "Biaxial fatigue behavior of a polychloroprene rubber," *Int. J. Fatigue*, vol. 33, no. 8, pp. 1151–1157, 2011.
- [109] J.-L. Poisson, S. Méo, F. Lacroix, G. Berton, and N. Ranganathan, "Multiaxial Fatigue Criteria Applied To a Polychloroprene Rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 85, no. 1, pp. 80–91, 2012.
- [110] J. L. Poisson, F. Lacroix, S. Méo, G. Berton, and N. Ranganathan, "An Overview of the Fatigue of Polychloroprene Rubber," *Adv. Mater. Res.*, vol. 891–892, pp. 518–523, 2014.
- [111] C. Cruanes, G. Berton, F. Lacroix, S. Méo, and N. Ranganathan, "Study of the fatigue behaviour of the chloroprene rubber for uniaxial tests with infrared methods," *Elastomery*, vol. 18, no. 2, pp. 3–9, 2014.
- [112] G. Berton, C. Cruanes, F. Lacroix, S. Méo, and N. Ranganathan, "Study of the Fatigue Behavior of the Polychloroprene Rubber with Stress Variation Tests," *Procedia Eng.*, vol. 101, pp. 413–420, 2015.
- [113] C. Cruanes, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo, and N. Ranganathan, "Study of the fatigue behavior of a synthetic rubber undergoing cumulative damage tests," *Int. J. Fatigue*, vol. 91, pp. 322–327, 2016.
- [114] J.-L. Poisson, S. Méo, F. Lacroix, G. Berton, M. Hosseini, and N. Ranganathan, "Comparison of Fatigue Criteria under Proportional and Non proportional Multiaxial Loading," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 91, no. 2, pp. 320–338, 2018.
- [115] C. Cruanes *et al.*, "Effect of mesoscopic out-of-plane defect on the fatigue behavior of a GFRP," *Mech. Mater.*, vol. 117, pp. 214–224, Feb. 2018.
- [116] C. Cruanes, M.-P. Deffarges, F. Lacroix, and S. Méo, "Modeling of the thermomechanical behavior of rubbers during fatigue tests from infrared measurements," *Int. J. Fatigue*, vol. 126, pp. 231–240, 2019.
- [117] V. Hirschberg, M. Wilhelm, and D. Rodrigue, "Fatigue behavior of polystyrene (PS) analyzed from the Fourier transform (FT) of stress response: First evidence of I 2/1 (N) and I 3/1 (N) as new fingerprints," *Polym. Test.*, vol. 60, pp. 343–350, Jul. 2017.
- [118] B. Huneau, "Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber: a Review of X-Ray Diffraction Investigations," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 84, no. 3, pp. 425–452, 2011.

- [119] M. L. Oyen and R. F. Cook, “Load–displacement behavior during sharp indentation of viscous–elastic–plastic materials,” *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 139–150, Jan. 2003.
- [120] C. Fradet, “Développement et application de la technologie de nanoindentation sur courroies et échantillons de caractérisation de l’adhésion,” Tours, 2015.

Annexe I : Influence du pas d'indentation sur le module réduit

Introduction

L'une des problématiques à traiter lorsque l'on recherche des gradients locaux en I.I.T. est l'espacement minimal à respecter entre deux indentations contiguës afin que les mesures ne s'influencent pas les unes les autres.

On comprend aisément, dans le cas de matériaux écrouissables par exemple, qu'une indentation réalisée trop proche d'une autre pourra voir son module artificiellement augmenter du fait du changement de comportement mécanique du matériau autour de la première empreinte d'indentation. Ainsi, dans le cas de matériaux élastoplastiques, tout l'enjeu se trouve dans la connaissance de la dimension de la zone plastique s'étendant sous le contact indenteur-matériau.

Littérature

Dans la littérature, on peut trouver une schématisation de cette zone plastique [I¹]. Cette représentation la montre généralement circonscrite à la zone de contact (Figure I.1) *i.e.* elle ne s'étend pas radialement au-delà du contact. D'un point de vue strictement géométrique, le rayon de la zone plastique pour une pointe Berkovich est alors de $R_p = h_c \tan(77,05) = 4,35 h_c$. Ainsi, l'espacement entre deux indentations devrait être au minimum égal à $8,7 h_c$.

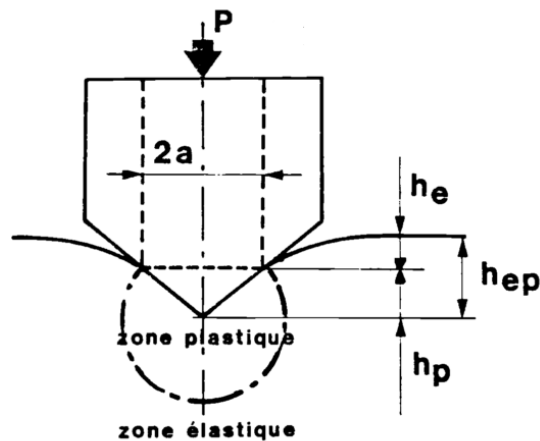


Figure I.1 : Schématisation d'un contact élastoplastique [I¹]

Plusieurs valeurs d'espacement minimal entre indentations (au vu des dimensions de la zone plastique) sont données dans la littérature :

- la distance entre le centre d'une empreinte résiduelle et le centre de l'empreinte suivante doit être supérieure ou égale à $3D$, avec D la diagonale de l'empreinte. Exprimé différemment, cette distance doit donc être au minimum égale à $21h_c$ [I²]
- l'espacement doit au minimum être égal à 20 à 30 fois la profondeur maximale (en indentation Berkovich et Vickers) et 7 à 10 fois le rayon de contact maximal (pour les autres géométries d'indenteur) [I³]

Ces relations sont néanmoins empiriques et, dans le cadre de matériaux viscoélastiques, nous ne saurions décrire de « zone plastique ».

Détails expérimentaux

Les conditions des essais d'indentation sont semblables à celles décrites en conclusion du Chapitre 2. Ce protocole mène, sur le FKM, à des profondeurs de contact h_c égales à 5-6 μm . Le rayon de contact matériau-pointe est donc au minimum de 20 μm . Autrement dit, deux indentations espacées de 20 μm se chevaucheront de moitié.

Nous avons donc déterminé une gamme d'espacements à tester qui s'étend sur presque deux décades autour de cette valeur. Les espacements investigués sont donc les suivants : {3, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150 et 200 μm }.

Nous sommes ainsi, *a priori*, assurés que les plus faibles distances devraient mener à des interactions entre les essais successifs et que les plus grandes (150, 200 μm) devraient assurer leur indépendance. Pour chacun de ces pas d'indentation, 15 indents ont été réalisés.

Résultats et discussions

La Figure I.2 donne l'évolution du module d'indentation en fonction du pas entre deux indentations contiguës.

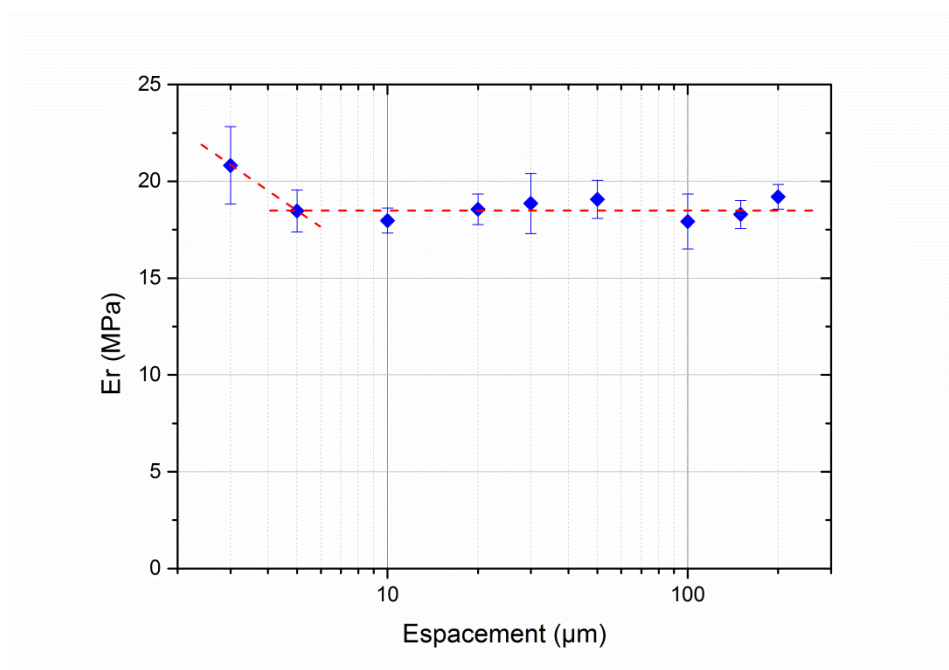


Figure I.2 : Évolution du module réduit en fonction de l'espacement entre deux indentations successives

