HAL open science

Mécanismes de propagation de fissures de fatigue dans les élastomères sous chargements uni- et multiaxiaux

Jean-Benoit Le Cam

To cite this version:

Jean-Benoit Le Cam. Mécanismes de propagation de fissures de fatigue dans les élastomères sous chargements uni- et multiaxiaux. Colloque National MECAMAT, Jan 2017, Aussois, France. hal-01448452

HAL Id: hal-01448452

https://univ-rennes.hal.science/hal-01448452

Submitted on 27 Jan 2017

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Mécanismes de propagation de fissures de fatigue dans les élastomères sous chargements uni- et multiaxiaux

Jean-Benoît Le Cam[a,b]

a. Université de Rennes 1, Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 CNRS/Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, Bât. 10B, 35042 Rennes Cedex, France.
b. Laboratoire Commun de Recherche en Imagerie, mécanique et Elastomères (LC-DRIME), Université de Rennes 1/Cooper Standard/CNRS, Campus de Beaulieu, Bât. 10B, 35042 Rennes Cedex, France.

Mots clés : élastomère; fatigue; fissuration ; chargements uni- et multi-axiaux ; analyse multi-échelle, cristallisation sous tension

Préambule

Dans le paysage de la mécanique des matériaux, les élastomères occupent une place tout à fait originale. Leur comportement ou plus exactement celui du caoutchouc naturel, a été étudié dès le début du 19ème siècle pour ses propriétés thermomécaniques remarquables. Gough en 1805 tout d'abord, puis Joule en 1857, ont en effet établi les premières observations qui auguraient de questions fondamentales sur la complexité d'un comportement thermomécanique alliant effets entropiques et énergétiques. Sensibilisé par ailleurs aux multiples facettes du comportement mécanique du caoutchouc naturel, en particulier par des mesures de variations significatives de volume sous étirement, Joule écrit en 1884 que ce matériau est doté de propriétés physiques extraordinaires. Les études qui suivirent démontrèrent effectivement la grande variété des phénomènes mises en jeu lors de la déformation, variation de volume sous étirement corroborée par Mallock (1889) certes, mais également accommodation au cours des premiers cycles de déformation (Bouasse et Carrière (1903), puis Holt (1931) et enfin Mullins (1948) qui donnera son nom à cet effet), formation de vides au voisinage des particules ou d'inclusions (Schippel, 1920), cristallisation sous tension (anisotropie induite et diminution du volume sous étirement (Feutcher, 1925), signature en diffraction des rayons X (Katz, 1925)), cinétique de cristallisation (Acken *et al.*, 1932; Long *et al.*, 1934; Thibodeau et McPherson, 1934, Thiessen et Wittstadt, 1936).
Dès les années 30 donc, les principales caractéristiques du comportement et des mécanismes de la déformation des élastomères sont connues. Ces nombreux phénomènes intrinsèques, auxquels s'ajoute la capacité d'auto-échauffement et le vieillissement, ne sont bien entendu pas indépendants les uns des autres, ce qui rajoute à la complexité d'analyse du comportement en fatigue de ces matériaux. Avoir en tête ces différents phénomènes est donc un préalable à l'étude de la fatigue des élastomères, c'est la raison pour laquelle il me semblait opportun de les rappeler en préambule.

L'organisation de ce texte est particulière, car chaque résultat ou notion abordée est suivi d'un point biblio regroupant les références principales permettant d'approfondir le sujet. Je commence donc ici par quelques références sur le comportement des élastomères (hors fatigue).

**** Point biblio***

- Elasticité non-linéaire / effet du cas de chargement *: Treloar, 1944*
- Effets d'accommodation *: Bouasse et Carrière, 1903, Mullins, 1969 ; Diani et al., 2009 (Etat de l'art) ; Diaz et al., 2014.*
- Cristallisation sous tension *(en diffraction des RX) : Katz, 1925 ; Huneau, 2011 (Etat de l'art)*
- Réponse thermique sous étirement *: Gough, 1805 ; Joule, 1857 ; Anthony et al., 1942 ; Le Cam et al., 2015 (effets thermomécaniques des différents phénomènes de la défromation)*
- Variation de volume *: Joule, 1884 ; Gent et Lindley, 1959 ; Le Cam, 2010 (Etat de l'art)*
- « Effet Payne » *ou non-linéarité des propriétés dynamiques : Fletcher et Gent, 1953 ; Payne, 1962*
- Dissipation mécanique/bilan d'énergie *associée aux phénomènes de la déformation (fors fatigue) : Samaca Martinez et al., 2013 (viscosité) et 2014 (effet Mullins)*
- Côté lois de comportement :
  - Hyper-élasticité *: Marckmann et Verron, 2006 (comparaison des différents modèles)*
  - Effet Mullins *: Diani et al., 2009 (Etat de l'art)*
  - Anisotropie et déformation rémanente *: Diani et al., 2006 ; Rebouah et Chagnon, 2014*
  - Visco-hyper-élasticité : *Lion, 1996*
  - Thermo-hyper-élasticité : *Chadwick, 1974*
  - thermo-visco-hyper-élasticité : *Dippel et al., 2015*
  - Cavitation : *Ball 1982, Hou et Abeyaratne, 1992 ; Diani, 1999*
  - Cristallisation sous tension : *Flory, 1947*

Les aspects environnement/vieillissement sont traités à l'échelle macroscopique dans les prochains points biblio

1. Introduction

L'étude de la fatigue des élastomères a débuté par les travaux fondateurs de Cadwell *et al.* en 1940. Ces premiers travaux, réalisés à des rapports de « charge »[1] différents avec des éprouvettes non endommagées, ont permis de mettre en évidence le renforcement en fatigue (augmentation du nombre de cycles à rupture) du caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone (F-NR) pour des rapports de charge strictement positifs et ce, même si le chargement maximum appliqué augmente. Cette particularité de la réponse en fatigue distingue les élastomères cristallisables sous tension comme le caoutchouc naturel, des élastomères non-cristallisables sous tension comme le copolymère de styrène et de butadiène (SBR ; Fielding, 1943). Par la suite, Beatty (1964) proposa une géométrie d'éprouvette adaptée à la fatigue, mais pour laquelle les champs mécaniques locaux n'étaient pas accessibles. Les travaux qui suivirent (jusqu'à la fin des années 80) privilégièrent alors une approche en propagation de fissure, cette dernière bénéficiant de développements analytiques (Rivlin et Thomas, 1953) pour analyser les résultats.

Avec l'avènement du numérique et notamment l'utilisation des éléments finis en mécanique des élastomères, il a été possible d'accéder aux champs mécaniques locaux dans les zones de d'amorçage et de propagation de fissure d'éprouvettes testées, initialement exemptes d'endommagement. Les années 90 ont ainsi vu de nombreuses approches visant à prédire la durée de vie à amorçage de fissure macroscopique. Même si les grandeurs d'endommagement qui furent proposées, issues de la mécanique des milieux continus, prédisent de manière satisfaisante la fin de vie en condition de chargement uni-axial, elles ne sont pas transposables en l'état à la fatigue multi-axiale. Ceci s'explique principalement par le fait que ces grandeurs ne tiennent pas compte de la

[1] $\varepsilon_{min}/\varepsilon_{max}$ (valeurs déduites de la sollicitation macroscopique)

physique des phénomènes d'endommagement. Les années 2000 ont donc vu le lancement de plusieurs travaux sur la caractérisation de l'endommagement en fatigue uni- et multi-axiale des élastomères (André, 1999 ; Robisson, 2000 ; Saintier, 2000 ; Mars, 2001 ; Le Cam, 2005). Ces travaux ont posé les bases de l'étude des mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures à l'échelle microscopique destinée à la formulation de grandeurs d'endommagement. A la fin des années 2000, il est communément admis que l'amorçage d'une fissure macroscopique, correspond en réalité à de la propagation à l'échelle microscopique et c'est dans cette vision de l'endommagement que se sont construites les grandeurs d'endommagement basées sur des approches par plans critiques (Saintier, 2000 ; Mars, 2001) ou énergétiques (utilisant par exemple la mécanique des forces configurationnelles (Verron *et al.*, 2006 et 2008)).

Le travail qui est présenté ici vise à faire un point sur les mécanismes de fissuration en fatigue uni- et multi-axiale, aux échelles macro- et microscopiques et pour un caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone. Le caoutchouc naturel fait partie des matériaux élastomères les plus utilisés dans l'industrie et est doté de propriétés particulières, la capacité de cristalliser sous tension pour ne citer qu'elle.

2. Les essais de fatigue type

2.1 Les géométries d'éprouvette et les cas de chargement appliqués

Les éprouvettes classiquement utilisées sont des éprouvettes axisymétriques, de type diabolo. Elles présentent un rayon d'entaille plus ou moins grand (voir Figure 1, à droite). Les forts rayons d'entaille permettent d'appliquer localement des chargements uni-axiaux de type traction - compression, de supporter des chargements de compression modérés et de faciliter la détection de l'amorçage de fissure. Les plus faibles rayons d'entaille sont utilisés quant à eux pour réaliser des essais multiaxiaux combinant traction/compression et torsion, la torsion nécessitant dans ce cas un couple moindre qu'avec les éprouvettes précédentes. Pour finir, l'éprouvette annulaire introduite par Mars (2001) a été soumise à l'ensemble des cas de chargement décrit à la Figure 1 (à gauche). Généralement, les campagnes d'essais s'étendent jusqu'aux chargements hors-phase.

