



# Analyse morphologique des champs de cavités dans un élastomère sous décompression d'hydrogène : Influence des conditions de décompression et effets d'interaction

Ousseynou Kane-Diallo

## ► To cite this version:

Ousseynou Kane-Diallo. Analyse morphologique des champs de cavités dans un élastomère sous décompression d'hydrogène : Influence des conditions de décompression et effets d'interaction. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2015. Français. <NNT : 2015ESMA0014>. <tel-01257647>

**HAL Id: tel-01257647**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01257647>**

Submitted on 18 Jan 2016

**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.

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE  
MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE**

*(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)*

*Ecole Doctorale :*

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

*Secteur de Recherche :*

Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces

**Présentée par :**

**Ousseynou KANE DIALLO**

\*\*\*\*\*

***ANALYSE MORPHOLOGIQUE DES CHAMPS DE CAVITÉS DANS UN  
ÉLASTOMÈRE SOUS DÉCOMPRESSION D'HYDROGÈNE:  
Influence des conditions de décompression et effets d'interaction***

\*\*\*\*\*

**Directrice de thèse : Sylvie CASTAGNET**

**Co-directeur : Jean-Claude GRANDIDIER**

\*\*\*\*\*

**Soutenue le 30 novembre 2015**

**devant la Commission d'Examen**

\*\*\*\*\*

## **JURY**

**Nicolas SAINTIER, Professeur, ENSAM de Bordeaux**

**Gilles AUSIAS, Maître de Conférences HDR, Université de Bretagne Sud**

**Laurent CHAZEAU, Professeur, INSA de Lyon**

**Mathilde WEBER, Ingénieur Recherche AIR LIQUIDE**

**Felix LATOURTE, Ingénieur Chercheur EDF**

**Azdine NAIT-ALI, Maître de Conférences, ISAE-ENSMA**

**Jean-Claude GRANDIDIER, Professeur, ISAE-ENSMA de Poitiers**

**Sylvie CASTAGNET, Directrice de Recherche CNRS, Institut P' Poitiers**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**



J'exprime toute ma gratitude à mes encadrants d'avoir accepté de vivre avec moi ces 3 ans d'expérience et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné tout au long de ma thèse. Je remercie particulièrement Sylvie CASTAGNET et Jean Claude GRANDIDIER pour leur patience et pour leurs qualités scientifique et humaine.

Je tiens à remercier particulièrement l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. Mes remerciements vont également à :

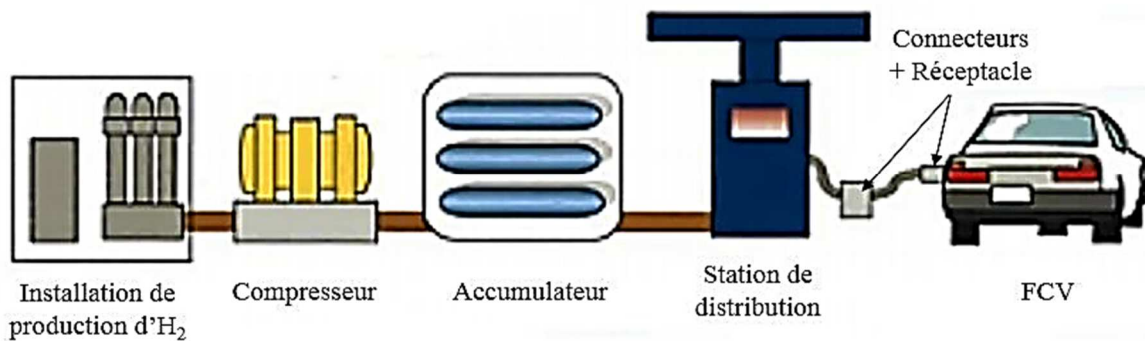
- ✚ Azdine NAIT-ALI pour son expertise dans tout ce qui est analyse statistique par covariogramme ;
- ✚ Tout le personnel encadrant et formateur de l'axe « Endommagement et Durabilité » de l'Institut Pprime de Poitiers.
- ✚ Mes collègues de bureau : Julien SIMON, Amélie Perrier, Giovambattista BILOTTA, Stéphane GOURDIN, Truong DANG VAN, Mohamed BEN HOURIA et Yacine « CHOUCOU », sans qui, j'aurais sûrement pété un câble pendant la phase de rédaction. Merci pour ces moments de joie et de peines qu'on a pu surmonter ensemble.
- ✚ Ma famille, particulièrement à mon frère Cheikh Ahmadou Bamba KANE DIALLO qui n'a ménagé aucun effort dans la réussite de ce projet.

A cet instant, c'est avec une grande émotion que je tiens à remercier chacune et chacun d'entre vous pour votre soutien et votre engagement sans lesquels l'aboutissement de ce travail n'aurait pas été possible. Je tiens également à vous dire combien j'ai eu plaisir à travailler avec vous dans un climat de respect, de cordialité et de fraternité tout au long de ces 3 années. Tout le mérite vous en revient de par votre patience et votre compréhension de l'imperfection humaine. Comme viatique, je dirai que l'individu n'est fort que, par le groupe qui l'utilise et le complète et, il serait exagéré de lui demander de tout savoir et de tout prévoir. Il suffit que, instruit de son rôle, qu'il accomplisse avec conscience son travail pour la réussite de tous ....



# **Introduction Générale**

De par leurs faibles coûts de production et leur légèreté, les élastomères sont couramment utilisés dans les applications industrielles. En particulier, ils sont quasi-incompressibles et ont une grande capacité de déformation de l'ordre de plusieurs centaines de pourcents associée à un comportement élastique quasi-réversible. Ces propriétés font que le secteur des transports porte un intérêt tout particulier à son emploi pour assurer l'étanchéité, l'isolation ou l'amortissement des équipements. Dans ce contexte, le matériau est généralement soumis à de sévères chargements cycliques, mécaniques et thermiques. Un exemple concret d'utilisation des élastomères dans des conditions variables et particulières concerne les équipements d'une station de remplissage d'hydrogène. La *Figure 1* illustre ces différents équipements, depuis l'installation de production de l'hydrogène jusqu'à la station de distribution vers la voiture à hydrogène (FCV).



*Figure 1 : Modèle de chaîne de production et distribution d'hydrogène*

Chaque composant dispose de joints d'étanchéité dont le matériau est choisi en fonction de la température et de la pression de service. Par exemple, nous pouvons trouver :

- des élastomères fluorés (FPM) dans le compresseur avec des températures allant de - 20 à 180 °C pour une pression maximale de 95 MPa ;
- des élastomères à usages spéciaux comme le NBR ou le HNBR (copolymères butadiène-acrylonitrile) au niveau de l'accumulateur avec des températures variant entre - 20 et 50 °C et une pression maximale en service de 95 MPa ;
- des élastomères EPDM, principalement au niveau des connecteurs et des réceptacles pour le remplissage des réservoirs de la voiture à hydrogène (FCV), avec une température de - 40 °C et une pression de 82 MPa.