Ces résultats laissent, *a priori*, penser que le module réduit est indépendant du pas choisi, sauf pour la plus faible valeur de 3 μm. Par conséquent, les recommandations de la littérature semblent être très sévères et non justifiées dans le cas de matériaux viscoélastiques. Plusieurs hypothèses à cela peuvent être formulées. Tout d'abord, l'existence d'une zone plastique dans le contact pointe-matériau élastomère est très incertaine. Ainsi, s'il n'y a pas de plasticité, ni de changement de propriétés, ni d'endommagement, les propriétés sont totalement réversibles (à échelle de temps plus ou moins longue par rapport à la composante visqueuse).

Au vu de nos résultats, nous préconiserions de ne pas utiliser d'espacements trop faibles. Si le pas est trop petit, le chevauchement d'une indentation avec la précédente sera important. La principale complication induite par un tel chevauchement d'empreintes est l'erreur de détection de contact. En effet, si le matériau est très visqueux, l'empreinte résiduelle laissée par l'indenteur à la fin de la décharge est relativement étendue (en profondeur, et radialement). Ainsi, si l'indent d'après est programmé à l'intérieur de cette empreinte résiduelle, la surface à indenter sera décalée vers le bas par rapport à la surface plane de référence et tous les déplacements mesurés par la machine (et les propriétés mécaniques calculées à partir de ceux-ci) seront erronés.

Par ailleurs, si les indentations sont trop proches, les volumes indentés seront similaires dans toute la zone de chevauchement et la sollicitation vue par le matériau deviendrait cyclique (quoique de très faible fréquence : 10^{-3} Hz, puisque le temps entre deux essais est d'environ 10 min).

Nous avons donc supposé, lors de cette pré-étude, que le module en fonction du pas d'indentation est sensible aux dimensions de l'empreinte rémanente plus qu'à une éventuelle « zone plastique ». Nous nous sommes alors intéressés à cette empreinte rémanente (Figure I.3).



Figure I.3 : Schématisation d'une empreinte résiduelle laissée par l'indenteur à la surface du matériau, après complète décharge

Sur ce matériau, et avec la force imposée de 1 mN , la profondeur finale h_{finale} (laissée par la pointe après complète décharge) est de 1800 à 2000 nm . Avec une pointe Berkovich, cela mène donc à un rayon d'empreinte résiduelle de 8 à $9\text{ }\mu\text{m}$. Ainsi, si l'on souhaite avoir des indents réalisés hors de l'empreinte précédente, un pas de minimum $18\text{ }\mu\text{m}$ sera nécessaire.

Cette analyse a motivé les choix de pas utilisés dans les Chapitres 3 et 4 (20 , 50 , 100 ou $200\text{ }\mu\text{m}$ selon les campagnes expérimentales).

Nota I.1 : L'étude applicative sur les courroies (Chapitre 4 Sous-chapitre 4.3) a néanmoins nécessité un pas plus faible (de $5\text{ }\mu\text{m}$ pour rappel) en raison des dimensions des couches interfaciales à étudier.

Pour conclure, nous prendrons soin de préciser que nos analyses et interprétations ne sont valables que dans un cadre très restreint. En effet, l'influence du pas dépendra :

- de la force maximale utilisée relativement à la complaisance du matériau. De ces deux paramètres dépend le volume indenté et, par conséquent, les dimensions de l'empreinte résiduelle.
- des propriétés élastoplastiques du matériau indenté (si celles-ci existent)
- de ses propriétés viscoélastiques, notamment de la vitesse de recouvrement par rapport au temps nécessaire à l'instrument pour passer d'un essai d'indentation au suivant

Références

[I¹] J.-L. Loubet, Courbes d'indentation et effet d'échelle. Quelques cas expérimentaux, Université Claude Bernard - Lyon, 1986.

[I²] L.E. Samuels, T.O. Mulhearn, An experimental investigation of the deformed zone associated with indentation hardness impressions, J. Mech. Phys. Solids. 5 (1957) 125–134

[I³] J.L. Hay, G.M. Pharr, Instrumented Indentation Testing, in: ASM Handb. Vol. 8 Mech. Test. Eval., 10th Editi, 2000: pp. 232–243.

Annexe II : Caractérisation d'une distribution de charges au sein d'un élastomère par nanoindentation instrumentée

Communication dans un congrès international sans actes diffusés

Journées Internationales Francophones de Tribologie 2019, Tours, France

**P. Baral^{1,2}, C. Fradet^{3,4}, F. Lacroix³, E. Le Bourhis⁴,
G. Guillonnet¹, G. Kermouche² et J.-L. Loubet¹**

1. Univ Lyon, Ecole Centrale de Lyon, UMR CNRS 5513 LTDS, F-69134, Ecully, France

2. Univ Lyon, Mines Saint Etienne, CNRS UMR 5307 LGF, Centre SMS, F-42023, Saint Etienne, France

3. Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé, Université de Tours, Université d'Orléans, INSA Centre Val de Loire, Polytech Tours, 7 Avenue Marcel Dassault BP40, 37004 Tours, France

4. Département Physique et Mécanique des Matériaux, Institut Pprime, CNRS-Université de Poitiers, Boulevard Marie et Pierre Curie, Futuroscope, 86962, France

Introduction

La nanoindentation est souvent utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des premières centaines de nanomètres (principalement dureté et module d'élasticité), afin de mieux comprendre le comportement tribologique de deux matériaux en contact. Cette technique peut également permettre de quantifier les hétérogénéités dans le plan de la surface ce qui est d'une grande aide dans la compréhension des mécanismes d'usures (arrachement de particules dures dans un substrat mou, labourage, ...).

Ce travail porte sur une nouvelle utilisation de l'essai de nanoindentation afin de caractériser la distribution de densité surfacique de taille d'agrégats solides dans un élastomère faiblement chargé (Fluoroélastomère FKM). Le principe de la mesure est fondé sur la différence importante de raideur entre les agrégats de noir de carbone et la matrice élastomère (rapport de 100). De ce fait, les particules en contact avec la pointe jouent le rôle d'indenteurs rapportés autour de la pointe et augmentent la raideur de contact mesurée. La surface projetée d'une charge de carbone entrant en contact avec la pointe peut ainsi être mesurée par l'augmentation anormale de raideur (voir Figure II.1.b).

Modèle pyramide-particule

Le modèle d'interaction pyramide-particule repose sur le fait que la raideur de contact varie linéairement avec l'enfoncement dans un matériau homogène. Les amplitudes de raideur « anormales » sont attribuées à l'augmentation de l'aire de contact entre la pointe et la matrice élastomère. De cette façon, l'aire projetée d'un agrégat de noir de carbone peut être calculée par l'équation :

$$\Delta A_c = \frac{\pi}{2 E_c'^*} S \Delta S \quad (\text{II.1})$$

Avec ΔA_c l'aire projetée d'un agrégat, $E_c'^*$ le module d'élasticité réduit de contact, S la raideur de contact avant le saut et ΔS l'amplitude d'un saut de raideur. La Figure II.1.a représente les aires de contact équivalentes pour 9 indents virtuels à différents niveaux d'enfoncements, dans l'élastomère chargé. La Figure II.1.b représente l'évolution de la raideur de contact avec la profondeur d'enfoncement mesurée expérimentalement sur l'élastomère faiblement chargé. Chaque saut de raideur est détecté par un couple de points, ainsi la profondeur de détection S et l'amplitude du saut ΔS sont mesurées.