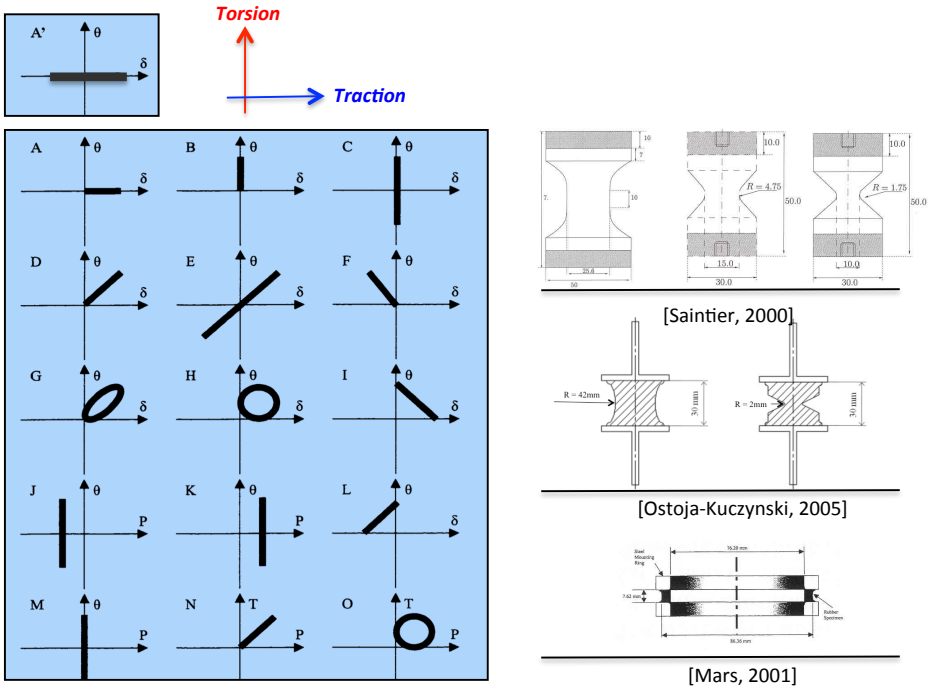


Figure 1. *Cas de chargement et exemples de géométrie d'éprouvette*

La campagne d'essais que nous allons prendre comme exemple traite de la plupart des cas de chargement ci-dessus et a été réalisée par Ostoja-Kuczynski (2005). Les éprouvettes utilisées présentent un rayon d'entaille de 2 et de 42 mm et seront dénommées respectivement AE2 et AE42 dans la suite.
Pour les essais uni-axiaux, des éprouvettes AE42 ont été soumises à de la traction-compression ($R_u = -U_{min}/U_{max} < 0$), de la traction répétée : ($R_u = 0$) et de la traction – traction ($0 < R_u < 1$).
Pour les essais multi-axiaux menés avec l'éprouvette AE2, il s'agissait d'essais de torsion (sans traction) répétée ($R_\theta = 0$) et alternée ($R_\theta = -1$), et de torsion – traction répétée hors phase ($R_\theta = 0$ et $R_u = 0$). Dans ce denier cas, le niveau maximal de traction est obtenu sans torsion et le niveau maximal de torsion est obtenu sans traction. Ce type d'essais impliquant de la torsion ont été utilisés dans la littérature pour valider des approches prédictives par plans critiques ou utilisant les forces configurationnelles (Saintier, 2000 ; Mars, 2001 ; Verron et Andriyana, 2008 ; Harbour *et al.*, 2008).
Tous les signaux sont de forme sinusoïdale. Les fréquences ont été calées de manière à ne pas auto-échauffer de manière significative les éprouvettes, afin de ne pas superposer un endommagement thermique à l'endommagement mécanique.

**** Point biblio (ici des références complémentaires pour une vision plus globale sur les essais de fatigue***

- Sur le type d'éprouvette :
  - Cylindriques : *Cadwell et al., 1940 ; Cantournet, 2000 ; Abraham et al., 2001 et 2005*
  - « pancake » : *Legorju-Jago et Bathias, 2002*
  - Entaillées : *Beatty, 1964 ; Svensson, 1981 ; Xie, 1992 ; Bathias et al. 1998 ; André, 1999 ; Saintier, 2000 ; Robisson, 2000 ; Ostoja-Kuczynski, 2005 ; Le Cam, 2005 ; Le Saux, 2010 ; Poisson, 2012 ; Le Saux, 2010 ; Masquelier, 2014*
  - *Annulaire : Mars, 2001*
  - *Double-cisaillement : Cadwell et al., 1940 ; Xie, 1992*
  - *Lanières et plaques : Roberts et Benzies, 1977*
- Sur le type d'essais :
  - Essais uni-axiaux : *Cadwell et al., 1940 ; Fielding, 1943 ; Beatty, 1964 ; Roberts et Benzies, 1977 ; Lu, 1991 ; Xie, 1992 ; Bathias et al., 1997 et 1998 ; André, 1999 ; Cantournet, 2000 ; Abraham et al., 2001 et 2005 ; Le Saux, 2010 ; Masquelier, 2014*
  - Essais multi-axiaux : *Cadwell et al., 1940 ; Roberts et Benzies, 1977 ; Svensson, 1981 ; Xie, 1992 ; André, 1999 ; Robisson, 2000 ; Saintier, 2000 ; Mars, 2001 ; Ostoja-Kuczynski, 2005 ; Le Cam, 2005 ; Poisson, 2012*

2.2 Les matériaux

Les conditions de sollicitation des élastomères en fatigue sont très variées, on peut citer de manière non-exhaustive la température de fonctionnement, les substances en contact, les rayonnements de nature diverse, les chargements mécaniques complexes et/ou induisant un fort auto-échauffement. Pour répondre à ces différents besoins, de nombreuses formulations d'élastomère ont été mises au point. Pour rester synthétique, retenons que les élastomères industriels sont classiquement chargés de noirs de carbone ou de silice et que, quelle que soit la catégorie de charge, ils appartiennent à deux familles très différentes : les cristallisables sous tension (ECST) et les non-cristallisables sous tension (nECST). La cristallisation sous tension, étudiée par diffraction des rayons X dès 1925 par Katz et à laquelle les remarquables propriétés de certains élastomères sont attribuées, reste, une centaine d'année plus tard, toujours l'objet de nombreuses études et de débats, notamment sur sa cinétique et les effets du vieillissement. Dans la littérature, le caoutchouc naturel chargé de noirs de

carbone (F-NR) représente la plupart des études sur les ECST, le comportement des nECT étant souvent représenté par le SBR. *Dans cette présentation, seul l'endommagement en fatigue du caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone sera abordé.*

**** Point biblio***

La fatigue de matériaux ECST : *Cadwell et al., 1940 ; Fielding, 1943 ; Roberts et Benzies, 1977 ; André, 1999 ; Saintier, 2001 ; Ostoja-Kuczynski, 2005 ; Le Cam, 2005 ; Poisson, 2012, Le Saux, 2010 ; Masquelier, 2014*

La fatigue de matériaux nECST : *Fielding, 1943 ; Roberts et Benzies, 1977 ; Bathias et al. 1997 ; Cantournet, 2000 ; Robisson, 2000 ; Abraham et al., 2001 et 2005 ; Ostoja-Kuczynski, 2005 ; Le Cam, 2005*

Une bibliographie exhaustive sur le sujet (de 1940 à 2005) est accessible à partir de Hal dans Le Cam, 2005

3. Analyse de la fissuration à l'échelle macroscopique

3.1 En fatigue uni-axiale

Les résultats peuvent être synthétisés sous la forme du diagramme de la Figure 2.