Ces joints sont sollicités mécaniquement tout en étant en contact avec l'hydrogène. Lors du remplissage du réservoir à hydrogène par exemple, ils sont soumis à une brusque montée en pression au début du chargement suivie à la fin du remplissage, d'une rapide décompression jusqu'à la pression atmosphérique. Durant ce cycle en gaz, une partie de l'hydrogène diffuse dans l'élastomère et le retour brusque à la pression atmosphérique peut sous certaines conditions, endommager le joint par la formation de cavités et de fissures (*Figure 2*).

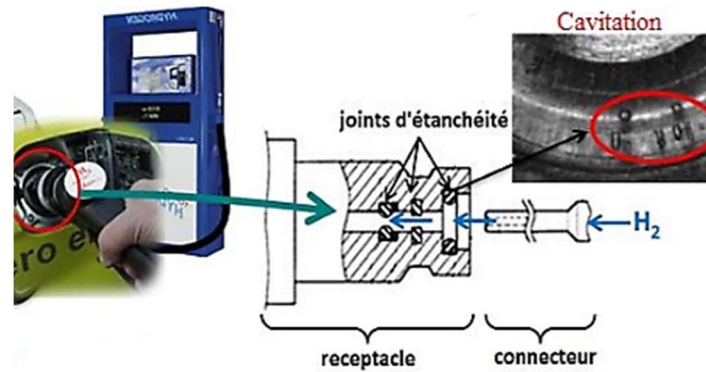


Figure 2 : Cavitation des joints d'étanchéité en contact permanent avec de l'hydrogène

Cet endommagement par cavitation peut diminuer la performance des joints et finalement conduire à leur rupture. La compréhension des mécanismes qui conduisent à l'apparition de l'endommagement et son évolution en fonction des conditions de chargement en pression d'hydrogène est donc un enjeu important pour sa prédiction et pour le dimensionnement d'une structure telle que le joint d'étanchéité.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail avec comme objectif de quantifier l'évolution statistique des champs de cavités afin de mettre en évidence les mécanismes d'interaction entre cavités et de fournir les informations morphologiques sur l'échelle pertinente de la modélisation. Une approche basée sur la complémentarité entre des essais expérimentaux, du traitement d'images et des simulations numériques couplées diffuso-mécanique a été adoptée.

Sur le plan expérimental, l'étude porte sur un EPDM transparent non chargé soumis à différentes conditions de décompression (pression de saturation et/ou vitesse de décompression) à la température ambiante. La majorité de l'étude concerne le 1<sup>er</sup> cycle de pression. Néanmoins, dans le cadre d'une application, le joint est soumis en fonctionnement à plusieurs cycles en pression d'hydrogène. L'effet d'un chargement cyclique en hydrogène sur la morphologie de l'endommagement est également abordé. Le dispositif expérimental est muni d'une enceinte sous pression avec une fenêtre qui, permet à l'aide d'une caméra de suivre optiquement l'endommagement au cours du temps. Les images obtenues sont traitées et analysées en vue de :

- A l'échelle d'une cavité, montrer les cinétiques de croissance et de décroissance en fonction du temps et des conditions décompression. Les interactions possibles entre cavités voisines sont aussi étudiées. La notion d'interaction est ici importante dans la mesure où elle permet de définir les conditions de transition de l'endommagement à la fissuration du matériau par la coalescence des cavités.

- A l'échelle des champs de cavités, comprendre comment la statistique de répartition évolue en fonction du temps et des conditions de décompression. La connaissance de cette statistique permet de savoir si l'endommagement est isotrope mais aussi, de définir les caractéristiques d'un *VER* morphologique.

Du point de vue numérique, un modèle Eléments Finis (EF) 3D à cavité (s) préexistante (s) et en conditions couplées diffuso-mécanique est mis en œuvre. Ce modèle vient en apport aux études expérimentales pour quantifier les échanges de gaz et les contraintes locales autour des cavités. Il permet aussi de mieux comprendre le moteur des cinétiques de croissance/décroissance des cavités et des interactions entre cavités voisines.

Le document se décompose en cinq chapitres. Le premier chapitre bibliographique traite de l'endommagement des élastomères par cavitation d'origine mécanique et par décompression de gaz. Les modèles de prédiction associés y sont aussi développés. Le second chapitre présente le matériau EPDM utilisé et ses propriétés mécaniques et de transport de gaz. Le dispositif expérimental, les conditions d'essai et les outils d'analyse et de traitement d'images y sont également décrits. Le chapitre 3 présente les résultats expérimentaux obtenus relatifs à l'effet des conditions de décompression sur la morphologie et la statistique de distribution des champs de cavités. Le chapitre 4 présente le modèle numérique mis en place pour comprendre les mécanismes (croissance / décroissance) à l'échelle locale de la cavité. La croissance d'une cavité préexistante en conditions diffuso-mécaniques couplées est simulée. L'objectif est d'étudier les échanges gazeux et les contraintes locales autour de la cavité. Ce modèle prend en compte les interactions entre cavités. Le dernier chapitre montre l'influence du cyclage en pression d'hydrogène, sur la morphologie et la statistique de répartition de l'endommagement. L'effet du temps de maintien à pression atmosphérique entre deux cycles consécutifs est aussi étudié.

**Chapitre A**  
**Etude bibliographique**

Ce chapitre bibliographique reprend quelques-unes des études disponibles dans la littérature concernant les propriétés diffusives des élastomères et leurs modes d'endommagement par cavitation. Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord la structure générale des élastomères en traitant de leur comportement mécanique et de leurs propriétés de transport de gaz. Ensuite, nous nous intéresserons aux travaux réalisés sur la cavitation induite par un chargement mécanique. Enfin, nous terminerons par le cas particulier de cavitation sous décompression de gaz. Nous tenons à faire savoir au lecteur que notre étude porte sur un élastomère non chargé. De ce fait, le cas des élastomères chargés sera très peu évoqué dans cette partie.

## **A.1. Quelques propriétés mécaniques et diffusives des élastomères**

Qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, les élastomères sont composés de longues chaînes principalement carbonées appelées macromolécules. Dans le cas où ces chaînes se replient et se déploient dans l'espace pour adopter une configuration aléatoire, la structure résultante est dite amorphe, structure typique des élastomères. Dans les paragraphes qui suivent, quelques considérations très générales sont données sur les élastomères à l'attention du lecteur non familier à ce type de matériau.