Finalement, en prenant en compte la probabilité de détecter des particules de petites tailles, la distribution de densité surfacique de tailles d'agrégats est extraite. La Figure II.1.c représente les distributions calculées via le modèle pyramide-particule appliqué à l'analyse d'image de la Figure II.1.a (triangles verts) et aux résultats expérimentaux obtenus pour 10 indentations à une profondeur de 2 μm (rond jaunes). Ces résultats sont comparés à une mesure réalisée par analyse d'image de l'observation d'une lame mince à l'aide d'un microscope électronique à transmission (M.E.T.) (Figure II.1.a).

Un excellent accord est trouvé entre les 3 procédures, ce qui valide les hypothèses du modèle, de manière numérique et expérimentale.

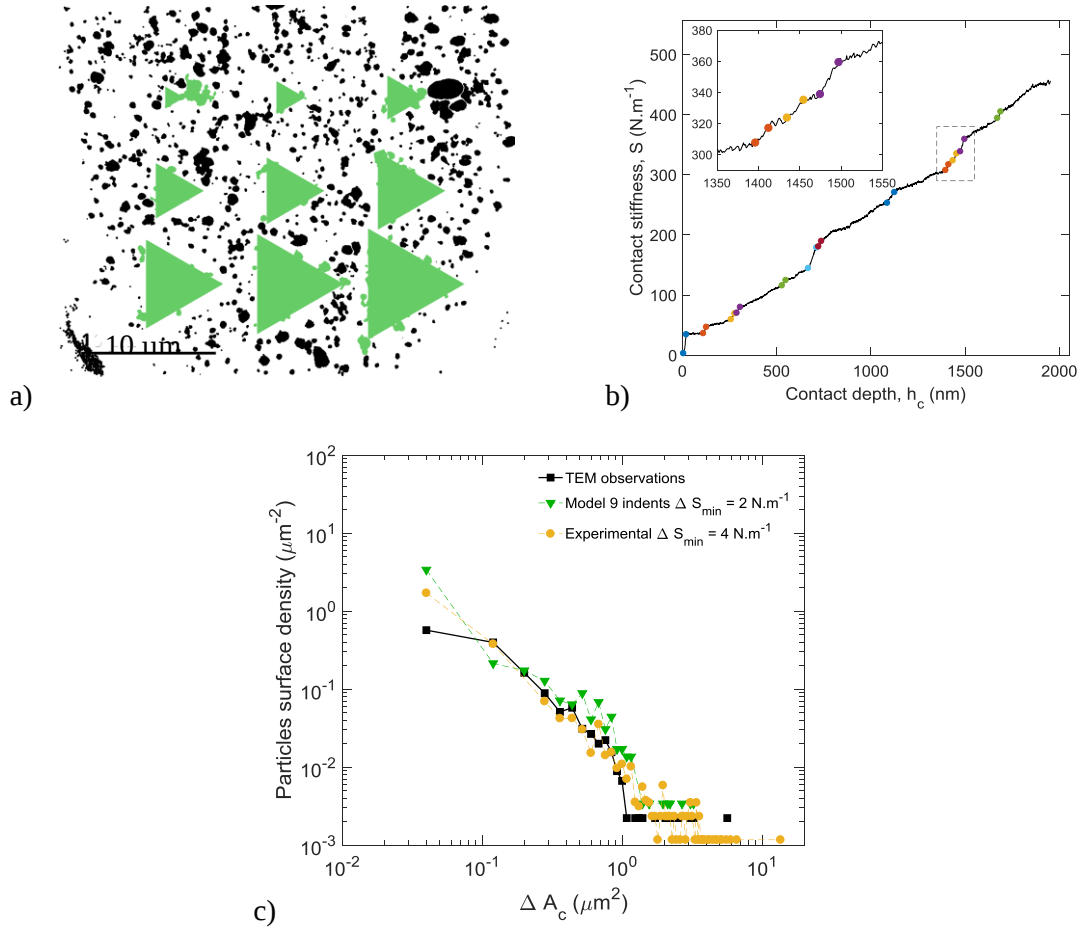


Figure II.1: Modèle pyramide-particule appliqué à la caractérisation d'une distribution de densité surfacique d'agrégats de noir de carbone dans une matrice élastomérique. a) Traitement d'images d'une observation M.E.T. permettant d'isoler les agrégats de noir de carbone de la matrice élastomère et exemple du modèle pyramide-particule. Les aires projetées de contact sont schématisées par des triangles verts, les agrégats en contact avec celles-ci sont indiqués en vert également. Ils correspondent à une augmentation de l'aire de contact entre l'indenteur et la matrice. b) Évolution de la raideur de contact avec la pénétration lors d'un essai d'indentation. Chaque saut de raideur correspond à l'entrée d'un agrégat en contact. c) Distribution de la densité surfacique des agrégats en fonction de leur aire projetée ΔA_c .

Conclusion

Une nouvelle méthode de caractérisation des distributions de tailles de particules raides dans une matrice souple, par nanoindentation, est présentée. Celle-ci repose sur des hypothèses simples, vérifiées par des approches numérique et expérimentale. L'excellent accord trouvé entre les observations d'une lame MET et le modèle pyramide-particule est très encourageant. Cette nouvelle méthode requiert beaucoup moins de préparation et pourrait, à terme, remplacer la caractérisation par microscopie et traitement d'images.

Annexe III : Topographie d'une empreinte d'indentation sphérique macroscopique

Quelques essais de topographie de l'empreinte résiduelle ont été menés en marge des essais d'indentation conduits dans ces travaux de thèse. Pour ce faire, une machine de microscopie confocale interférentielle a été utilisée. Il s'agit du Talysurf CCI de l'Institut Pprime de l'Université de Poitiers. Ce type d'essai devait nous servir à différentes fins : valider l'hypothèse d'affaissement (sinking-in) autour du contact, observer/quantifier la cinétique du retour de l'empreinte après retrait de la charge et justifier ou non l'utilisation d'un élément plastique lors des modélisations futures (*i.e.* différencier la plasticité de la viscosité long terme pour la gamme temporelle de nos essais)

Le protocole expérimental était le suivant :

- macroindentation Brinell, $R = 1,25 \text{ mm}$, force de 1 kg appliquée pendant 30 secondes
- retrait de la charge et mesure des dimensions de l'empreinte par microscopie après différents temps : de 7 minutes à 4 jours

Les résultats ont effectivement permis de valider l'hypothèse de l'affaissement de la périphérie de l'empreinte pour les conditions d'essai considérées (Figure III.1). La Figure III.2 tend également à montrer que la recouvrance de l'empreinte se fait très lentement (47% en 4 jours) et que sur la gamme temporelle que nous utiliserons en nanoindentation, l'adjonction d'un patin aux modèles rhéologiques pourrait être pertinente. Attention néanmoins à un potentiel effet d'échelle entre ces observations et analyses macroscopiques et le comportement du matériau aux échelles inférieures (micro- et nano-).

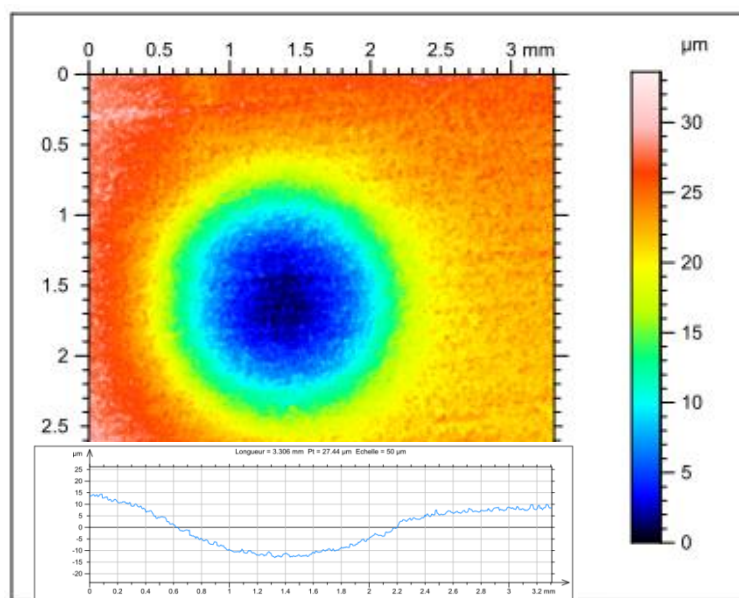


Figure III.1 : Topographie de la surface par microscopie interférométrique 13 minutes après indentation