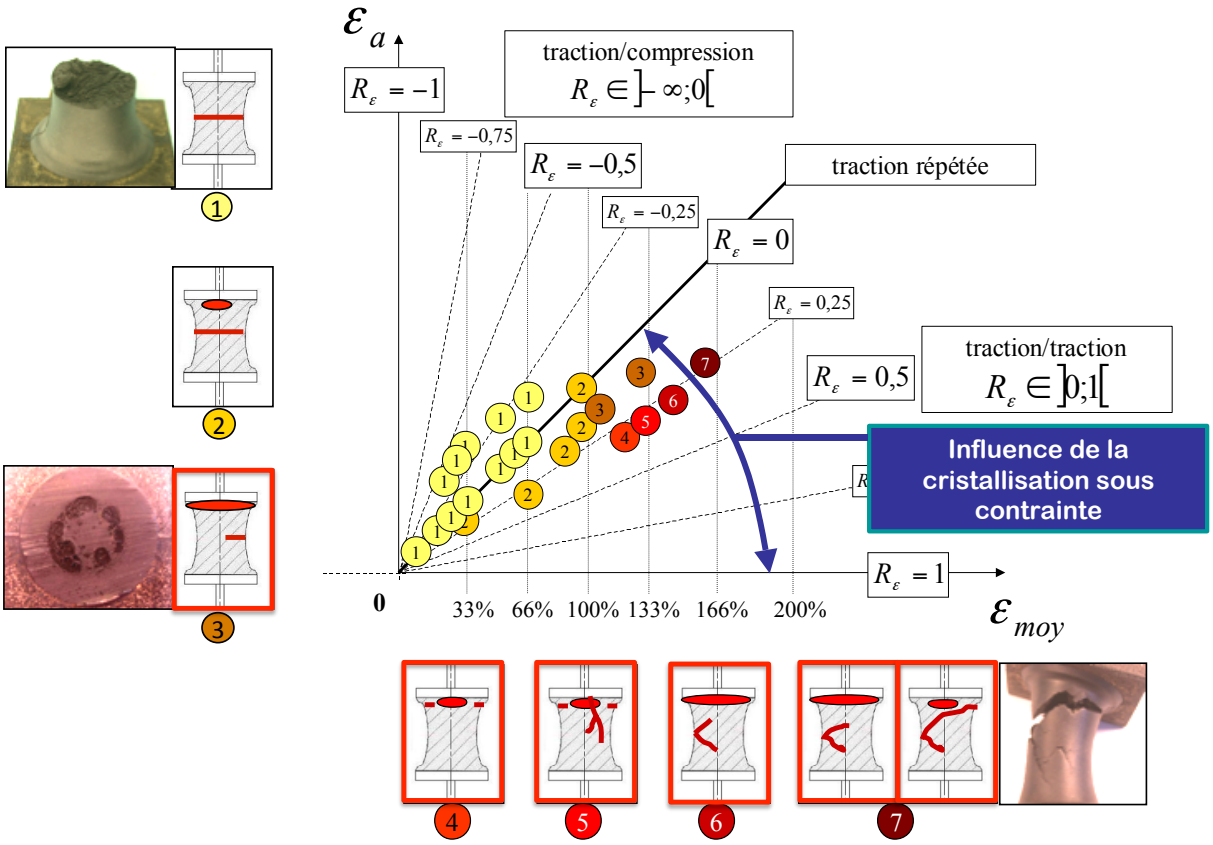


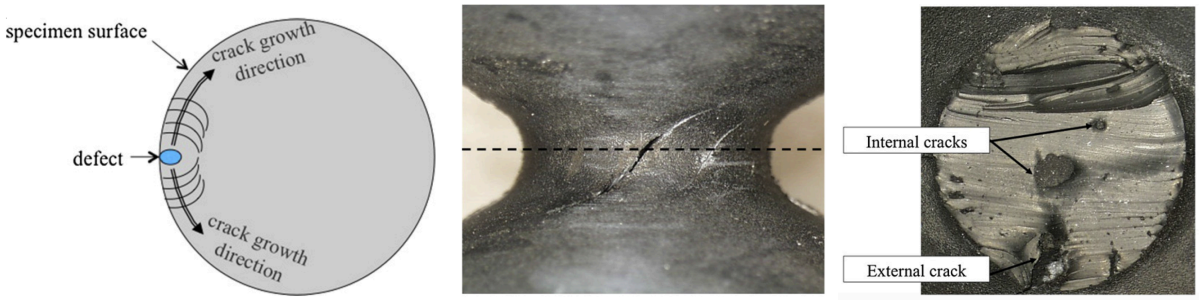
Figure 2. *Cartographie de l'endommagement en fatigue uni-axiale dans un pseudo diagramme de Haigh établi en déformation (Le Cam, 2013)*

Dans ce diagramme, en lieu et place du nombre de cycles à amorçage d'une fissure macroscopique est reporté le cas d'endommagement observé au cours des cycles suivants. Sept cas d'endommagement ont pu être identifiés à l'échelle macroscopique. Ils correspondent soit à un type de fissuration donné soit à une combinaison de plusieurs types.

Un seul cas d'endommagement est obtenu en traction – compression et traction répétée ($R_\varepsilon \in$ [-0,5 ;0]) : la fissure macroscopique s'initie au niveau de la surface, à mi-hauteur de l'éprouvette et se propage dans le plan médian. Ce cas est le plus représenté et discuté dans la littérature (Cadwell et al., 1940, Roberts et Benzies, 1977 ; Cantournet, 2000 ; Saintier, 2000 ; Robisson, 2000). En traction – traction, six nouveaux cas d'endommagement apparaissent en augmentant le niveau de chargement. Ils vont combiner fissuration en tête et branchement de fissures. Les élastomères cristallisables étant les seuls à présenter un si fort renforcement de leur durée de vie en traction - traction, l'évolution des cas d'endommagement est généralement attribuée à la cristallisation sous tension.

3.2 En fatigue multi-axiale

En fatigue multi-axiale également, différents cas d'endommagement sont observés. Les lieux et/ou orientations de fissure vont différer en fonction du cas et du niveau de chargement. Afin de faciliter la mesure de l'angle de fissuration dans la partie centrale des éprouvettes AE2, les essais ne sont pas menés jusqu'à rupture. En torsion répétée, seules des fissures macroscopiques s'initiant en surface sont observées. Comme l'illustre le schéma de la Figure 3(a), elles se propagent parallèlement à la surface dans une seule direction à partir de la zone d'amorçage. L'angle qu'elle forme avec le plan de la section de l'éprouvette évolue avec le chargement, ce qui peut constituer une première validation de grandeurs prédictives, même si la mesure de l'angle s'avère très délicate. En torsion alternée, la fissuration s'opère de part et d'autre du lieu d'amorçage. Dans ce cas, des questions sur la signification d'un angle de fissuration se posent (voir Harbour et al. (2008), Saintier (2000), Mars (2001) et Le Cam (2005)). Plus qu'en uni-axial, de la multi-fissuration est observée pour ces sollicitations multi-axiales. En torsion – traction hors phase, de la fissuration interne se superpose à la fissuration externe, ce qui présente un fort intérêt pour la validation d'approches prédictives de l'amorçage de fissure.



(a) (b) (c)

Figure 3. *(a) Vue schématique de la fissuration en torsion alternée (b) et (c) fissures externes et internes dans le cas de la torsion – traction hors phase.*

3.3 Résumé des cas de fissuration à l'échelle macroscopique

Plusieurs types d'endommagement sont observés à l'échelle macroscopique. Ils peuvent être décrits à partir des 5 cas élémentaires de fissuration présentés à la Figure 4 et se classent en deux catégories, fissuration externe ou interne, selon que l'amorçage s'opère en surface ou dans le volume. En fatigue uniaxiale, le mécanisme de fissuration (a) change dès que le chargement n'est plus relaxant. Apparaissent alors des mécanismes traduisant les effets de la cristallisation sous tension et combinant à la fissuration de type (a) de la fissuration interne (d) et externe avec du branchement (b). En fatigue multi-axiale également fissuration interne (e) peut se combiner avec fissuration externe (c) lorsque le chargement est hors phase. La description de la fissuration à l'échelle macroscopique appelle bien entendu des investigations à l'échelle microscopique afin d'en établir les mécanismes.

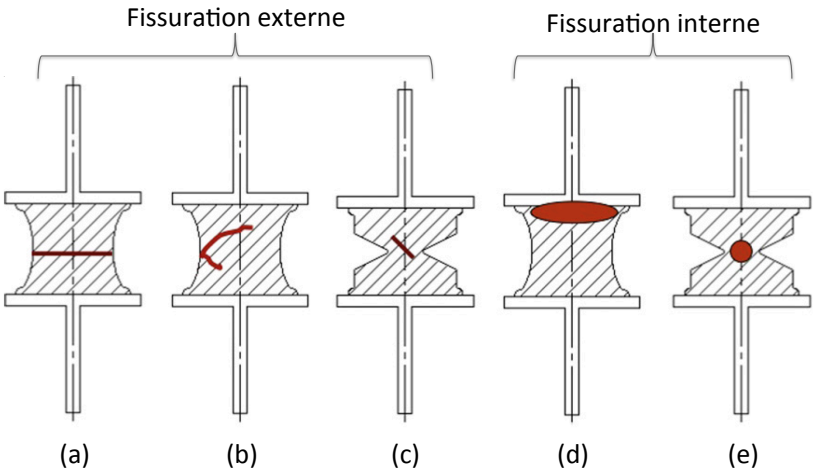


Figure 4. *Cas élémentaires de fissuration*

La description de la fissuration à l'échelle macroscopique se fait généralement à partir d'essais dédiés, différents des essais présentés ci-avant. *Le point biblio qui suit va justement proposer un ensemble de références se focalisant sur les effets de paramètres intrinsèques et extrinsèques à la fissuration, ou plus exactement à la vitesse de fissuration.*

**** Point biblio sur les facteurs influençant la vitesse de fissuration***

Facteurs extrinsèques :

- Le niveau d'énergie de déchirement : *Lindley, 1973*
- Histoire du chargement : *Roland et Sobiesky, 1989; Sun et al., 2000*
- Effet de la forme du signal : *Hardy et al, 1999*
- Effet de la vitesse de déformation : *Young, 1986*
- Effet de la température : *Young, 1986*
- Effet de l'ozone et de l'oxygène : *Young, 1986; Lake et Lindley, 1964*

Facteurs intrinsèques :

- Effet de la longueur moyenne des chaînes : *Lake et Thomas, 1967*
- Effet des charges : *Lake et Lindley, 1964*
- Effet de l'hystérèse mécanique : *Lake et Thomas, 1967*
- Effet de la cristallisation sous tension : *Thomas, 1958 ; Young, 1986*

J'attire l'attention du lecteur sur le fait que la vitesse de fissuration (v_p) est établie en fonction de l'énergie de déchirement (T). Or, l'énergie de déchirement en tant que grandeur intrinsèque à la vitesse fissuration pose question. Elle est déterminée à une échelle macroscopique, c'est-à-dire une échelle qui ne permet pas de capter les évolutions complexes du matériau et de son comportement mécanique en pointe de fissure. Les profondes évolutions que connaît l'état de la matière en pointe de fissure (accommodation, cristallisation, viscosité, gradient thermique,…) affectent à n'en pas douter les processus de fissuration. Les effets des facteurs intrinsèques et extrinsèques sur cette relation V_p=f(T) sont donc à prendre avec précaution.

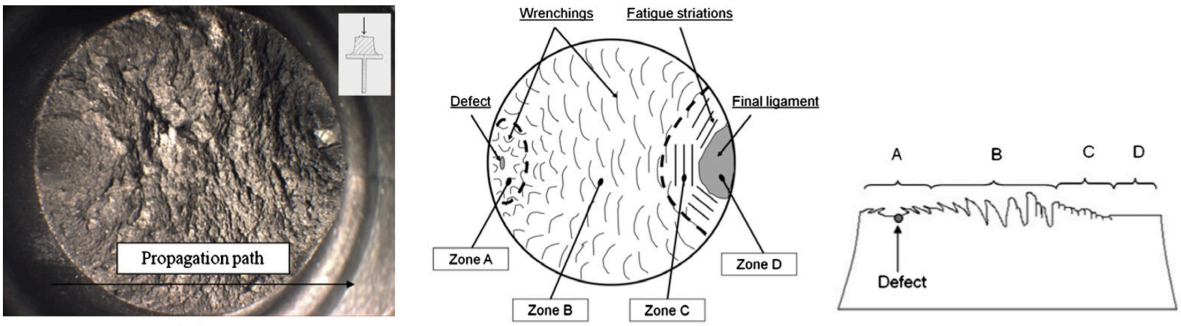
4. Analyse de la fissuration à l'échelle microscopique

Les 5 cas élémentaires de fissuration ont fait l'objet d'analyses à l'échelle microscopique afin de déterminer les éléments morphologiques présents sur les surfaces rompues et caractéristiques de la fissuration.