### ***A.1.1. Propriétés mécaniques des élastomères***

Les chaînes macromoléculaires constituant un élastomère sont de différentes longueurs. Avant la réticulation, ces chaînes sont enchevêtrées et se regroupent sous forme de pelote statique tout en restant libre de mouvement les unes par rapport aux autres. Ainsi, sous l'action d'une sollicitation mécanique, ces chaînes macromoléculaires peuvent se déplier et s'arranger suivant la direction de sollicitation. Afin d'assurer la cohésion du matériau, des liaisons chimiques sont créées entre les chaînes macromoléculaires pour obtenir un matériau ayant une certaine rigidité. C'est le processus de vulcanisation. Ces liaisons appelées points de réticulation ne sont pas créées de façon totalement homogène : le réseau peut donc comporter des hétérogénéités de densité et de points de réticulation. La déformation maximale que peut atteindre un élastomère vulcanisé dépend du nombre de points de réticulation du réseau macromoléculaire, généralement quantifiée par la densité de réticulation. De ce fait, plus la densité de réticulation est faible, plus la flexibilité des chaînes est grande, donc une grande déformabilité macroscopique du matériau. Cependant, d'autres propriétés dépendent aussi du taux de réticulation (*Figure A-1*) telles que la résistance à la rupture et à la fatigue, la dissipation, la dureté, .... Mais, ces dépendances évoluent souvent de manière antagoniste et il est difficile de trouver un taux de réticulation satisfaisant aux différents critères de comportement. De la même manière que le nombre de points de réticulation, plus la longueur des ponts entre chaînes est importante, plus les mouvements entre les chaînes qu'ils relient sont facilités. Mais la longueur de ces ponts reste généralement très inférieure à la distance entre deux nœuds de réticulation. La littérature ne fait pas état d'une influence de cette longueur des ponts sur les propriétés mécaniques de l'élastomère si ce n'est une légère augmentation de la résistance à la rupture et à la déchirure. Par contre, l'hétérogénéité de réticulation améliore les propriétés mécaniques par une meilleure dissipation de l'énergie de déformation (*Grobler, 1994*).

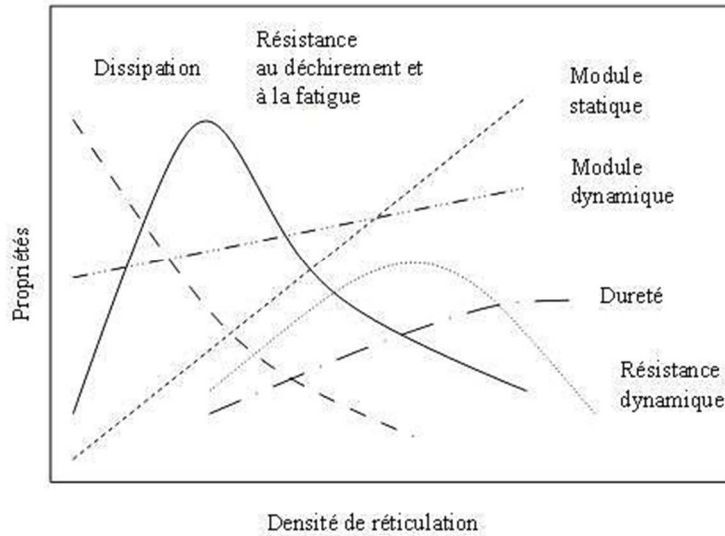


Figure A-1: Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés mécaniques (G'Sell, 1997)

Un élastomère est capable de supporter des déformations très importantes qui peuvent atteindre 600 % à 1000 % selon sa composition et ses conditions d'utilisation. Cette élasticité du matériau dépend de la variation d'entropie liée à l'orientation aléatoire des chaînes macromoléculaires. Généralement, les élastomères sont quasi-incompressibles avec, en petites déformations, un coefficient de Poisson  $\nu$  proche de 0,5. Néanmoins, leur comportement peut évoluer avec la température. En effet, la transition de comportement des élastomères avec la température peut être associée aux différentes relaxations moléculaires, i.e. à l'activation de changements de conformation locale.

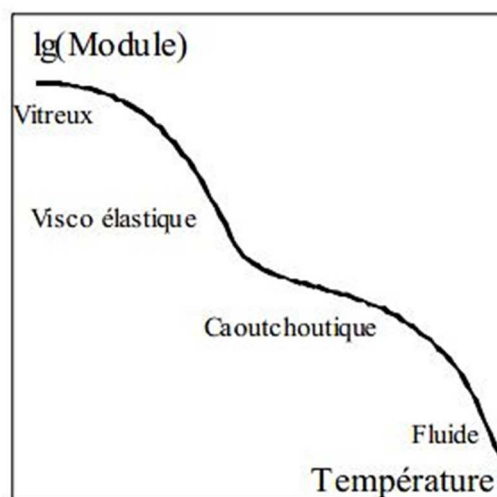


Figure A-2: Evolution schématique du module de Young d'un élastomère non chargé avec la température

Macroscopiquement, cela se traduit par des évolutions de comportement plus brutales pour certaines gammes de température (Figure A-2). Quand la température augmente, le module d'élasticité diminue brutalement et peut être divisé par 100 ou 1000 sur un intervalle de 5 à 10

°C. Elle correspond au moment où les macromolécules acquièrent assez de mobilité pour être le siège de changements importants de conformation. La température à laquelle ce changement brusque de module d'élasticité se produit est appelée température de transition vitreuse  $T_g$ .

D'autres phénomènes peuvent caractériser le comportement mécanique des élastomères:

- La viscoélasticité : la réversibilité du matériau n'est pas immédiate. La mobilité des atomes des chaînes macromoléculaires confère aux élastomères une composante visqueuse qui dépend des conditions de sollicitations. En effet, lors d'essais de chargement cyclique, une différence peut être observée entre les contraintes mesurées lors du chargement et celles mesurées lors de la décharge. Cette hystérésis peut être d'origine visqueuse.

- L'effet Mullins : lorsqu'un élastomère vierge est soumis à un chargement cyclique, l'effort appliqué initialement pour déformer le matériau jusqu'à un niveau donné demeure supérieur à celui nécessaire pour atteindre le même niveau de déformation aux cycles suivants. Ce phénomène appelé effet Mullins (*Mullins, 1969*) est recouvrable partiellement à température ambiante sur des temps très longs (de l'ordre de plusieurs jours) ou en quelques heures à des températures proches de celle de la réticulation du matériau. En considérant que l'élastomère subit de fortes déformations, l'effet Mullins s'explique entre autres par des considérations faisant intervenir les chaînes macromoléculaires. En effet, à chaque déformation, un certain nombre de chaînes atteignent leur limite d'extensibilité. De ce fait, les chaînes ayant rompu lors de la première déformation ne participent plus aux déformations suivantes, d'où l'adoucissement de la contrainte observé entre deux montées en déformation (*Diani, 2009*).