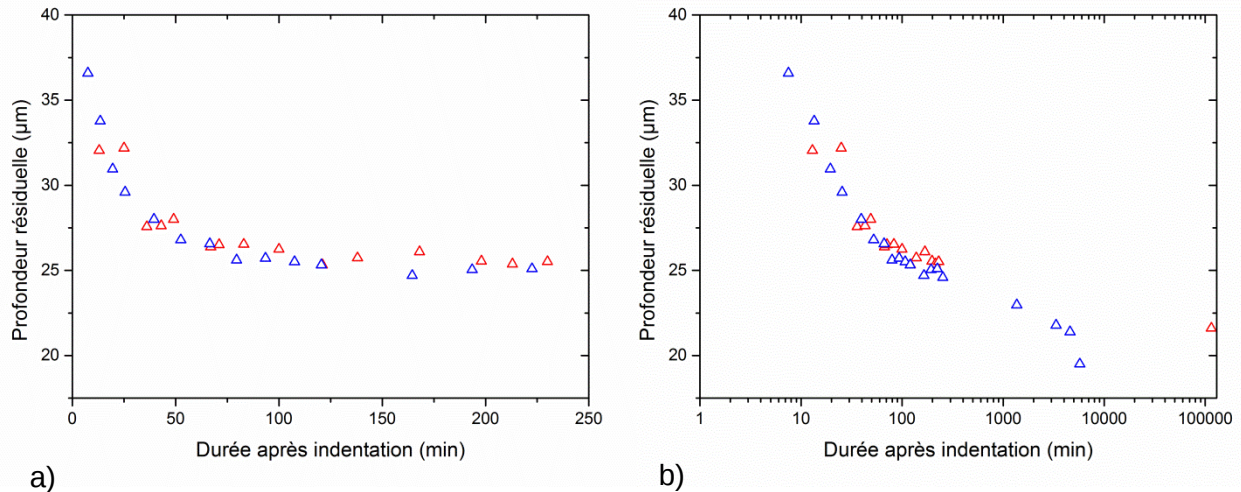


Figure III.2 : Évolution de la profondeur de l’empreinte résiduelle en fonction du temps écoulé après l’indentation, a) lors des trois premières heures et b) avec l’ensemble des mesures

Les quelques essais réalisés avec cette technique ont également montré quelques limites. Il semblerait que les mesures, notamment du retour du rayon de l’empreinte, soient imprécises. En effet, le retour de la profondeur de l’empreinte est, lui, bien observable et quantifiable, ce qui ne semble pas être le cas pour le rayon. En indentation sphérique, c’est pourtant bien cette mesure du rayon qui permet de remonter à la déformation représentative $\varepsilon_r = a/R$. Il nous a donc été proposé de tester un de nos caoutchoucs sur l’instrument développé par l’équipe de Christian Gauthier à l’Institut Charles Sadron de l’Université de Strasbourg (**ANNEXE IV**). Leur machine possède l’avantage de travailler à l’échelle micrométrique, d’être automatisée et de permettre des mesures plus précises des dimensions de l’empreinte.

Annexe IV : Fluage/recouvrance d'élastomères indentés

Communication dans un congrès international sans actes diffusés

Journées Internationales Francophones de Tribologie 2019, Tours, France

J. Pepin¹, A. Rubin¹, C. Gauthier¹, C. Fradet², F. Lacroix² et E. Le Bourhis³

1. Institut Charles Sadron (ICS), UPR22/CNRS, 23 rue du Loess, BP84047, F-67034 Strasbourg, France

2. Laboratoire de Mécanique Gabriel Lamé, Université de Tours, 7 avenue Marcel Dassault BP40, 37004 Tours, France

3. Institut P', UPR 3346, CNRS - Université de Poitiers, Bd M&P Curie, 86073 Poitiers France

Introduction

A l'échelle macroscopique, un élastomère présente une réponse mécanique complexe : non linéaire aux grandes déformations, dépendante de la vitesse de sollicitation et de l'environnement thermique et chimique. Il possède aussi une capacité à amortir et à dissiper de l'énergie. Dans le cas de pièces industrielles obtenues par moulage de différents mélanges élastomères, des mesures mécaniques locales peuvent s'avérer primordiales pour décrire un comportement global complexe. La nanoindentation reste cependant peu appliquée à l'étude des gommés élastomères et encore moins aux mélanges formulés et chargés. De plus, les élastomères chargés ne présentent pas de réelle plasticité et sont dans la majorité des cas de couleur sombre, ne permettant pas l'observation après essai d'une empreinte résiduelle. Malgré ces contraintes expérimentales, un essai d'indentation pour les élastomères [IV^{1,2}] est développé. Nous avons travaillé sur le protocole de chargement et présentons ici les premières analyses de fluage/recouvrance d'indentation à faibles déformations.

Détails expérimentaux

Nous avons travaillé sur deux élastomères opaques et sombres : un fluoroélastomère (FKM) utilisé dans le domaine de l'aéronautique renforcé par du noir de carbone et de la silice et un caoutchouc naturel quant à lui chargé uniquement avec du noir de carbone (NR). Les essais d'indentation ont été réalisés avec une pointe sphérique en verre de rayon 13,13 mm permettant l'observation directe du contact à travers la pointe [IV³]. Les échantillons ont été recouverts d'une fine couche d'or pour améliorer le contraste. Pour les 2 échantillons, la pression moyenne de contact

initiale présentée, de l'ordre de 370 kPa, a été obtenue pour une force normale de l'ordre de 1N (FKM 1,3 N, NR 1,0 N).

Fluage

La Figure IV.1 montre l'évolution du rayon de contact pour un temps de fluage de 1000 s ainsi que deux images associées, du début et fin de fluage. Dans les deux cas, nous observons une phase de fluage. A l'issue de cette étape la déformation moyenne est estimée à 1,6%.

Recouvrance

Ces essais ont été suivis de la détermination de la recouvrance. La Figure IV.2 montre l'évolution du profil de l'empreinte résiduelle pour des temps de recouvrance allant jusqu'à 8200 s. Dans les conditions proposées, nous observons une recouvrance complète pour les deux matériaux. Par ailleurs, deux cinétiques semblent se dégager, phénomène plus net dans le FKM, et feront l'objet d'analyses complémentaires.

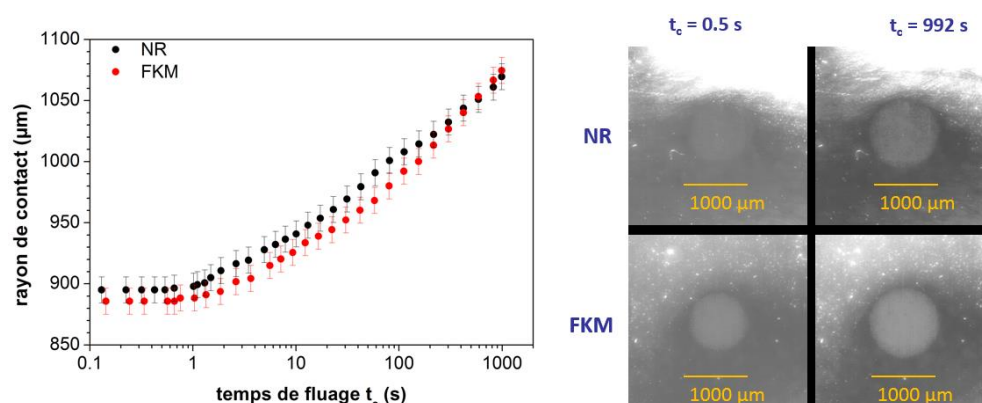


Figure IV.1 : Fluage des élastomères FKM et NR

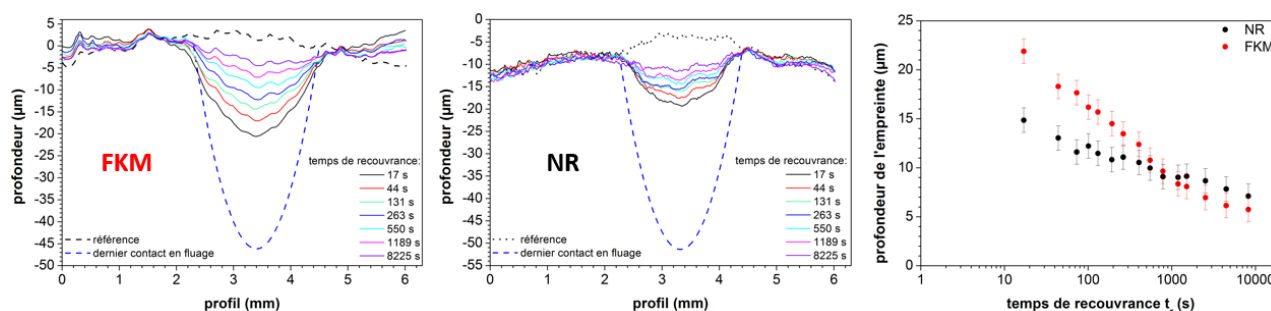


Figure IV.2 : Profil d'empreintes des élastomères FKM et NR indentés et recouvrances associées