4.1 Analyse des 5 cas élémentaires de fissuration

Fissure externe se propageant dans la section médiane obtenue en uni-axial

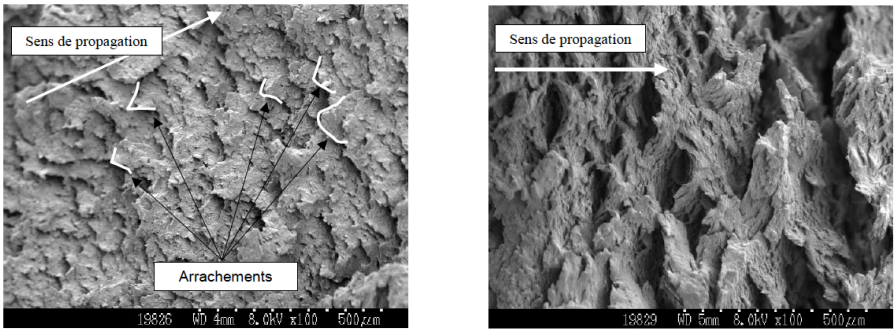
La Figure 5 présente un faciès de rupture caractéristique de ce cas de fissuration. Dans un souci de clarté, des schémas illustrent les « évènements » caractéristiques selon deux vues différentes (de dessus (b) et de profil (c)).



(a) (b) (c)

Figure 5. *Faciès de rupture correspondant au cas élémentaire 1 (le plus classique)*

Sur ce faciès, quatre zones se distinguent. La zone d'amorçage (A) est elliptique et contient un défaut situé à quelques centaines de microns sous la surface. Cette zone correspond en fait à de la propagation à l'échelle microscopique qui donnera lieu à l'amorçage d'une fissure macroscopique. Même si l'objet de la présentation est la fissuration, on comprend que l'analyse à l'échelle microscopique unifie approche en amorçage macroscopique et fissuration à l'échelle microscopique. Prédire l'amorçage de fissure macroscopique reviendrait donc à rechercher les zones ou le niveau d'énergie disponible pour faire croître un défaut est maximisé (Mars, 2001 ; Verron *et al.,* 2006). La zone B (zone de propagation une fois que la fissure a débouché en surface) est peuplée de ce que l'on appellera par la suite des arrachements (Le Cam *et al.*, 2004 ; Beurrot *et al.,* 2010). Cette zone est généralement la plus grande du faciès de rupture. Les arrachements s'organisent le long d'ellipses autour de la zone d'amorçage, signant la propagation de fissure le long d'un front elliptique. L'orientation et la taille de ces arrachements évoluent au cours de la propagation de fissure. Lorsque la propagation de fissure débute, les arrachements sont de petites tailles et leur forme triangulaire voit l'un de ses sommets pointer vers l'amorçage (voir la Figure 6).



(a) (b)

Figure 6. *Arrachements (forme triangulaire dont l'un des sommets est initialement orienté vers le lieu de l'amorçage) (a) Dans la zone B (b) dans la zone C*

Au fur et à mesure de la propagation (le niveau de sollicitation augmentant et la géométrie de la zone non-fissurée évoluant), les arrachements augmentent de taille et s'orientent progressivement dans la direction de chargement. La zone C quant à elle est composée de stries (Le Cam et Toussaint, 2010; Flamm *et al.*, 2011 ; Le Cam *et al.*, 2013), dont la forme et les conditions de formation seront discutées par la suite. Aucun arrachement n'est présent dans les zones où se forment les stries. La zone D correspond au ligament final.
Cette description correspond à des cas de chargement modérés (d'amplitude relativement faible). Lorsque le niveau de chargement augmente, la morphologie et la taille des zones B et C changent. Typiquement, la zone C augmente de taille et peut s'étendre à l'ensemble de la zone B.

Fissure externe branchée obtenue en uni-axial

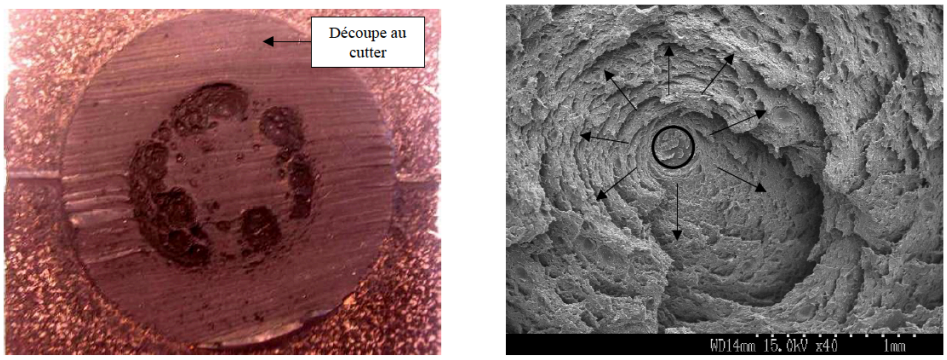
Ce type d'endommagement est obtenu seulement en traction – traction. La fonte des cristallites formées à la charge et qui ne serait pas complète à la décharge (puisque le matériau reste étiré) constitue une piste d'explication plausible au renforcement du matériau et au ralentissement du processus de ruine (Beurrot *et al.,* 2010 ; Saintier *et al.,* 2011). Par ailleurs, les faciès de rupture obtenus après branchement de fissures ne présentent pas de stries (la zone C n'existe pas, mais il n'est pas exclu qu'elle puisse être générée sous d'autres conditions de chargement induisant du branchement).

Fissure externe obtenue en multi-axial (propagation parallèle à la surface)

Tous les cas de chargement multi-axiaux testés induisent au moins ce type de fissure. Elles apparaissent en nombre à la surface des éprouvettes. L'analyse des surfaces rompues met en évidence des arrachements identiques à ceux obtenus en fatigue uni-axiale, information de premier ordre pour l'étude des mécanismes microscopiques.

Fissure interne sous les inserts obtenue en uni-axial

Ces fissures sont observées sous les inserts et dans la masse de l'élastomère. Là également, de la multi-fissuration est observée. Le front de fissure est circulaire avec l'amorce au centre. Les fissures peuvent coalescer. Ce qu'il faut noter, c'est que les zones de propagation sont également peuplées d'arrachements (voir la Figure 7), parfois de stries. Ces fissures apparaissent dans ces zones pour deux raisons ; elles sont soumises à une forte pression hydrostatique et la partie centrale de l'éprouvette est renforcée par les effets de la cristallisation sous tension.



(a) (b)

Figure 7. *Arrachements obtenus lors de la fissuration interne sous les inserts, dans l'élastomère*

Fissure interne au centre obtenue en multi-axial

Induit par un chargement de torsion répétée – traction répétée hors phase, les fissures se propagent en formant également des arrachements.

Pour conclure sur ces analyses à l'échelle microscopique, les surfaces rompues ont tous pour point commun les arrachements, que le chargement global appliqué soit uni- ou multi-axial. Des stries peuvent également être observées.

Investiguer les mécanismes de propagation de fissure revient donc à déterminer comment se forment les arrachements et les stries.

4.2 Mécanismes de fissuration sous sollicitations modérées ou comment se forment les arrachements

Le mécanisme de formation des arrachements observés sur les surfaces rompues du caoutchouc naturel chargé n'a été que très peu étudié (Le Cam *et al.*, 2004 ; Beurrot *et al.*, 2010). Les travaux ont été menés par microscopie électronique à balayage sur des fronts de fissure de fatigue étirés. A des fins de cohérence avec les essais présentés précédemment, nous détaillerons le mécanisme de propagation de fissure dans une éprouvette AE42, c'est-à-dire dans un volume de matière à fissurer relativement grand (représentatif des volumes des pièces industrielles anti-vibratoires), obtenu par injection (procédé d'élaboration des pièces en question) et avec une propagation de fissure sous quelques hertz, c'est-à-dire la fréquence classiquement utilisée pour les essais de fatigue. Ceci signifie que d'autres mécanismes pourraient piloter la fissuration si les conditions précédentes venaient à changer.
La Figure 8 présente les micrographies qui permettent de fixer les idées : (a) une fissure initiée naturellement en fatigue, qui a commencé à se propager, est ouverte par un dispositif de traction dédié (b) le front de fissure se composent de zones elliptiques séparées par des ligaments (c) la plupart des fissures naturelles présentes dans les zones elliptiques révèlent des cavités contenant des oxydes de zinc (d) les ligaments rompus se rétractent.