- L'effet Payne : sous sollicitation périodique à une fréquence donnée, une chute du module de conservation peut être observée. Ce phénomène est appelé effet Payne (*Payne, 1962a, 1962b*). Il est négligeable pour de petites déformations.

La majorité des applications implique des élastomères à l'état caoutchoutique : dans cet état et pour des déformations inférieures à 100 %, le comportement des élastomères est considéré comme élastique linéaire (*Perez, 1998*). Pour de plus grandes déformations, un comportement non linéaire est observé.

### **A.1.2. Perméation de gaz dans les élastomères**

Lorsqu'un élastomère est en contact permanent avec un gaz, ce dernier se dissout dans le matériau jusqu'à saturation. Afin de caractériser ce phénomène, un certain nombre de paramètres sont nécessaires pour décrire à la fois la phase transitoire de diffusion du gaz dans l'élastomère et l'état final caractérisé par la quantité de gaz contenue dans le matériau. Ces paramètres sont respectivement le coefficient de diffusion et la solubilité. Ils sont définis pour un couple espèce diffusante/matériau (*van Amerongen, 1964*).

#### **A.1.2.1. Diffusion et solubilité**

La perméabilité  $P_e$  d'un matériau caractérise sa capacité à se laisser traverser par un fluide. Elle est le produit de la solubilité  $S$  et de la diffusion  $D$ .



La diffusion est le processus par lequel une molécule traverse la matrice élastomère par une succession de mouvements aléatoires. Ce paramètre exprimé en  $m^2/s$ , a été mis en place par Fick pour définir, dans la première loi qui porte son nom, le vecteur densité de courant de particules noté  $J$  tel que:

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} C \quad (\text{A.1})$$

avec  $C$  étant la concentration de l'espèce diffusante à l'endroit de calcul du flux  $J$ .

Cette formule a été proposée par Fick par analogie avec les équations de la chaleur. En régime transitoire, la deuxième loi de Fick permet de relier la concentration de l'espèce diffusante au temps et à sa position dans le matériau:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C \quad (\text{A.3})$$

La solution de cette équation donne le profil de concentration dans la membrane élastomère. Une fois l'état stabilisé atteint, le matériau contient une certaine quantité de gaz, définie comme la solubilité  $S$  qui s'exprime en  $\text{mol}/\text{Pa}/m^3$ . Cette grandeur dépend de la pression du gaz à l'extérieur, et suit dans les cas simples la loi de Henry. Cette loi traduit l'état saturé et, dans un problème de prise en masse, est vérifiée localement au bord (*Henry, 1803*):

$$C = P \times S \quad (\text{A.4})$$

Par ailleurs, la détermination des coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité d'un gaz peut se faire par différentes techniques expérimentales. En général, seuls deux coefficients sont déterminés, le troisième étant déduit à partir de l'équation A.4. Parmi ces techniques, nous pouvons citer :

- La méthode du « temps retard » qui consiste à mesurer, au cours du temps, la quantité de gaz diffusant qui a traversé la membrane d'un matériau donné. A partir de la deuxième loi de Fick (équation A.3), il est possible de montrer qu'aux temps longs, la quantité de gaz ayant traversé la membrane est linéaire avec le temps, traduisant le régime permanent ;

- La gravimétrie ou méthode de sorption-désorption où une membrane d'élastomère est plongée dans un bain de gaz diffusant. La masse de l'échantillon est mesurée régulièrement afin de tracer son évolution au cours du temps. La pente de la courbe obtenue permet de déterminer le coefficient de diffusion du gaz dans le matériau. L'état saturé est atteint lorsque la masse de l'échantillon se stabilise ;

- L'analyse de désorption thermique (TDA) qui repose sur la mesure de la quantité de gaz désorbée au cours du temps par un échantillon préalablement saturé. Au cours de la décompression, une partie du flux de gaz est récupérée toutes les 5 min afin d'analyser la quantité de gaz qui s'échappe de l'échantillon par chromatographie. De la même manière qu'en gravimétrie, le coefficient de diffusion est déduit à partir de l'évolution de la concentration de gaz au cours du temps (Yamabe, 2009).

Ces techniques de mesures sont les plus rencontrées dans la littérature. Cependant, il en existe d'autres toutes aussi performantes comme la technique du fil vibrant (*Boyer, 2003*).

### A.1.2.2. Paramètres influençant les propriétés de transport

De multiples facteurs influencent le transport de gaz dans les élastomères. L'intérêt est porté particulièrement sur les effets des variables d'état ainsi que sur la nature du diffusant et de l'élastomère qui, jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de transport de gaz.

#### ➤ La température

A une pression donnée, de nombreuses études de la littérature suggèrent que les coefficients de transport ( $D$ ,  $S$  et  $P_e$ ) dépendent de la température (Rogers, 1985), via la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (\text{A.5})$$

Le terme  $D_0$  représente la valeur limite du coefficient de diffusion pour une agitation moléculaire infinie ( $T \rightarrow \infty$ ) et  $E_D$  désigne l'énergie d'activation apparente du processus de diffusion. En fait, l'énergie d'activation représente physiquement le niveau d'énergie qu'une molécule de gaz doit atteindre pour faire un saut entre deux positions; elle est toujours positive et est d'autant plus élevée que les forces cohésives entre les chaînes sont fortes. Ces 2 termes sont constants et particuliers au gaz et à l'élastomère étudié. L'équation A.5 suggère que le coefficient de diffusion du gaz augmente avec la température. Pour vérifier cette théorie, Emily Ho a réalisé des tests de perméation sur plusieurs types d'élastomères soumis à différents gaz ( $H_2$ ,  $He$ ,  $N_2$ ) à des pressions variant entre 0,1 MPa à 100 MPa et à des températures allant de l'ambiante à plus de 200 °C (Ho, 2002). A l'issue de cette étude, les coefficients de diffusion qu'il obtient par les tests de perméation sont en parfait accord avec la formulation théorique donnée par la loi d'Arrhenius. De la même manière, il a aussi montré que le coefficient de solubilité augmente avec la température.