Conclusion

Les essais de fluage/recouvrance sous contact sphérique mettent en évidence les évolutions temporelles du contact. De fait, ces effets viennent compliquer la mise en place d'un protocole d'indentation sur de tels matériaux. La dynamique de recouvrance est plus rapide pour le FKM où deux phases sont détectées et méritent des travaux complémentaires.

Références

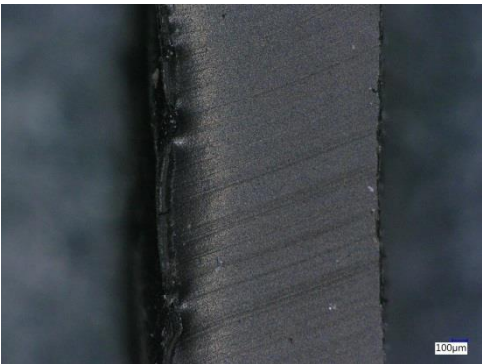
- [IV¹] C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, E. Dion, S. Méo, E. Le Bourhis (2017) « *Some cautions when applying nanoindentation tests on a fluoroelastomer: experimental researches and application* », Constitutive Models for Rubber X, CRC Press, 28, pp. 1-6.
- [IV²] C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, E. Dion, S. Méo, E. Le Bourhis (2017) « *Nanoindentation contribution for the study of mechanical properties of an EPDM rubber* », Matériaux et Techniques, 105, pp. 109.
- [IV³] A. Rubin, D. Favier, P. Danieau, M. Giraudel, J-P. Chambard, C. Gauthier (2016) « *Direct observation of contact on non transparent viscoelastic polymers surfaces: A new way to study creep and recovery* », Progress in Organic Coatings, 99, pp. 134-139.

Annexe V : Effets morphologiques de vieillissements thermiques supérieurs à 28 jours, sur FKM

Pour rappel, le cahier des charges du matériau impose une résistance de celui-ci à la contrainte thermique de 250°C pendant une durée de 3000 heures. Nous avons ainsi poursuivi les essais de vieillissement au-delà des 28 jours présentés dans le Chapitre 3.

Le tableau ci-dessous montre les états de surfaces obtenus dans ces conditions.

Tableau V : Microscopies optiques de la surface moulée et de la tranche 56, 84 et 140 jours de vieillissement du FKM. Grossissements : x50 sur surface et x100 sur tranche

Durée de vieillissement (j)	Surface moulée	Tranche (bord)
56		
84		
140		

Pour les temps de vieillissement importants, on remarque que la surface moulée est déformée par de nombreuses craquelures, profondes et non orientées. La tranche pâtit, elle aussi, du vieillissement, notamment en son bord (en raison de la dégradation de la surface moulée). On note aussi une rétractation du matériau *via* la diminution de l'épaisseur de la tranche. Par ailleurs, du fait des déformations dues à la contrainte thermique, l'épaisseur de la tranche n'est plus constante, et ce, dès 84 jours.

Nous avons donc décidé de ne pas caractériser mécaniquement le matériau ainsi vieilli puisque la morphologie, à elle seule, pourrait être source de nombreux artefacts de mesure.

Annexe VI : Application d'un modèle visco-élasto-plastique pour déterminer l'influence du vieillissement thermique sur les paramètres élastique, plastique et visqueux du FKM

Introduction

Comme le met en lumière le Tableau 4 (Chapitre 1 Partie IV), la modélisation est couramment couplée aux expérimentations, dans le domaine de l'indentation des élastomères.

Pour ces travaux de thèse, il a été décidé d'utiliser un modèle rhéologique [VI¹] visco-élasto-plastique afin de pouvoir quantifier la viscosité du caoutchouc obtenue en indentation. Pour rappel, il n'est pas possible, de manière expérimentale, d'isoler les effets visqueux. On peut, en effet, limiter la viscosité mais le module E' calculé ne saurait être purement élastique dans le cas de matériaux viscoélastiques.

Dans le cadre de modélisations préliminaires, nous avons choisi d'utiliser un modèle préexistant dans la littérature (Figure VI.1).

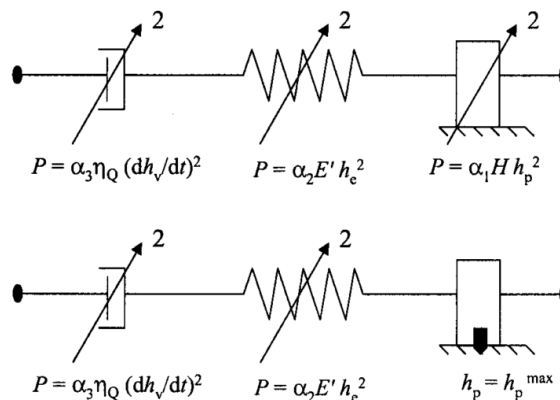


Figure VI.1 : Modèle visco-élasto-plastique quadratique, a) à la charge et b) à la décharge [VI¹]

Nota VI.1 : Les divers éléments rhéologiques utilisés ici sont non-linéaires (dans le cas présent Oyen et Cook [VI¹], ont privilégié une dépendance quadratique de la force à la profondeur d'indentation (resp. à la vitesse de déformation) pour l'élasticité (resp. la viscosité)). Cette approche, non conventionnelle dans le cas d'assemblages rhéologiques, est une façon pragmatique d'introduire de la non-linéarité dans un modèle et ainsi de le rendre plus « apte » à rendre compte des courbes d'indentation en charge et décharge.

Nota VI.2 : Bien que les élastomères soient supposés non plastiques, la cinétique de recouvrance de l'empreinte résiduelle (ANNEXES II et III) peut permettre, en approche phénoménologique, l'utilisation d'un patin plastique dans le modèle. Celui-ci pourrait donc être vu comme une viscosité à grand temps caractéristique.

Mise en forme des équations

Les relations force-déplacement des trois éléments sont les suivantes :

$$P_v = (\alpha_3 \eta_Q) \left(\frac{dh_v}{dt} \right)^2 \quad (\text{VI.1})$$

$$P_e = \alpha_2 E' h_e^2 \quad (\text{VI.2})$$

$$P_p = \alpha_1 H h_p^2 \quad (\text{VI.3})$$

avec P_i les forces en N, h_i les déplacements en m (les indices v, e et p correspondent respectivement aux composantes visqueuse, élastique et plastique), $\alpha_3 \eta_Q$ le coefficient de viscosité quadratique en Pa.s^2 (α_3 étant un terme géométrique), α_2 et α_1 deux facteurs géométriques respectivement égaux à $\alpha_2 = \pi/(2 \cot(\psi))$ et $\alpha_1 = \pi \tan^2(\psi)$ avec ψ le demi-angle inclus de l'indenteur et E' et H , le module élastique et la dureté d'indentation en Pa.

Nota VI.3 : L'Équation VI.3 n'est valable qu'à la charge puisqu'à la décharge, on a $h_p = h_p^{\max}$, avec $h_p^{\max}$ le déplacement plastique maximal, atteint à la fin de la phase de chargement.