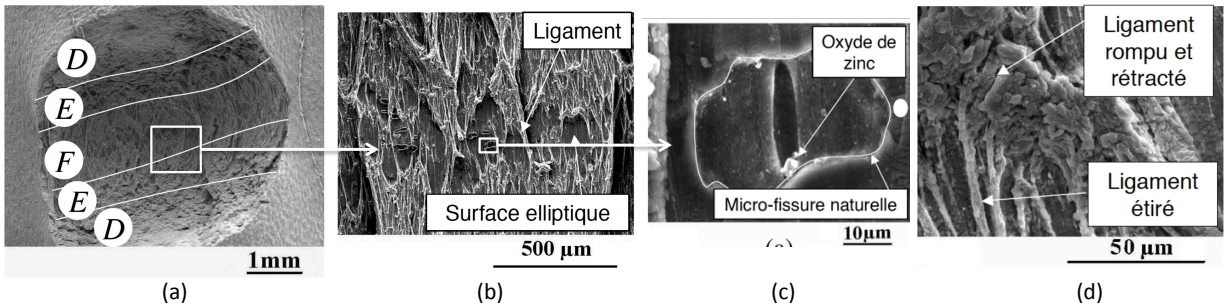


Figure 8. *(a) fissure ouverte (b) surface elliptiques et ligaments en front de fissure (c) micro-fissure naturelle révélant une cavité autour d'un oxyde de zinc (d) zone regroupant des ligaments rompus aux extrémités des ligaments étirés*

La forme de cavitation mise en évidence en (c) est un processus important du mécanisme de fissuration, car elle fragilise les zones elliptiques. Les ligaments, davantage cristallisés sous tension, sont plus résistants à la fracture. Lorsqu'ils rompent, ils se rétractent (voir (d)) et forment les arrachements qui sont observés sur les surface rompues. Suite à ces observations, un mécanisme de fissuration dont la chronologie est détaillée dans Le Cam *et al.* (2004) peut être formalisé par les deux schémas de la Figure 9. Ces figures représentent la séquence élémentaire du processus de fissuration au cours de laquelle se forme un arrachement. Il traduit également l'importance de la cavitation dans le processus de fissuration.

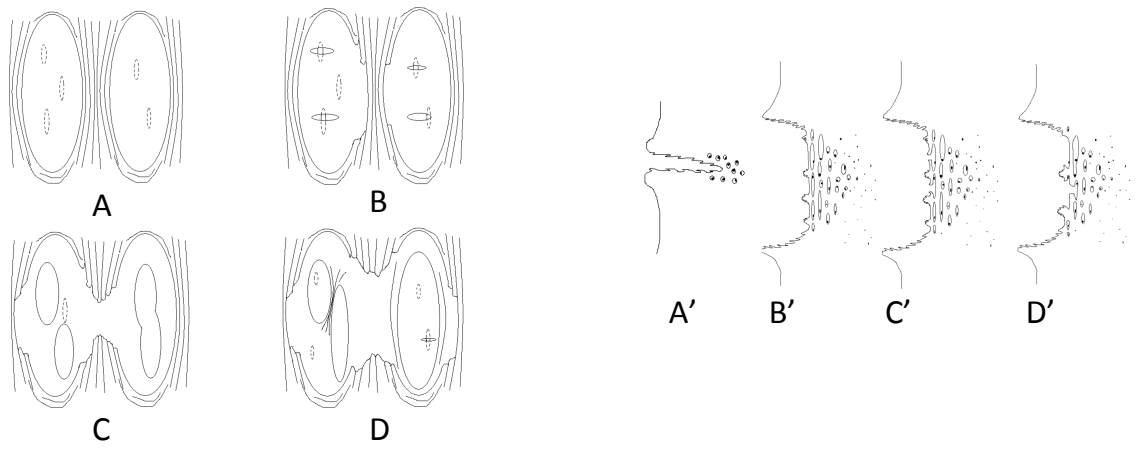
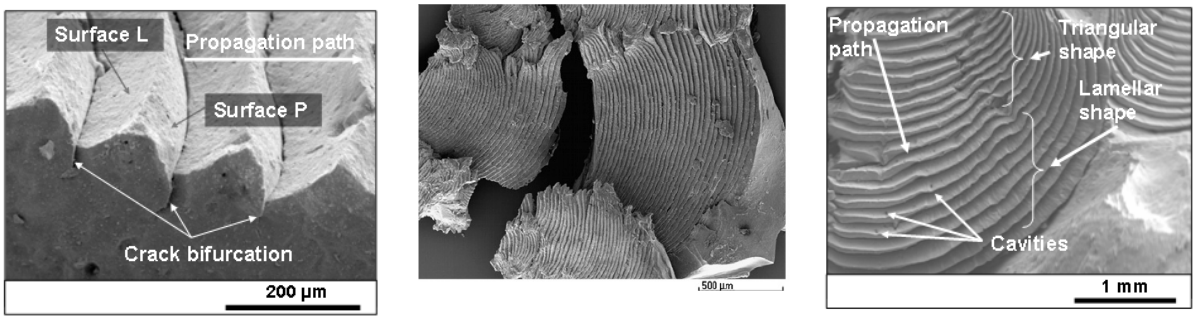


Figure 9. *Mécanisme de fissuration expliquant la formation des arrachements et l'importance de la cavitation dans le processus de fissuration.*

Depuis ces travaux, des analyses aux rayons X ont montré le niveau élevé la cristallinité moyenne en pointe de fissure (Trabelsi, 2002 ; Brüning *et al.*, 2013 ; Beurrot-Borgarino *et al.*, 2012 et 2013 ; Rublon *et al.*, 2013, Rublon, 2014, Rublon *et al.,* 2014) et ont démontré l'existence du phénomène de nano-cavitation en pointe de fissure (Zhang *et al.*, 2013 et 2015).

4.6 Mécanismes de formation des stries

Le mécanisme précédent conduit à la formation des arrachements. Ces derniers ne sont pas présents lorsque des stries se forment, elles nécessitent donc une étude spécifique. Rappelons que ces stries apparaissent sous chargements sévères et qu'elles non plus n'ont pas fait l'objet de nombreuses études (Le Cam et Toussaint, 2010 ; Flamm *et al.*, 2011 et Muñoz-Mejia*, 2011*). Ce qui faut noter est que leur forme triangulaire devient lamellaire lorsque le chargement évolue (voir la Figure 10 (c)). Le passage d'une forme à l'autre est une évolution du mécanisme, pas un changement de mécanisme.

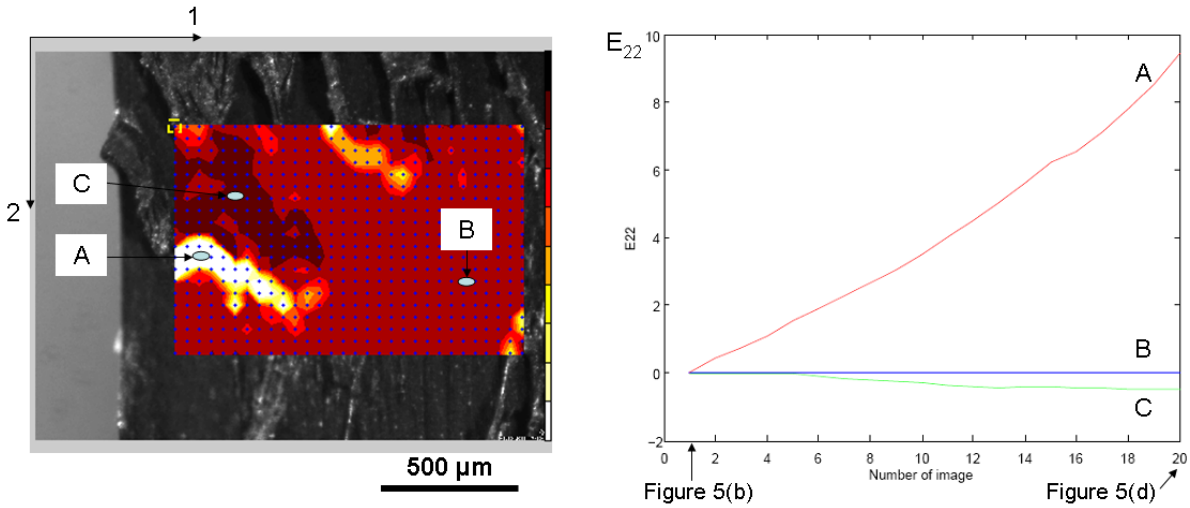


(a) Le Cam et Toussaint (2010) (b) Flamm *et al.* (2011) (c) Le Cam et Toussaint (2010)

Figure 10. *Les différentes formes de stries obtenues (Le Cam et Toussaint, 2010 ; Flamm et al., 2011).*

Pour identifier le mécanisme de formation des stries, des mesures de champs de déformations ont été réalisées par corrélation d'images numériques (Correli^{LMT}) en fond de fissure, au cours de la propagation. La Figure 11 illustre les résultats obtenus. Elle montre en particulier que sous chargement sévère, la fissure est bloquée dans les zones elliptiques qui ne se déforment plus. Elle bifurque et les ligaments rejoignent les zones relaxées. Les surfaces lisses des stries, dénotée L sur la micrographie de gauche sont obtenues par une propagation rapide en début de cycle avant blocage et bifurcation de la fissure jusqu'en fin de cycle. Dans ce cas, la cavitation ne semble plus jouer un rôle majeur. La cristallisation sous tension en revanche est le mécanisme qui raidit considérablement

les zones elliptiques et les renforce. Tout comme précédemment pour la formation des arrachements, le mécanisme de formation des stries a été établi sous forme schématique dans Le Cam et toussaint (2010).



(a) (b)

Figure 11. *Corrélation d'images numériques au fond d'une fissure qui se propage (Le Cam et Toussaint, 2010)*

Les mécanismes qui ont été présentés sont spécifiques au caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone, sous certaines conditions de chargement. Toute transposition à d'autres matériaux cristallisables ou à d'autres conditions de chargement ne peut se faire sans vérification. Par ailleurs, ces mécanismes ne s'appliquent pas aux matériaux non cristallisables sous tension, auquel le point biblio suivant est en partie consacré. Ces matériaux n'étant pas renforcés localement par des effets de cristallisation, les mécanismes de propagation sont plus rudimentaires et les faciès de rupture rendent simplement compte de la rencontre du front de fissure avec des particules.