#### ➤ La pression

La dépendance des coefficients de transport avec la pression varie grandement selon la gamme de pression étudiée. Pour des gaz dont la température critique est basse (inférieure à la température ambiante), les coefficients de transport sont indépendants de la pression, et le régime de Henry s'étend jusqu'à des pressions supérieures à 10 MPa (Ho, 2002). C'est le cas de l'hydrogène dont la température critique est de -240 °C. Pour les gaz dont la température critique est plus haute, cela n'est plus vrai. En effet, à des pressions plus importantes (dépendant du type de gaz), des déviations de la loi de Henry peuvent être observées, dues à la compression du gaz. C'est le cas du  $CO_2$  (Briscoe, 1995) qui ne peut pas être considéré comme un gaz parfait (température critique à 31,3 °C). Il devient donc nécessaire d'exprimer l'équation A.4 en termes de fugacité, et non en pression, pour tenir compte de la compressibilité des molécules de gaz :

$$C = f \times S \quad (\text{A.6})$$

avec  $f$  (en Pa) étant la pression partielle du gaz corrigée par un facteur de compressibilité noté  $Z$  (sans unité) qui dépend du type de gaz tel que :

$$f = Z \times P \quad (\text{A.7})$$

Le coefficient de diffusion, quant à lui, est affecté par la compétition de deux phénomènes opposés. D'une part, sous l'effet de la pression, le réseau macromoléculaire a tendance à se densifier et à combler les espaces libres où les molécules de gaz peuvent progresser. D'autre part, la pression fait augmenter la concentration en molécules, ce qui peut plastifier l'élastomère et faire augmenter le volume libre. Pour ces cas particuliers, la littérature propose la relation suivante pour décrire le coefficient de diffusion d'un gaz dans un élastomère (Naito, 1996) :

$$D(P, C) = D_0 \exp(\beta P + \alpha C) \quad (\text{A.8})$$

où  $D_0$  est le coefficient de diffusion quand  $P \rightarrow 0$  et  $C \rightarrow 0$ ,  $\beta$  est un terme négatif qui représente la densification de la matrice élastomère sous l'effet de la pression, et  $\alpha$  représente le terme d'accroissement de la concentration par la plastification de l'élastomère.

➤ La nature de l'élastomère et du gaz diffusant

Corréler la diffusion des gaz avec la nature de l'élastomère semble difficile dans la mesure où la modification d'une caractéristique de l'élastomère, comme sa densité de réticulation, affecte obligatoirement ses propriétés, et donc le transport de gaz (Naylor, 1989). En effet, quel que soit le taux de réticulation, les chaînes macromoléculaires n'occupent pas la totalité du volume et laissent de petits espaces ou volumes libres entre les mailles du réseau. En fonction de la taille de ces interstices, des molécules de gaz peuvent venir s'y loger et diffuser. De ce fait, dans le cas d'un élastomère non chargé, la vitesse de diffusion dépend du nombre et de la distribution des micro-vides préexistants au sein du matériau. Cela est reflété par plusieurs paramètres dont les principaux sont :

- La flexibilité des chaînes qui, lorsqu'elle est importante, tend à diminuer l'énergie de cohésion de ces chaînes, ce qui augmente le coefficient de diffusion (Van Amerongen, 1950);
- La transition vitreuse qui est étroitement liée à la flexibilité des chaînes. En général, dans une famille d'élastomères, quand  $T_g$  augmente, l'énergie d'activation de la diffusion  $E_D$  augmente, ce qui diminue le coefficient de diffusion (Meares, 1954; Michaels, 1963). L'équation A.5 de type Arrhénius permet de vérifier cette dépendance ;
- Les plastifiants qui peuvent opérer par leur action mécanique en séparant les chaînes macromoléculaires. Ils augmentent ainsi la mobilité de ces chaînes et facilitent la diffusion des molécules absorbées (Stannett, 1968) ;
- La nature et la taille des molécules de gaz qui traversent le matériau jouent un rôle important dans la détermination des coefficients de transport. De même, la forme des molécules (formes sphériques ou allongées) a aussi un effet notable (Stannett, 1968). Pour un élastomère donné, et à une température fixée, le coefficient de diffusion décroît en général avec l'augmentation de la taille du pénétrant (Comyn, 1985). Et hormis l'interaction spécifique polymère-gaz, la solubilité semble peu affectée par la taille de la molécule de gaz.

Au vue de l'influence de ces différents paramètres, il ressort que la compréhension complète des mécanismes de transport au niveau moléculaire reste encore un enjeu majeur. Néanmoins, dans le cas de petites molécules comme l'hydrogène, les phénomènes de sorption

ainsi que l'influence des différents paramètres sont relativement bien connus dans les élastomères.

## A.2. Cavitation d'origine mécanique des élastomères

D'une manière générale, l'amorçage de l'endommagement quel qu'il soit d'un élastomère correspond à la disparition de certaines liaisons moléculaires sous l'effet combiné des sollicitations extérieures et de l'activation thermique. Dans ce sens, un mécanisme particulier de rupture peut avoir lieu pour des changements hydrostatiques positifs : c'est le phénomène de cavitation. Des cavités se créent au sein du matériau afin d'accommoder l'augmentation de volume globale engendrée par la sollicitation, la matière demeurant localement quasi-incompressible dans les zones sans cavités. Par contre, macroscopiquement, la cavitation rend le matériau compressible.

### A.2.1. Apparition de la cavitation

Le phénomène de cavitation dans les élastomères a été observé, pour la première fois, dans les années 30 (*Busse, 1938; Yerzley, 1939*) au centre de fines éprouvettes, sollicitées en traction uni-axiale. Par la suite, Gent et Lindley ont conduit en 1959 une campagne d'essais appelée « Poker Chip Test », qui consiste à soumettre en traction des disques fins afin de générer une composante hydrostatique au centre du matériau (*Figure A-3*). Le matériau étudié est un caoutchouc naturel chargé au noir de carbone.

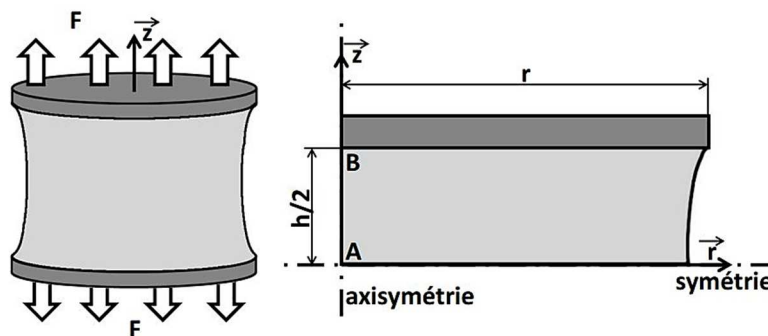


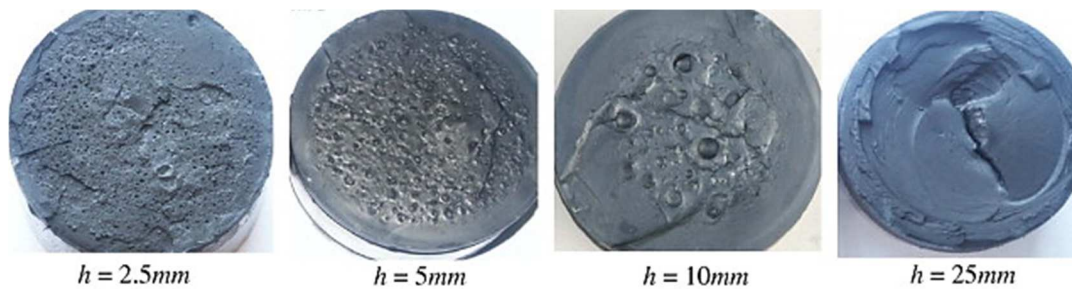
Figure A-3: Représentation schématique et en coupe de l'essai du « Poker Chip Test » (*Gent, 1959*)