Pour un assemblage en série, notons que :

$$P_v = P_e = P_p = P \quad (\text{VI.4})$$

et

$$h = h_v + h_e + h_p \quad (\text{VI.5})$$

L'équation différentielle constitutive de ce modèle est alors la suivante :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dh_v}{dt} + \frac{dh_e}{dt} + \frac{dh_p}{dt} \quad (\text{VI.6})$$

Si l'on injecte les expressions VI.1, 2 et 3 dans l'Équation VI.6, on obtient à la charge:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{P^{1/2}}{(\alpha_3 \eta_Q)^{1/2}} + \frac{1}{P^{1/2}} \frac{dP}{dt} \frac{1}{2(\alpha_2 E')^{1/2}} + \frac{1}{P^{1/2}} \frac{dP}{dt} \frac{1}{2(\alpha_1 H)^{1/2}} \quad (\text{VI.7})$$

$$\text{Ou encore} \begin{cases} P = \alpha_2 E' h_e^2 \\ P = (\alpha_3 \eta_Q) \left(\frac{dh_v}{dt} \right)^2 \\ P = \alpha_1 H h_p^2 \text{ (à la charge)} \\ h_p = h_p^{max} \text{ (à la décharge et au fluage)} \end{cases} \quad (\text{VI.8})$$

En ajoutant les conditions limites idoines sur h_v et h_p .

Les différents temps utilisés dans l'expression des équations suivantes sont donnés en Figure VI.2.

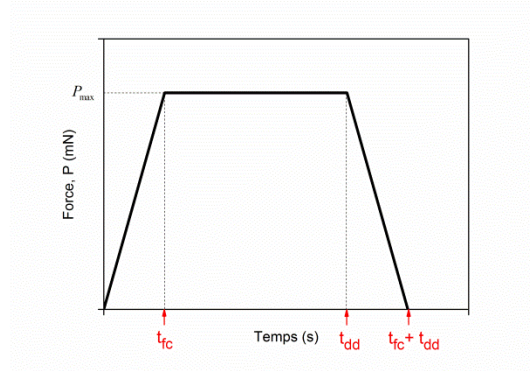


Figure VI.2 : Consigne trapézoïdale force-déplacement. Introduction des différents temps : t_{fc} le temps à la fin de la charge, t_{dd} le temps en début de décharge et $t_{fc} + t_{dd}$ le temps total en fin de décharge (attention ce dernier est valable uniquement dans notre cas, car le temps de décharge est le même que celui de la charge).

À la charge, si l'on intègre chacune des équations précédentes en prenant $h_{v_{charge}}(t = 0) = 0$ et sous une vitesse de charge constante $\dot{P}$ jusqu'à la force maximale P_{max} atteinte au temps t_{fc} (temps à la fin de la phase de chargement), et en posant $P = \dot{P}t$ (avec $dP/dt = \dot{P} = cte$), on obtient pour $0 \leq t \leq t_{fc}$:

$$h_{charge}(t) = \dot{P}^{1/2} t^{1/2} \left(\frac{2t}{3(\alpha_3 \eta_Q)^{1/2}} + \frac{1}{(\alpha_2 E')^{1/2}} + \frac{1}{(\alpha_1 H)^{1/2}} \right) \quad (\text{VI.9})$$

.

Pour la partie fluage, i.e. $t_{fc} \leq t \leq t_{dd}$ (avec t_{dd} le temps au début de la décharge (aussi égal au temps à la fin de la phase de fluage) et t_{fc} le temps à la fin de la charge (aussi égal au temps du début de la phase de fluage), en considérant que l'élément plastique est « bloqué » (Figure VI.1b) de sorte à obtenir $h_p = h_p^{max} = h_p(t_{fc})$ (donc $dh_p/dt = 0$), en y ajoutant la condition $h_{v_{fluage}}(t = t_{fc}) = h_{v_{charge}}(t = t_{fc})$, on a :

$$h_{fluage}(t) = \dot{P}^{1/2} t_{fc}^{1/2} \left(\frac{t - \frac{t_{fc}}{3}}{(\alpha_3 \eta_Q)^{1/2}} + \frac{1}{(\alpha_2 E')^{1/2}} + \frac{1}{(\alpha_1 H)^{1/2}} \right) \quad (VI.10)$$

Le déchargement (linéaire comme le chargement) peut être défini par son premier point (*force* = P_{max} ; *temps* = t_{dd}) et son dernier point (*force* = 0 ; *temps* = $t_{fc} + t_{dd}$), i.e. le temps de fin de charge et la durée du déchargement).

Ainsi, pour un déchargement linéaire $dP/dt = -\dot{P} = -cte$, entre $t_{dd} \leq t \leq (t_{fc} + t_{dd})$, on a :

$$P(t) = -\dot{P}t + \dot{P}(t_{fc} + t_{dd}) \quad (VI.11)$$

Toujours sous l'hypothèse d'un élément plastique « bloqué » (Figure VI.1b) de sorte à obtenir $h_p = h_p^{max} = h_p(t_{fc})$ (donc $dh_p/dt = 0$), en y ajoutant la condition $h_{v\text{décharge}}(t = t_{dd}) = h_{v\text{fluage}}(t = t_{dd})$, on obtient :

$$\begin{aligned} h_{décharge}(t) &= h_{fluage}(t = t_{dd}) \\ &+ \frac{\dot{P}^{1/2}}{(\alpha_2 E')^{1/2}} \left[(-t + t_{fc} + t_{dd})^{1/2} - t_{fc}^{1/2} \right] \\ &+ \frac{\dot{P}^{1/2}}{(\alpha_3 \eta_Q)^{1/2}} \left[-\frac{2}{3} [-(-t + t_{fc} + t_{dd})^{3/2} - t_{fc}^{3/2}] \right] \end{aligned} \quad (VI.12)$$

Modélisation

Les Équations VI.9 et VI.12 ont été intégrées dans un programme Matlab dont la fonction est de trouver les différents paramètres $\alpha_3 \eta_Q$, E' et H par minimisation des moindres carrés entre le modèle et une courbe expérimentale.

Les expressions des deux termes en gras dans l'Équation VI.9 (respectivement représentatifs de la composante élastique et pseudo-plastique (dans le cas de la charge) du matériau) ont une forme strictement similaire. Dans un tel cas de figure, le processus d'identification ne pourra donc pas distinguer la plasticité de l'élasticité. La charge permettrait donc une identification globale de ces deux termes. Pour réaliser leur séparation, seule la courbe de décharge est utilisable puisqu'au cours de celle-ci la plasticité est bloquée à la valeur, h_p^{max} , qu'elle a atteint à la fin de la phase de chargement (Figure VI.1).

L'extraction des paramètres a donc ainsi été réalisée :

- $\alpha_3 \eta_Q$ et E' sont identifiés à partir de l'ajustement de l'Équation VI.12 sur la courbe de décharge expérimentale (h_p^{max} étant expérimentalement connu)
- ces valeurs sont réinjectées dans l'Équation VI.9 afin de calculer la valeur de H , en ajustant le modèle à une courbe de charge expérimentale

La qualité d'ajustement typique que nous obtenons est donnée en Figures VI.3 et VI.4.

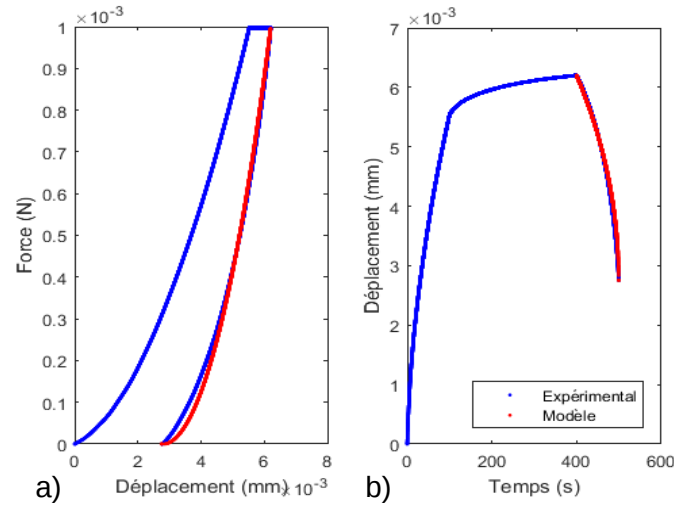


Figure VI.3 : Ajustement modèle-expérimentation à la décharge, a) graphe force-déplacement et b) graphe déplacement-temps. Ajustement du modèle en cherchant $\alpha_3 \eta_Q$ et E' .