****Point biblio sur l'étude des mécanismes microscopiques de fissuration***

- Matériaux cristallisables sous tension :
  - Sollicitations modérées : *Le Cam et al., 2010 ; Beurrot, 2010 ; Gengsheng et al., 2014 (observation du front de fissure en tant réel) ; Yaxuan et al., 2017 (avec nano-tubes), Xiaohui et al., 2012 (effet de la dispersion des charges)*
  - Sollicitations sévères *: Flamm et al., 2011 ; Ly et al., 2009 (Concentration de déformation relative en pointe de fissure par les agglomérats de charge situés dans la zone d'influence d'une fissure) ; Muñoz-Mejia, 2011*
- Matériaux non-cristallisables sous tension :
  - Silicone : *Hainsworth, 2007*
  - SBR : *Le Cam et al. 2014 ; Gengsheng et al., 2016 (étude RX d'un SBR chargé de silice)*

5. Pour aller plus loin sur les mécanismes ou compromis à trouver pour la modélisation…

Certes, les analyses menées à l'échelle microscopique apportent des éléments importants sur les mécanismes de propagation de fissure (cavitation, cristallisation sous tension, morphologie du fond de fissure,…). Cependant, elles n'apportent pas d'informations sur la réorganisation des charges, les phénomènes d'accommodation, la cristallisation sous tension, et les effets visqueux dans la zone d'influence des fissures. Ces phénomènes, dont la plupart interagissent, s'opèrent dans des zones de taille différentes et sont fortement dépendant de la température et du vieillissement. Ils impactent à n'en pas douter les mécanismes de fissuration. *Nous sommes donc ici assez éloigné de l'approche macroscopique de Rivlin et Thomas (1953), qui proposèrent d'étendre l'approche de Griffith (1920) aux grandes déformations.*

Les travaux actuels sur la fissuration des élastomères visent à sonder l'état de la matière dans la zone d'influence des fissures. Ils sont menés sur des éprouvettes fines et planes, qui se prêtent à l'emploi de techniques de rayons X ou de champs, qu'ils soient cinématiques ou thermiques. Les analyses menées en rayons X sur des caoutchoucs naturels permettent de définir la taille de la zone cristallisée en pointe de fissure, en fonction du chargement appliqué, et le gradient de cristallinité (Trabelsi, 2002 ; Brüning *et al.*, 2013 ; Beurrot-Borgarino *et al.*, 2012 et 2013 ; Rublon *et al.*, 2013, Rublon, 2014, Rublon *et al.,* 2014). La zone cristallisée peut s'étendre sur plusieurs centaines de microns. La zone de nano-cavitation quant à elle concerne une zone de taille inférieure à celle de cristallisation (Zhang *et al.*, 2013 et 2015). Il faut noter que la nano-cavitation est également présente en pointe de fissure d'élastomères non cristallisables (Zhang, 2012). Concernant les phénomènes d'accommodation, même si l'ensemble du matériau y est soumis, un gradient d'accommodation est présent sur quelques millimètres autour de la pointe de la fissure. Si l'on rajoute à cela les gradients d'effets visqueux et les interactions entre ces différents phénomènes, on comprend la complexité de l'analyse qui viserait à intégrer ces phénomènes dans une approche de type mécanique des milieux continus. Par ailleurs, les mesures réalisées donnent des valeurs moyennes et pour ne citer que l'exemple de la cristallisation, l'hétérogénéité (ligaments/zones elliptiques) présente à proximité de la surface constituant le fond de la fissure est moyennée sur l'épaisseur. Il faut également noter que la température a des effets significatifs sur ces mécanismes (eux-mêmes exo- ou endo-thermiques !) et que, par ailleurs, mieux connaître les énergies en jeu, en particulier les dissipations mécaniques en pointe de fissure, contribuera à la meilleure compréhension des mécanismes. Caractériser le fonctionnement thermo-mécanique de la zone d'influence des fissures peut donc permettre d'apporter de nouvelles informations. C'est avec cet angle de vue que nous allons terminer ce résumé.

Les analyses qui vont être présentées portent sur des mesures de champs cinématiques et thermiques en pointe de fissure d'un caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone. L'éprouvette utilisée est plane et de faible épaisseur relativement aux autres dimensions (voir Figure 12(a)). Les mesures cinématiques et thermiques ont été menées au cours de cycles de charge-décharge. Les résultats sont synthétisés à la Figure 12 (b) et (c).

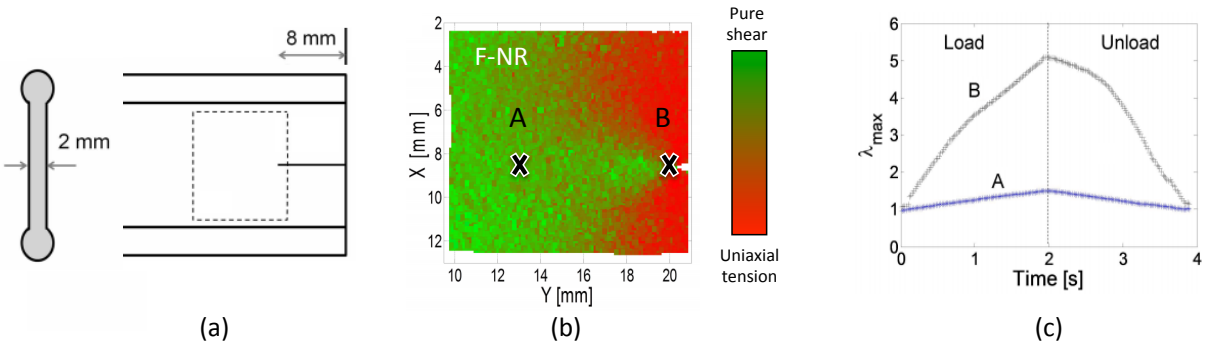


Figure 12. *(a) géométrie de l'éprouvette fissurée (b) champ de cas de chargement (c) évolution de la déformation dans une zone éloignée (A) et proche (b) de la pointe de la fissure*

D'un point de vue cinématique tout d'abord, les résultats, tout comme ceux de la littérature récente (Rublon, 2014 ; Samaca Martinez, 2014 ; Demassieux, 2016), montrent que le niveau d'amplification de la déformation est relativement fort (un facteur 3,5 environ dans le cas présent), mais moins fort que pour un matériau ne cristallisant pas sous tension (Mzabi, 2010 ; Samaca Martinez et al., 2015). Ces mesures montrent également que le niveau de déformation en pointe de fissure n'évolue pas de la même façon entre la charge et la décharge. Ceci est principalement dû à des effets d'accommodation et de cristallisation sous tension. Ces premiers résultats sur le sujet obtenus en 2015 montrent l'intérêt de décrire l'évolution des grandeurs au sein même des cycles et non pas uniquement d'un cycle à l'autre. Il en sera de même pour les mesures thermiques et calorimétriques. Ce type d'expérimentation apporte donc des informations importantes permettant de relier les phénomènes physiques à des évolutions de grandeurs continues de la mécanique.

Concernant les évolutions de températures et plus particulièrement de sources de chaleur au cours des cycles, le comportement thermomécanique en pointe de fissure est tout à fait surprenant s'ils sont mis en perspective avec les résultats obtenus sur éprouvettes non fissurées (Samaca Martinez *et al.*, 2013a, 2013b et 2013c). En effet, comme le montre la Figure 13, si les sources de chaleur sont positives au cours de la charge (élasticité entropique agissant au premier ordre et effet de dissipation intrinsèque), elles le sont également à la décharge, ce qui est beaucoup moins intuitif. Cela signifie qu'à la décharge, la dissipation intrinsèque produite contrebalance l'absorption de chaleur par le couplage entropique. Ainsi, dans les conditions de chargement que nous avons appliquées, à aucun moment du cycle le matériau ne réabsorbe de la chaleur qu'il a produite.

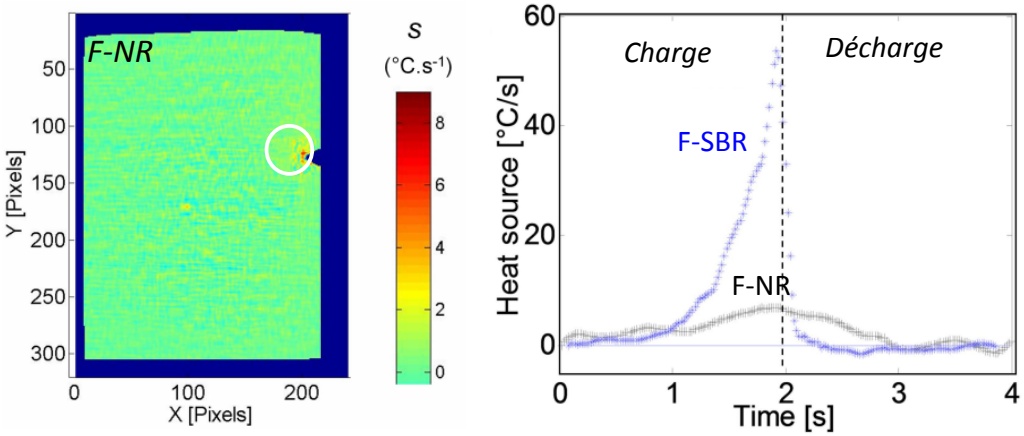


Figure 13. *Détermination des sources de chaleur en pointe de fissure d'un caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone. Comparaison avec un SBR chargé.*

Ceci a bien évidemment des conséquences majeures sur le processus d'auto-échauffement et la thermo-activation de processus de vieillissement. Une analyse détaillée est réalisée dans Samaca Martinez *et al.* (2014). La comparaison avec un matériau SBR chargé est traitée dans Samaca Martinez *et al.* (2015). Il est important de noter que ces résultats ne peuvent pas pu être obtenus à partir d'éprouvettes non fissurées en chargement homogène, il est donc nécessaire de mener des essais sur éprouvettes fissurées, avec toutes les questions que cela soulève pour la mesure de champs thermiques.