Les observations et mesures réalisées sur des échantillons post-mortems montrent un changement de pente dans la courbe de traction au moment de l'apparition d'une cavité centrale (*Lindsey, 1967*). Et l'analyse faite sur les champs de contraintes montre une dépression hydrostatique maximale au centre de l'échantillon (point A sur la *Figure A-3*), dépression qui peut être reliée à la contrainte de traction par la relation :

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{2} Tr(\overline{\sigma}) \left(1 + 2 \frac{h^2}{r^2}\right) \quad (\text{A.9})$$

pour  $h \ll r$  où  $F$  est la force de traction exercée sur les surfaces des cylindres métalliques,  $A$  la surface d'un plateau,  $r$  et  $h$  respectivement le rayon et la hauteur du cylindre d'élastomère et  $Tr(\overline{\sigma})$  la trace du tenseur des contraintes au centre de l'échantillon.

Une étude faite sur la variation de l'épaisseur du cylindre (*Figure A-4*) a montré que la répartition des contraintes dans l'échantillon est influencée par la géométrie, et plus particulièrement par le rapport entre  $r$  et  $h$  (*Gent, 1959*).



*Figure A-4: Cavitation dans des cylindres en styrène-butadiène de 100 mm de diamètre pour différentes épaisseurs ( $h$ ), cylindres soumis à une traction suivant leurs faces circulaires (*Hocine, 2011*)*

En effet, les éprouvettes très fines ont leur zone centrale dilatée de façon homogène avec une dépression hydrostatique homogène ; et plus l'épaisseur de l'éprouvette est importante, plus la dépression hydrostatique diminue au centre de l'échantillon pour une même contrainte de traction imposée. Ceci explique la diminution de la force de traction nécessaire pour générer la cavitation. Les résultats de *Gent et Lindley de 1959*, font apparaître aussi une relation linéaire entre la dépression critique  $P_c$  déclenchant l'apparition de cavités et le module de Young  $E$  du matériau :

$$P_c = \frac{5}{6} E \quad (\text{A.10})$$

Ces résultats ont été confirmés sur des élastomères non chargés (*Cho, 1988, 1987*). Parallèlement, la plupart des critères de cavitation obtenus expérimentalement et recensés dans la littérature sont à l'image de celui de *Gent* : ils relient l'apparition d'une cavité, pour un chargement purement mécanique, à une instabilité en pression hydrostatique, à un taux de déformation (*Oberth, 1965*) ou à un allongement maximal de chaînes macromoléculaires (*Volokh, 2010, 2007*). Par contre, bien que ces études permettent de détecter la cavitation par un changement de pente sur la courbe de traction, aucun suivi visuel de l'endommagement n'est fait et rien ne prouve que le changement de pente constaté corresponde bien à la formation de cavités. Des travaux récents réalisés avec des moyens de suivi optiques ont permis de lever le doute à ce sujet.

### **A.2.2. Techniques de détection et d'observation**

Les difficultés d'observation et de quantification des cavités dans leur ensemble sont un des facteurs limitants pour l'étude de leur formation et de leurs interactions. Depuis le « Poker Chip Test », plusieurs techniques d'analyse ont été développées dans la littérature. Cependant, pour certaines, leur applicabilité reste limitée par la nature de l'élastomère.

#### **A.2.2.1. Variation de volume**

La cavitation correspond à la formation d'un certain nombre de vides au sein du matériau. Elle se manifeste donc par une augmentation de volume de l'échantillon endommagé

(*Naqui, 1993*). Cette technique consiste, dans un premier temps, à évaluer la densité du matériau sain en mesurant par exemple la poussée d'Archimède exercée sur l'éprouvette placée dans de l'eau distillée. La balance de Mohr peut être utilisée pour l'évaluation de ce paramètre. Dans un deuxième temps, il s'agit de refaire cette mesure sur la même éprouvette post-mortem. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur la fraction volumique des cavités mais ne donne aucune information sur la répartition spatiale et la morphologie de l'endommagement. Par ailleurs, les variations de volume mesurées sont faibles (de l'ordre de 0,1 %), donc très sensibles à la précision de mesure.

#### A.2.2.2. La micro-tomographie

La micro-tomographie est une technique d'analyse 3D très récente, fournissant une image volumique de la répartition du coefficient  $\mu$  d'absorption linéaire des rayons  $X$  d'un corps ou d'un volume donné. Etant donné que les vides ou cavités agissent comme autant de diffuseurs de lumière, leur apparition entraîne une modification des propriétés optiques du matériau. Non seulement la micro-tomographie donne des informations sur la surface du matériau endommagé (fissures en surface et défauts) mais aussi, elle permet de visualiser la morphologie de l'endommagement dans le volume de l'échantillon (*Masquelier, 2013*). Ceci permet d'accéder à la localisation des cavités, à leur taille et à leur nombre par unité de volume. Egalement, la méthode de diffusion des rayons  $X$  soit aux grands angles (WAXS), soit aux petits angles (SAXS), donne des informations très riches concernant les zones déformées du matériau. Par exemple, la méthode SAXS permet une étude in-situ des processus de déformation pour des vitesses modérées de l'ordre de 0,5 mm/min (*He, 1996*). Afin de mesurer les déformations induites par l'apparition de fissures ou de cavités dans un élastomère, Bubeck couple ses essais de traction uniaxiale à des mesures de micro-tomographie (*Bubeck, 1991*). La mesure de l'intensité du rayonnement transmise par le matériau lors de l'essai de traction lui donne la déformation totale. Par la suite, la déformation induite par l'apparition de l'endommagement est déduite de l'analyse de l'invariant absolu de la diffusion des rayons  $X$ . D'ailleurs, dans le cas d'un matériau initialement transparent ou translucide, la mesure de l'intensité du faisceau transmis peut donner des indications sur le tout début de l'endommagement (*Dijkstra, 1994*). Néanmoins, ces informations restent parfois difficiles d'exploitation sur un grand volume, dans la mesure où elles sont fonction de l'échelle d'observation : quelques centaines d'angströms en SAXS, contre 20 angströms en WAXS.