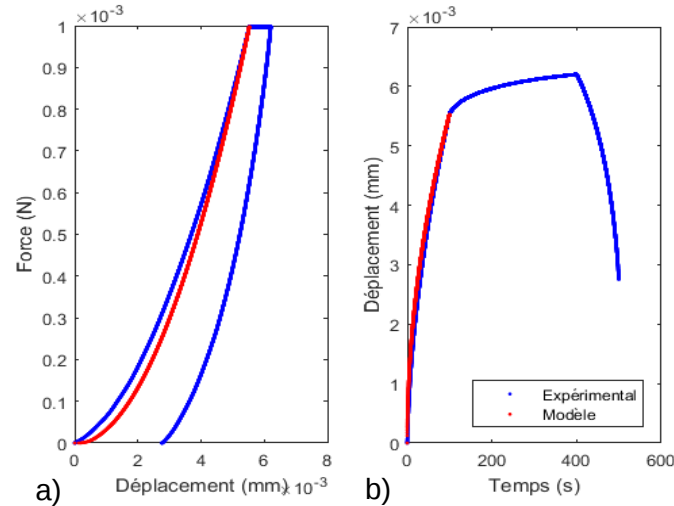


Figure VI.4 : Ajustement modèle-expérimentation à la charge, a) graphe force-déplacement et b) graphe déplacement-temps. Ajustement du modèle en cherchant H , connaissant les valeurs de $\alpha_3 \eta_Q$ et de E' .

Le modèle et l'extraction des paramètres élastique, plastique et visqueux ont été appliqués à une hystérésis d'indentation pour chaque temps de vieillissement thermique *i.e.* 0, 1, 2, 4, 7, 14 et 28 jours.

Résultats

Le Tableau VI.1 résume les valeurs des caractéristiques extraites.

Nota VI.4 : Compte tenu du fait que nous ne connaissons pas la signification physique de la viscosité quadratique $\alpha_3 \eta_Q$, nous étudierons globalement la viscoélasticité en observant, comme il est proposé dans [VI¹], le temps caractéristique $\tau = (\alpha_3 \eta_Q / \alpha_2 E')^{1/2}$ en secondes.

Tableau VI.1 : Résumé des caractéristiques élastiques, plastiques et visqueuses obtenues en modélisation visco-élasto-plastique quadratique, sur FKM non vieilli et vieilli

Durée de vieillissement (j)	H en MPa	E' en MPa	$\alpha_3 \eta_Q$ en MPa.s ²	τ en s
0	10,43	17,47	$1,57.10^9$	4388
1	15,45	11,5	8.10^9	12 218
2	9,15	8,45	$1,17.10^{10}$	17 264
4	5,57	9,5	$1,05.10^{10}$	15 399
7	4,4	11,32	$8,8.10^9$	12 914
14	5,45	7,59	$1,21.10^{10}$	18 543
28	1,55	10,6	$9,7.10^9$	14 006

La Figure VI.5 donne une représentation graphique de l'évolution de ces valeurs.

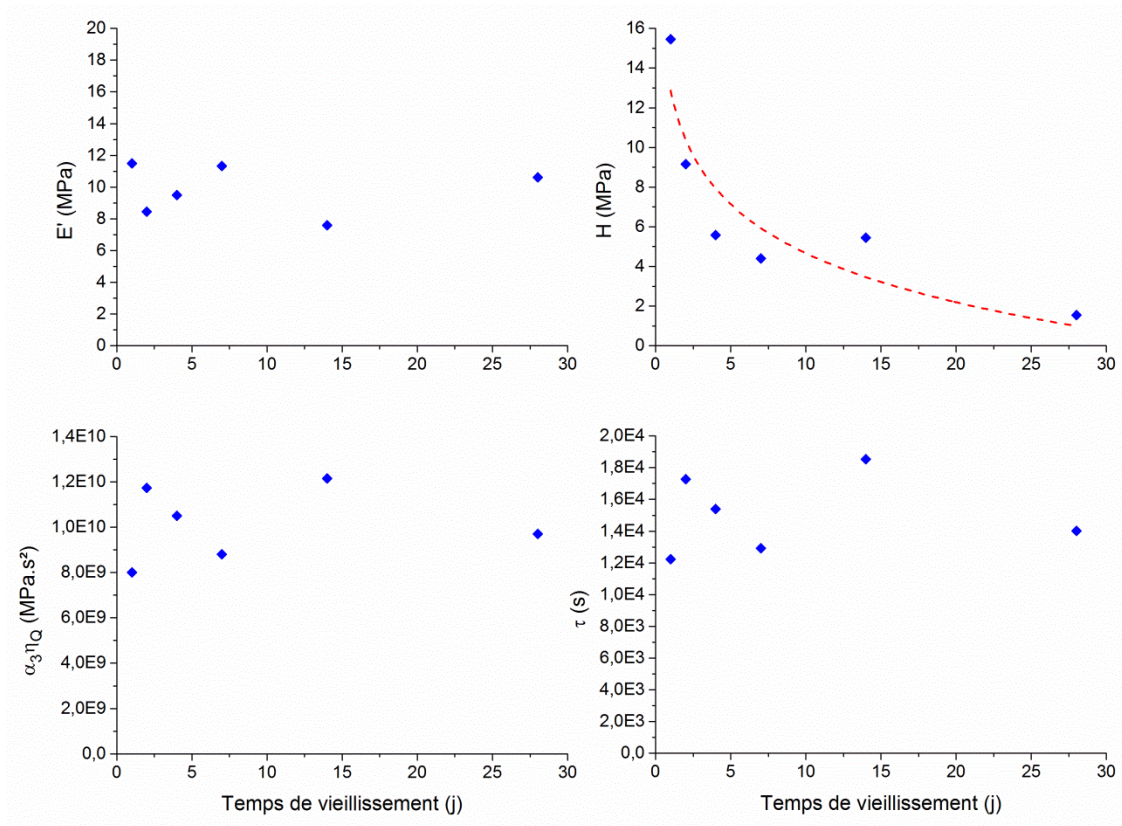


Figure VI.5 : Évolution des paramètres, a) élastique E' , b) plastique H , c) visqueux $\alpha_3\eta_Q$ et d) viscoélastique τ , en fonction du temps de vieillissement sur FKM. Modèle visco-élasto-plastique quadratique.

Le premier paramètre E' ne présente pas d'évolution particulière lorsque le matériau possède un historique de vieillissement thermique (Figure VI.5a). Une comparaison qualitative entre ces valeurs extraites du modèle et celles obtenues suite aux essais expérimentaux (Chapitre 3 Partie V), montre des ordres de grandeurs similaires *i.e.* aux alentours de la dizaine de MPa .

L'observation de la non-évolution après vieillissement thermique s'applique également à la viscosité quadratique et au temps caractéristique (Figure VI.5c et d). Notons, néanmoins, que l'échelle de temps de τ est de l'ordre de l'heure, ou supérieur. L'introduction très pragmatique d'une forme quadratique pour la viscosité ne rend pas simple l'interprétation physique ou quantitative de ces valeurs. Il serait sans doute hasardeux de qualifier la viscosité de « long terme » simplement car les valeurs des temps caractéristiques sont élevées. Notre but était ici de nous livrer à une analyse qualitative, que la quasi-constance de τ rend ici impossible.

En revanche, le paramètre plastique H décrit une évolution logarithmique décroissante (Figure VI.5b). Ainsi si l'on admet que le modèle proposé par les auteurs de [VI¹] reflète le comportement de notre matériau (au moins d'un point de vue phénoménologique), c'est sur ce paramètre que le vieillissement a une influence. Néanmoins, l'analyse du point de vue du comportement n'est pas aisée, en effet car si à la décharge, le composant rhéologique représentant la plasticité se comporte comme tel (h_p reste constant), ceci n'est pas vrai à la charge puisque lors de cette dernière, sa définition est homogène à celle d'une élasticité. Ainsi, il nous semble plus logique d'analyser la décroissance de H

comme une modification du caractère visqueux « long terme » du matériau, l’empreinte résiduelle (classiquement affectée au comportement plastique dans le cas des métaux) étant quasiment réversible pour nos matériaux si son temps d’observation est étendu à des valeurs très supérieures à $t_{fc} + t_{ad}$.