6. Conclusion

La fissuration en fatigue à l'échelle microscopique continue de soulever de nombreuses questions. Si l'on a progressé sur la connaissance des mécanismes de formation des arrachements et des stries de fatigue, observés en fatigue uni- et multi-axiale dans les matériaux cristallisables sous tension, l'état de la matière en pointe de fissure reste une question ouverte : les phénomènes physiques mis en jeu ainsi que leurs interactions rendent complexe l'analyse qui viserait à intégrer ces phénomènes dans une approche de type mécanique des milieux continus. Il faut encore progresser et la diffraction des rayons X ainsi que les techniques de champs sont largement mises à profit actuellement.

Remerciements

La présentation de l'endommagement en fatigue sous conditions de chargements uni- et multi-axiaux s'inspire de deux articles dont je tiens vivement à remercier les co-auteurs : Evelyne Toussaint pour l'article paru en 2010 sur les stries, Bertrand Huneau et Erwan Verron pour l'article paru en 2013 sur la synthèse des cas d'endommagement. Les travaux en question ont été financés en partie par Allevard Rejna Auto-suspensions et Trelleborg AVS. Je remercie également Xavier Balandraud, Daniel Berghezan, Julien Caillard, José-Ricardo Samaca Martinez et Evelyne Toussaint pour les travaux sur le fonctionnement thermomécanique de la zone d'influence des fissures. Ces travaux ont été financés par la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin.
Je remercie Cooper Standard pour le financement des travaux en mécanique des élastomères au sein du Laboratoire LC-DRIME, commun à Cooper Standard, l'Université de Rennes 1 et le CNRS, dans le cadre de la Chaire Cooper Standard – Fondation Rennes 1. Je remercie également la Région Bretagne et Rennes Métropole pour leur accompagnement et leur soutien au LC-DRIME.

Références

Abraham F, Alshuth T, Jerrams S. The dependance of mean stress and stress amplitude of the fatigue life of elastomers. Proceeding IRC 12-14 june 2001, Birmingham, UK.

Abraham F, Alshuth T, Jerrams S. The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non-strain crystallising elastomers. Mat. Design. 2005; 26: 239-245.

Acken MF, Singer WE, Davey WP. X-ray study of rubber structure. Ind. Eng. Chem. 1932; 24: 54-57.

André N. Critère local d'amorçage de fissures en fatigue dans un élastomère de type NR. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; 1999.

Anthony RL, Caston RH, Guth E. Equations of state for naturals and synthetic rubber like materials: unaccelerated natural soft rubber. Journal of Physical Chemistry 1942; 46: 826

Ball JM. Discontinuous equilibrum solutions and cavitation in nonlinear elasticity. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1982; A306: 557-611.

Bathias C, Le Gorju K, Lu C, Menabeuf L. Fatigue crack growth damage in elastomeric materials. R. S. Piascik, J. C. Newman, et N. E. Dowling éditeurs, Fatigue and fracture, 1997; 27: 505-513. ASTM STP1296.

Bathias C, Houel P, N'Faly Berete Y, Le Gorju K. Damage characterization of elastomeric composites using X-ray attenuation. In: Reifsnider KL, Dillard DA, Cardon AH, editors. Third international conference fatigue and fracture, volume progress indurability analysis of composite systems, 1997, Balkema; 1998. p. 103–110.

Beatty JR. Fatigue of rubber. Rubber Chem Technol 1964; 37: 1341–1364.

Beurrot-Borgarino S, Huneau B, Verron E, Rublon P, Thiaudière D, Mocuta C, Zozulya A. In situ synchrotron X-ray diffraction study of strain induced crystallisation of natural rubber during fatigue tests. Plastics, Rubber and Composites 2012; 41: 290-295.

Beurrot S, Huneau B, Verron E, Rublon P. Strain-induced crystallization of carbon black-filled natural rubber during fatigue measured by in situ synchrotron X-ray diffraction. Int J Fatigue 2013; 47: 1–7.

Beurrot S, Huneau B, Verron E. In situ sem study of fatigue crack growth mechanism in carbon black-filled natural rubber. J Appl Polym Sci 2010; 117: 1260–1269.

Bouasse H. Carrière Z. Courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. Ann. Fac. Sci. Toulouse 1903; 5: 257-283.

Brüning K, Schneider K, Roth SV, Heinrich G, Strain-induced crystallization around a crack tip in natural rubber under dynamic load. Polymer 2013; 54: 6200-6205.

Cadwell SM, Merril RA, Sloman CM, Yost FL. Dynamic fatigue life of rubber. Ind Eng Chem 1940;12:19–23 [reprinted in Rubber Chem. and Tech. 1940; 13: 304–315.

Cantournet S. Endommagement et fatigue des élastomères. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie; 2000.

Chadwick P. Thermo-mechanics of rubberlike materials. Philosophical Transactions of the Royal Society London 1974; A276: 371.

Demassieux Q. Structural changes in the process zone of a cyclic fatigue crack in filled natural rubber. 2016 Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.

Diani J. Contribution à l'étude du comportement élastique et de l'endommagement des matériaux élastomères. Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan 1999.

Diani J, Brieu M, Vacherand JM. A damage directional constitutive model for Mullins effect with permanent set and induced anisotropy. Eur J Mech Solids/A 2006; 25: 483–496.

Diani, J, Fayolle B, Gilormini P. A review on the Mullins effect. European Polymer Journal 2009; 45 : 601-612

Diaz R, Diani J, Gilormini P. Physical interpretation of the Mullins softening in a carbon-black filled SBR. Polymer 2014; 55: 4942--4947.

Dippel B, Johlitz M, Lion A. Thermo-mechanical couplings in elastomers – experiments and modelling ZAMM Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik 2015; 95: 1117-1128.

Feuchter H. The volume contraction with the formation of anisotropic rubber systems by stretching. Gummi-Ztg. 1925; 39: 1167-1168.

Fielding JH. Flex life and crystallisation of synthetic rubber. Ind Eng Chem 1943;35:1259–1261.

Flamm M, Spreckels J, Steinweger T, Weltin U. Effects of very high loads on fatigue life of nr elastomer materials. Int J Fatigue 2011; 33: 1189–1198.

Fletcher WP, Gent AN (1953). Non-Linearity in the Dynamic Properties of Vulcanised Rubber Compounds, Trans. Inst. Rubber Ind. 29, pp 266–280

Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching. The Journal of Chemical Physics 1947; 15: 397-408.

Gengsheng W, Hong Y, Aijun C, Kun F, Yanpeng L, Zhongren C. Crack growth mechanism of natural rubber under fatigue loading studied by a real-time crack tip morphology monitoring method. RSC Adv. 2014; 4: 43942-43950.

Gengsheng W, Aijun C, Kun F, Jian K, Yaxuan D, Zhongren C. Crack growth mechanism of styrene-butadiene rubber filled with silica nanoparticles studied by small angle X-ray scattering. RSC Adv. 2016; 6: 8406-8415.

Gent AN, Lindley PB. Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension. Proc. R. Soc. London

1959; A2: 195-205.

Griffith. A.A. The phenomena of rupture and flow of solids. Philosophical Transactions of the Royal Society. 1920; A.221: 163-198.

Gough J. Proc. Lit. Phil. Soc. Manchester, 2nd, ser. 1, 1805; 288.

Hainsworth SV. An environmental scanning electron microscopy investigation of fatigue crack initiation and propagation in elastomers. Polym Test 2007; 26: 60–70.

Harbour R, Fatemi A, Mars W. Fatigue crack orientation in NR and SBR under variable amplitude and multiaxial loading conditions. J Mater Sci 2008; 43: 1783–1794.

Hardy D, Moneypenny H, Holderied M, Harris J, Campion R, Morgan. G Influence of low surface area carbon blacks on air permeation and fracture mechanical behaviour of tyre innerliner compounds, 1999 Rubber Chem 99, Antwerp, Belgium.

Hou HS, Abeyaratne R. Cavitation in elastic and elastic-plastic solids. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 1992; 40: 571-592.

Huneau B. Strain-induced crystallization of natural rubber: a review of X-ray diffraction investigations. Rubber Chemistry And Technology 2011; 84: 425-452.

Holt WL. Behavior of rubber under repeated stresses. Ind. Eng. Chem. 1931; 23: 1471-1475.

Joule JP. On some thermodynamic properties of solids. Phil. Mag. 4th 1857; 14: 227.

Joule JP. "India-rubber in: The Scientific Papers of James Prescott Joule, volume 1." Phys. Soc. (London), Taylor and Francis 1884.

Katz JR. Röntgenspektrographische Untersuchungen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Substanz. Naturwissenschaften. 1925; 13: 410.

Lake GJ, Lindley PB. Ozone cracking, flex cracking and fatigue of rubber. Part 1: Cut growth mechanisms and how they result in fatigue failure. Part 2: Technological aspects. Rubber Journal. 1964; 146: 24-39.

Lake GJ, Thomas AG. The strength of highly elastic materials. Proc. Roy. Soc. London A. 1967 : 300; 108-115.

Le Cam JB, Ostoja-Kuczynski E, Charrier P, Verron E, Gornet L, Pérocheau F, Briançon C. Influence de la fréquence sur le faciès de rupture de pièces élastomères en fatigue. 38ème Colloque annuel de Rhéologie - Brest, 2003.

Le Cam JB, Huneau B, Verron E, Gornet L. Mechanism of fatigue crack growth in carbon black filled natural rubber. Macromolecules 2004; 37: 5011–5017.

Le Cam JB. Endommagement en fatigue des elastomères. Thèse de doctorat, Université de Nantes, École Centrale de Nantes; 2005.

Le Cam JB, Huneau B, Verron E. Description of fatigue damage in carbon black filled natural rubber. Fatigue Fract Eng Mater Struct 2008; 31: 1031–1038.