#### A.2.2.3. L'émission acoustique

D'utilisation récente, cette méthode non destructive permet d'analyser rapidement la totalité du volume de l'échantillon et d'évaluer dans certains cas la quantité de cavités. En effet, la présence de cavités dans le matériau en général, vient perturber fortement la propagation d'ondes ultrasonores (*Kakavas, 1992, 1991; Takaoka, 2008*). Cette technique repose sur la comparaison du signal mesurée sur l'échantillon endommagé par rapport au signal pris sur une éprouvette étalon de même géométrie; ce qui donne une estimation de l'instant d'initiation de la cavitation et de la quantité de cavités présentes dans l'éprouvette (*Yamabe, 2011*). Cependant, elle donne peu d'informations relatives à la répartition des cavités dans l'épaisseur et à leur morphologie. De plus, pour être détectées, les cavités doivent être de dimension spatiale

supérieure à  $60 \mu\text{m}^2$  et situées à une profondeur supérieure à  $80 \mu\text{m}$  ; ce qui est largement plus grand que la taille des cavités observées en général (environ  $15 \mu\text{m}^2$ ) sur un élastomère soumis à un chargement de traction (*Gent, 1969; Liebowitz, 2013*).

#### A.2.2.4. Le suivi optique

Ce procédé de visualisation est utilisé pour caractériser morphologiquement et quantitativement les cavités. La première étape concerne l'acquisition des images durant l'expérience avec la technique la mieux adaptée par rapport aux paramètres dont on veut voir l'évolution. Elle dépend donc du matériau analysé et de l'échelle de travail souhaitée. Les équipements les plus utilisés sont le microscope optique (grossissement jusqu'à  $\times 100$ ) et le microscope électronique à balayage (grossissement jusqu'à  $\times 50000$ ) avec une résolution en épaisseur faible de quelques microns. Dans ce cas l'échantillon post-mortem, à défaut d'être conducteur, doit être métallisé ; c'est le cas des élastomères en général. Une autre technique est d'utiliser une camera CCD (Charge-Coupled Device) avec un logiciel adapté pour avoir un suivi optique et in-situ de l'endommagement (*Cristiano, 2010; Jaravel, 2011*). Par la suite, les images sont traitées afin d'extraire les informations telles que le taux de cavités et leur morphologie. Le suivi optique impose une limite par rapport à la taille minimale des cavités détectées (la résolution dépend du type de camera) et par rapport à la prise d'images qui est faite sur un seul plan en 2D (pas d'informations sur l'épaisseur). Cependant, les taux surfaciques de cavités mesurés peuvent être extrapolés à des taux volumiques (*Russ, 1986*) avec une marge d'erreur fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Il faut aussi remarquer que la technique de suivi optique se limite à l'observation d'échantillons aux dimensions relativement petites.

### A.2.3. *Modèles de cavitation associés*

Sous chargement purement mécanique, la cavitation se manifeste par l'apparition et la croissance de cavités au sein du matériau. Pour modéliser ce phénomène à des fins de prédiction ou de dimensionnement de structures, deux approches se distinguent dans la littérature. Une première approche consiste à considérer, à une échelle *locale*, une cavité unique comme étant représentative du phénomène de cavitation. En effet, à partir de l'évolution de la cavité dans le volume, un critère de cavitation est défini et toutes les cavités sont supposées suivre ce critère. De plus, cela suppose que les cavités sont éloignées les unes des autres et n'interagissent pas entre elles. Le choix de cette approche permet de simplifier le modèle à un volume contenant une seule cavité. Quant à la seconde approche, elle prend en compte à une échelle macroscopique l'ensemble du champ de cavités. Cela implique une connaissance de la morphologie de l'endommagement. De ce fait, elle nécessite l'introduction de variables d'endommagement statistiques dans le modèle pour la répartition des cavités dans le volume. Cette approche considère les interactions entre cavités. Par ailleurs, quelle que soit le type d'approches, il est nécessaire de définir au préalable le Volume Élémentaire Représentatif (*VER*) optimal pour la modélisation.

#### A.2.3.1. Modèles à cavité unique

De manière générale, ces modèles reposent sur l'existence d'un défaut initial et/ou la présence d'une instabilité physique dans le matériau sain. Il convient donc de distinguer les

études concernant la croissance d'une cavité préexistante et celles concernant la naissance d'une cavité.

➤ Croissance d'une cavité préexistante

Du point de vue théorique, Ball (Ball, 1982) est probablement le premier à avoir fait un développement mathématique rigoureux sur le phénomène de cavitation. Il a considéré un VER quelconque de forme sphérique, avec en son centre une cavité sphérique, soumis à une pression  $P_{ext}$  uniformément répartie sur la surface extérieure. Il a ainsi proposé une expression de la pression hydrostatique qui gouverne la nucléation d'une cavité au milieu de ce VER. En effet, en prenant en compte la tension de surface  $\gamma$  qui tend à refermer la cavité si celle-ci est suffisamment petite, il est possible de déterminer l'évolution de l'énergie potentielle  $E_{pot}$  d'une sphère creuse de rayon intérieur initial  $R_{int,0}$  soumise à une dépression hydrostatique en fonction de l'allongement tangentiel du rayon intérieur  $\lambda = R_{int}/R_{int,0}$  et de déterminer la ou les dimensions admissibles pour la cavité (Dollhofer, 2004). La Figure A-5 donne une illustration schématique de cette évolution. L'énergie potentielle est donnée par :

$$E_{pot} = W + E_{\gamma} - W_{P_{ext}} = \iiint_{R_{int}} w dR + 4\pi\gamma R_{int}^2 + P_{ext} A_{ext} (R_{int} - R_{int,0}) \quad (A.11)$$

avec  $W$  l'énergie de déformation calculée comme l'intégrale sur la sphère creuse de la densité d'énergie de déformation  $w$ ,  $E_{\gamma}$  l'énergie de tension de surface,  $A_{ext}$  la surface extérieure du VER et  $W_{ext}$  le travail de la force extérieure. Les résultats obtenus montrent que la tension de surface joue un rôle prépondérant et que la pression hydrostatique critique est  $P_c = 6P/E$ .