Ainsi, l’application du modèle simple d’Oyen et Cook [VI¹], semble indiquer que le vieillissement a un impact sur le caractère visqueux « long terme » du matériau. Néanmoins quelques points sont à consolider dans le processus d’identification, en particulier lors de l’identification sur la phase de décharge de E' et $\alpha_3 \eta_Q$, car l’unicité de ce couple identifié n’est pas assurée. Il serait donc prématuré de conclure à une non-influence du vieillissement sur ces deux grandeurs qui représentent le caractère élastique et visqueux (autre que long terme) du matériau.

Référence

[VI¹] M.L. Oyen, R.F. Cook, Load–displacement behavior during sharp indentation of viscous–elastic–plastic materials, J. Mater. Res. 18 (2003) 139–150

Annexe VII : Publications et communications liées au travail de thèse

Revues Internationales à comités de lecture (ACL)

P. Baral, C. Fradet, F. Lacroix, E. Le Bourhis, G. Guillonnet, G. Kermouche, J.-M. Bergheau, et J.-L. Loubet. « Extrinsic Measurement of Carbon Black Aggregate Distribution within a Fluoroelastomer Matrix from Nanoindentation Experiments ». ACS Applied Materials & Interfaces 12, 5 (2020)

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Instrumented indentation of an elastomeric material, protocole and application to vulcanization gradients ». Polymer Testing 81, (2020)

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Extraction des propriétés mécaniques locales d'un élastomère par nanoindentation : développement des protocoles et application ». Matériaux & Techniques 105, 109 (2017)

C. Valantin, F. Lacroix, E. Dion, C. Fradet, F. Eradi et E. Le Bourhis. « Apport de la nanoindentation à l'étude des propriétés mécaniques d'une interface textile/caoutchouc ». Matériaux & Techniques 103, 608 (2015)

Communications dans des congrès internationaux à comité de lecture et actes publiés (ACTI)

F. Lacroix, C. Fradet, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Fatigue Behavior Evaluation Using Instrumented Indentation ». Constitutive Models for Rubbers XI (2019), Nantes, France

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Identification and control of some factors affecting indentation (IIT) measurements on elastomers ». EuroMat 2017, Thessalonique, Grèce

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Some cautions when applying nanoindentation tests on a fluoroelastomer: Experimental researches and application ». Constitutive Models for Rubbers X (2017), Munich, Allemagne

Communications dans des congrès internationaux avec actes à diffusion restreinte (ACTI-bis)

F. Lacroix, C. Fradet, G. Berton, S. Méo, G. Le Quilliec et E. Le Bourhis. « Influence of vulcanisation and aging on local properties of synthetic rubber ». Symposium on Fine-Scale Mechanical Characterisation and Behavior CAMTEC IV 2018, Cambridge, Royaume-Uni

Communications dans des congrès sans actes diffusés – internationaux (COM)

P. Baral, C. Fradet, F. Lacroix, E. Le Bourhis, G. Guillonnet, G. Kermouche et J.-L. Loubet. « Characterization of particle distribution in a carbon black filled elastomer via nanoindentation ». Nanomechanical Testing in Materials Research and Development VII 2019. Malaga, Espagne

E. Le Bourhis, R. Baltazat, F. Lacroix, S. Méo, M.-P. Deffarges, M. Venin et C. Fradet. « Evolution of mechanical properties of an elastomeric material after thermal ageing using instrumented indentation ». Euromat 2019, Stockholm, Suède

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Instrumented indentation of an elastomeric material, protocole and application to vulcanization gradient ». Euromat 2019, Stockholm, Suède

C. Fradet, F. Lacroix, C. Valantin, F. Eradi, E. Dion et E. Le Bourhis. « Nanoindentation contribution for the study of mechanical properties of elastomers ». Elastomers 2015, Tours, France

Communications dans des congrès sans actes diffusés – nationaux (COM)

R. Baltazat, F. Lacroix, S. Méo, M.-P. Deffarges, M. Venin, C. Fradet, E. Le Bourhis. « Etude et compréhension de l'évolution des propriétés mécaniques d'un élastomère après vieillissement thermique ». Journée de la SF2M Ouest 2019, Rennes, France

P. Baral, C. Fradet, F. Lacroix, E. Le Bourhis, G. Guillonnet, G. Kermouche et J.-L. Loubet. « Caractérisation d'une distribution de charges au sein d'un élastomère par nanoindentation instrumentée ». Journées Internationales Francophones de Tribologie 2019, Tours, France

J. Pepin, A. Rubin, C. Gauthier, C. Fradet, F. Lacroix et E. Le Bourhis. « Fluage/Recouvrance d'élastomères indentés ». Journées Internationales Francophones de Tribologie 2019, Tours, France

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Contributions of instrumented indentation (IIT) on elastomers : Practical case : Influence of thermal aging on local properties ». Indentation 2018, Liège, Belgique

F. Lacroix, C. Fradet, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Study of the fatigue of an elastomer by using instrumented indentation », Indentation 2018, Liège, Belgique

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Extraction des propriétés mécaniques locales d'un élastomère : Développement des protocoles et application ». Indentation 2016, Lille, France

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, E. Dion, S. Méo et E. Le Bourhis. « Influence des paramètres expérimentaux sur les mesures de nanoindentation conduites sur un élastomère ». Elastomères 2016 : 4ème Journée Thématique sur la Caractérisation Mécanique des Elastomères, Marseille, France

C. Fradet, F. Lacroix, G. Berton, S. Méo et E. Le Bourhis. « Development and application of the nanoindentation technique on rubber/textile composites ». Journée de la SF2M Ouest 2016, Caen, France

Résumé

L'essai d'indentation instrumentée est une technique de caractérisation locale très largement développée, qui a mis en lumière un potentiel considérable pour sonder le comportement des matériaux. Elle est néanmoins circonscrite aux métaux, aux céramiques voire aux polymères. De ce fait, elle est peu présente dans la littérature relevant de la mécanique des élastomères, notamment en raison de leur hétérogénéité locale et de leur viscoélasticité, qui sont responsables de biais expérimentaux non négligeables.

Pléthore de phénomènes locaux dans les élastomères sont de très bons candidats à l'emploi de cette technique. Cette thèse a donc pour objectif premier de mettre en place un protocole expérimental robuste et d'apporter des éléments de réponse pertinents à des problématiques industrielles concrètes.

Ces travaux s'intéressent spécifiquement à l'influence de la micro-morphologie et de la cinématique de chargement-déchargement sur les essais d'indentation d'un élastomère synthétique. Le protocole ainsi ajusté s'est vu appliqué à des matériaux de l'industrie aéronautique et automobile pour capter les effets locaux d'un vieillissement thermique, d'une fatigue mécanique, de différents taux de vulcanisation et des gradients interfaciaux d'un composite polymères-élastomères.

Mots-clés : Indentation instrumentée, Élastomères, Microstructure, Protocole, Gradients

Résumé en anglais

Instrumented indentation testing (I.I.T.) is a local method of significant potential to probe materials' behaviors. Nevertheless, for now, its use has been limited to metals, ceramics or more recently to polymers. Thus I.I.T. applications to elastomers are rare in the literature, mainly due to their local heterogeneity and viscoelasticity which are responsible for non-negligible experimental bias.

Plethora of local phenomena in elastomers are serious candidates for the application of this technique. The first aim of this thesis was to set up a robust protocol so as to bring relevant responses to practical industrial issues.

These works deal specifically with the influence of the micro-morphology and the loading-unloading kinematics when indenting a synthetic elastomer. The established protocol has then been used on industrial materials, for aeronautic and automotive uses, to reveal the effects of thermal ageing, mechanical fatigue, vulcanization rates and finally interfacial gradients of a polymers-elastomers composite.

Keywords: Instrumented indentation, Elastomers, Microstructure, Protocol, Gradients