Le Cam JB, Toussaint E. The mechanism of fatigue crack growth in rubbers under severe loading: the effect of stress-induced crystallization. Macromolecules 2010; 43: 4708–4714.

Le Cam JB. A review on volume changes in rubbers: effect of stretching. Rubber Chemistry and Technology 2010; 83: 247-269.

Le Cam JB, Huneau B, Verron E. Fatigue damage in carbon black filled natural rubber under uni- and multiaxial loading conditions. International Journal of Fatigue 2013; 52: 82-94.

Le Cam JB, Huneau B, Verron E. Failure analysis of carbon black filled styrene butadiene rubber under fatigue loading conditions. Plastics, Rubber and Composites. 2014; 43: 187-191.

Le Cam JB, Samaca Martinez JR, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Thermomechanical analysis of the singular behavior of rubber: entropic elasticity, reinforcement by fillers, strain-induced crystallization and the mullins effect. Experimental Mechanics 2015; 55: 771-782.

Legorju-Jago K, Bathias C. Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers. Int. J. Fatigue 2002; 24: 85-92.

Le Saux V. Fatigue et vieillissement des élastomères en environnement marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure. 2010 Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale / Université Européenne de Bretagne.

Lindley PB. Relation between hysteresis and the dynamic crack growth resistance of natural rubber International Journal of Fracture 1973; 9: 449-462

Lion A. A constitutive model for carbon black filled rubber: experimental investigations and mathematical representation. Continuum Mech. Thermodyn. 1996; 8: 153–169.

Long JD, Singer WE, Davey WP. Fibering of rubber. Time lag and its relation to structure. Ind. Eng. Chem. 1934; 26: 543-547.

Lu C. Etude du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des élastomères en fatigue et en fissuration par fatigue. Ph.D. thesis, Conservatoire National des Arts et Métiers; 1991.

Ly D, Le Cam J-B, Toussaint E. Caractérisation de la propagation de fissure dans du caoutchouc naturel par corrélation d'image. Rapport interne. 2009.

Mallock A. The Physical Properties Of Vulcanised India-Rubber. Proc. Roy. Soc. London 1889; 46: 233-249.

G. Marckmann and E. Verron. Comparison of Hyperelastic Models for Rubber-Like Materials. Rubber Chemistry and Technology 2006; 79: 835-858.

Mars WV. Multiaxial fatigue of rubber. Ph.D. Thesis, University of Toledo; 2001.

Mars WV, Fatemi A. A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber. Int J Fatigue 2002; 24 :949–961.

Mars WV. Cracking energy density as a predictor of fatigue life under multiaxial conditions. Rubber Chem Technol 2002; 75: 1–17.

Masquelier I. Influence de la formulation sur les propriétés en fatigue d'élastomères industriels. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale / Université Européenne de Bretagne, 2014.

Mzabi S. Caractérisation et analyse des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés. 2010 Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.

Mullins L. Effect of Stretching on the Properties of Rubber. Rubber Chem. Technol. 1948; 21: 281-300.

Mullins L. Softening of rubber by deformation. Rubber Chem. Technol. 1969; 42: 339-362.

Muñoz-Mejia, L. Etude expérimentale des mécanismes d'endommagement par fatigue dans les élastomères renforcés. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2011.

Ostoja-Kuczynski E. Comportement en fatigue des élastomères: application aux structures antivibratoires pour l'automobile. Thèse de doctorat, École Centrale de Nantes; 2005.

Payne A. R. The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I, J. Appl. Polym. Sci. 1962; 6: 57–53.

Poisson JL. Détermination d'un critère de fatigue multiaxial appliqué à un élastomère synthétique. Thèse de doctorat, Université François Rabelais de Tours, 2012.

Rebouah M, Chagnon, G. Permanent set and stress-softening constitutive equation applied to rubber-like materials and soft tissues. Acta Mechanica 2014; 225: 1685-1698

Rivlin RS, Thomas AG. Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. Journal of Polymer Science 1953; 10: 1542-6238.

Roberts BJ, Benzies JB. The relationship between uniaxial and equibiaxial fatigue in gum and carbon black filled vulcanizates. Proc Rubbercon'77 1977; 2: 1–13.

Roland CM, Sobieski JW. Anomalous Fatigue Behavior in Polyisoprene. Rubber Chemistry and Technology 1989; 62: 683-697.

Robisson A. Comportement mécanique d'un élastomère chargé en silice. Etude de l'influence des charges et modélisation par une loi visco-hyperélastique endommageable. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; 2000.

Rublon P, Huneau B, Saintier N, Beurrot S, Leygue A, Verron E, Mocuta C, Thiaudiere D, Berghezan D. In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber . J. Synchrotron Rad. 2013; 20: 105-109.

Rublon P. Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel. 2014. Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Nantes et de l'Université de

Nantes.

Rublon P, Huneau B, Verron E, Saintier N, Beurrot S, Leygue A, Mocuta C, Thiaudière D, Berghezan D. Multiaxial deformation and strain-induced crystallization around a fatigue crack in natural rubber. Engineering Fracture Mechanics 2014; 123: 59-69

Saintier N. Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure. Ph.D. thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris; 2000.

Saintier N, Cailletaud G, Piques R. Cyclic loadings and crystallization of natural rubber: an explanation of fatigue crack propagation reinforcement under a positive loading ratio. Mater Sci Eng A 2011; 528: 1078–1086.

Saintier N, Cailletaud G, Piques R. Multiaxial fatigue life prediction for a natural rubber. Int J Fatigue 2006; 28: 530–539.

Samaca Martinez JR, Le Cam JB, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Thermal and calorimetric effects accompanying the deformation of natural rubber. Part 1: Thermal characterization. Polymer 2013a; 54: 2717 – 2726.

Samaca Martinez JR, Le Cam JB, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Thermal and calorimetric effects accompanying the deformation of natural rubber. Part 2: quantitative calorimetric analysis. Polymer 2013b; 54: 2727 – 2736.

Samaca Martinez JR, Le Cam JB, Balandraud X, Toussaint E, Caillard J. Filler effects on the thermomechanical response of stretched rubbers. Polymer Testing 2013c; 32: 835 – 841.

Samaca Martinez JR, Balandraud X, Toussaint E, Le Cam JB, Berghezan, D. Thermomechanical analysis of the crack tip zone in stretched crystallizable natural rubber by using infrared thermography and digital image correlation. Polymer 2014; 55: 6345 – 6353.

Samaca Martinez JR, Balandraud X, Toussaint E, Le Cam JB, Berghezan, D. Heat and strain measurements at the crack tip of filled rubber under cyclic loadings using full field techniques. Mechanics of Materials 2015; 81: 62-71

Schippel HF. Volume increase of compounded rubber under strain. J. Ind. Eng. Chem. 1920; 12: 33-37.

Sun C, Gent AN, Marteny P. Effect of fatigue step loading sequence on residual strength Tire Science and Technology 2000; 28: 196-208.

Svensson S. Testing methods for fatigue properties of rubber materials and vibration isolators. Polym Test 1981; 2: 161–174.

Thibodeau WE, McPherson AT. J. Research NBS, RP 753 1934; 13: 887.

Thiessen PA and Wittstadt W. Crystals and fused substance in stretched rubber (a preliminary communication). Rubber Chemistry and Technology. 1936; 9: 52-54.

Thomas AG. Rupture of Rubber. V. Cut growth in Natural Rubber Vulcanizates, Journal of Polymer Science 1958; 31: 467-480

Trabelsi S, Albouy PA, Rault J. Stress-induced crystallization around a crack tip in natural rubber. Macromolecules 2002; 35: 10054-10061.

Treloar LRG. Stress-strain data for vulcanised rubber under various types of deformation. Transactions of the Faraday Society. 1944; 40: 59-70.

Verron E, Le Cam J-B, Gornet L. A multiaxial criterion for crack nucleation in rubber. Mech Res Commun 2006; 33: 493–498.

Verron E, Andriyana A. Definition of a new predictor for multiaxial fatigue crack nucleation in rubber. J Mech Phys Solids 2008; 56: 417–443.

Xiaohui W, Yiqing W, Jun L, Shaojian H, Liqun, Z. Improved crack growth resistance and its molecular origin of natural rubber/carbon black by nanodispersed clay. Polymer Engineering & Science. 2012; 52: 1027-1036.

Xie J. Etude de la fatigue et de la rupture des assemblages collés composite élastomère. Ph.D. thesis, Ecole Centrale de Paris; 1992.

Yaxuan D, Xijuan C, Gengsheng, Qiyan Y, Liting W, Zhongren C. Crack growth behavior of natural rubber influenced by functionalized carbon nanotube, Journal of Applied Polymer Science **2017;**

134; 1097-4628

Young DG. Fatigue crack propagation in elastomer compounds: effects of strain rate, temperature, strain level, and oxidation. Rubber Chem. Technol. 1986; 59 : 809-825

Zhang H, Scholz AK, Arthur K, de Crevoisier J, Vion-Loisel F, Besnard G, HexemerA, Brown HR, Kramer EJ, Creton C. Nanocavitation in Carbon Black Filled Styrene Butadiene Rubber under Tension Detected by Real Time Small Angle X-ray Scattering. Macromolecules 2012; 45: 1529-1543.

Zhang H, Scholz AK, Merckel Y, Brieu M, Berghezan D, Kramer EJ, Creton C. Strain induced nanocavitation and crystallization in natural rubber probed by real time small and wide angle X-ray scattering. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2013; 51: 1125-1138.

Zhang H, Scholz AK, de Crevoisier J, Berghezan D, Narayanan T, Kramer EJ, Creton C. Nanocavitation around a crack tip in a soft nanocomposite: A scanning microbeam small angle X-ray scattering study. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2015; 53: 422-429.