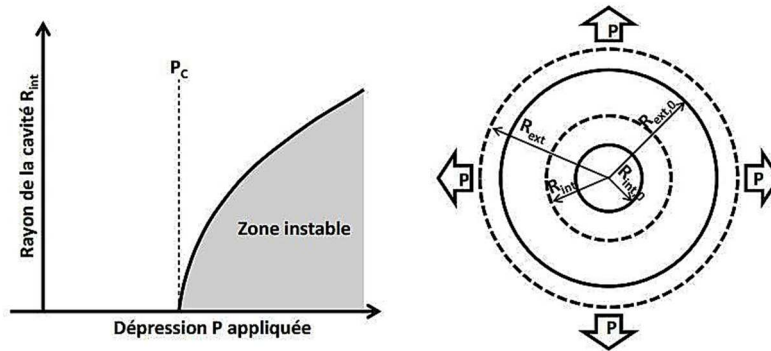


Figure A-5: Evolution du rayon intérieur d'une cavité sphérique (à gauche) et représentation schématique de cette évolution en fonction de la dépression hydrostatique appliquée (Ball, 1982)

En effet, le calcul effectué avec une petite cavité de 50  $\mu\text{m}$  de rayon initial avec donc une contribution de la tension de surface moindre, a montré une augmentation des dimensions de la cavité avec la force extérieure imposée. Ce résultat est confirmé expérimentalement par l'évolution du rayon de cavités (Figure A-6a) observées in-situ sur un film adhésif (Muralidharan, 2006). Par contre, le niveau de pression critique obtenu expérimentalement est plus grand que celui prédit par le modèle. Comme illustré sur la Figure A-6, Muralidharan observe deux populations de cavités. La première population (comme la cavité (a) sur la Figure



A-6b) apparaît pour des pressions hydrostatiques faibles ( $P^* = 3$ ). Quant à la seconde population (cavité (b) sur la *Figure A-6b*), plus importante, elle apparaît optiquement à des pressions hydrostatiques élevées ( $P^* = 19$ ) et grossit plus vite que la première population.

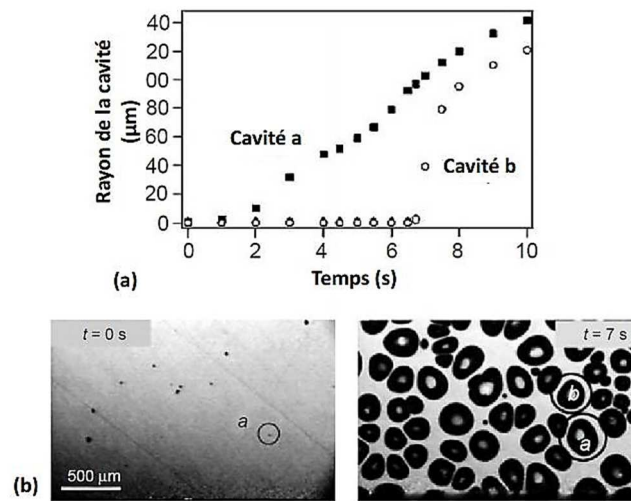


Figure A-6: (a) suivi des dimensions de 2 cavités observées sur un film adhésif et (b) visualisation de ces cavités à deux instants correspondant respectivement à  $t = 0$  s avec  $P^* = 3$  et à  $t = 7$  s avec  $P^* = 19$  (Muralidharan, 2006)

Une explication à cet écart de niveau de pression critique entre le numérique et l'expérience peut être l'identification des paramètres matériau ou le choix de la taille initiale de la cavité. Cet écart s'explique aussi par le fait que le modèle numérique ne prenne pas en compte les interactions entre cavités. Cette étude a été réalisée par la suite sur un matériau compressible (Murphy, 1997; Xin-Chun, 2001), ou visqueux (Mear, 1994). Sous chargement triaxial par exemple, Pamies a développé un critère analytique d'apparition de cavités qu'il a comparé avec celui de Ball (Lopez-Pamies, 2009). La comparaison a montré que le critère de Ball était valable pour certaines classes de matériaux (compressible, isotrope, hyperélastique). Par contre, il confirme que ce critère ne peut être généralisé dans la mesure où il reste *local* : seule une cavité est prise en compte. Ceci amène la question de la représentativité de la cavité unique pour les modèles de cavitation. Dans ce même contexte, Pamies a aussi étudié l'influence du chargement triaxial sur la forme de la cavité générée (Nakamura, 2012). Les cavités sensiblement non sphériques qu'il obtient (Figure A-7), fournissent une indication sans équivoque que l'apparition des cavités dans les matériaux élastiques non-linéaires dépend du chargement triaxial appliqué et pas seulement de la composante hydrostatique.

Tous ces modèles sont basés sur une cavité préexistante justifiée par l'hypothèse de la présence d'un défaut pendant la mise en forme du matériau, ce qui n'est pas toujours le cas.

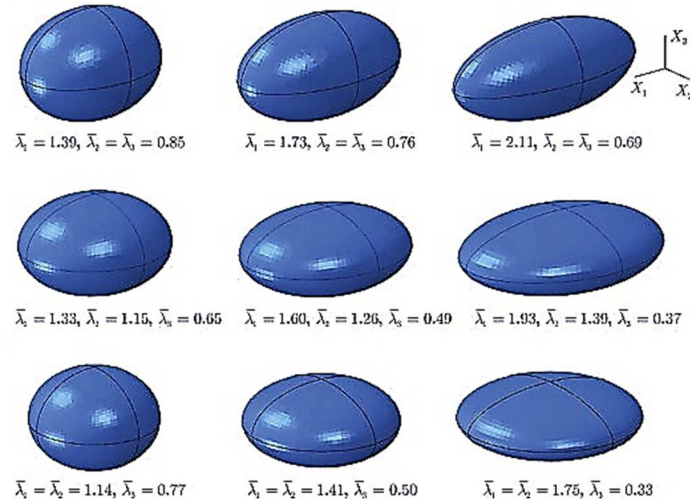


Figure A-7 : Formes de cavités obtenues pour différents types de chargement triaxial satisfaisant aux conditions de cavitation (Nakamura, 2012)

### ➤ Naissance d'une cavité

A l'inverse des modèles de cavitation prenant en compte l'existence d'une cavité initiale, il existe des modèles qui décrivent l'apparition de la cavité et son évolution. La mise en place de ces modèles suppose une connaissance (ou hypothèse) des conditions d'apparition et de croissance d'une cavité.

Considérer un matériau initialement sans défauts peut être vu comme un passage aux limites du problème de la sphère creuse en prenant une taille de cavité infiniment petite qui tend vers zéro (Ball, 1982). L'application de cette méthode donne le même critère de cavitation que celui proposé par Gent (équation A.10). Dollhofer propose le même calcul que Ball en intégrant l'énergie de déformation entre 0 et  $R_{ext}$  (équation A.11), et trouve une valeur de pression critique de (Dollhofer, 2004):

$$P_C = 0,9E \quad (\text{A.12})$$

En faisant la comparaison avec les résultats de Gent et Lindley, nous remarquons une légère différence de pente que Dollhofer justifie par l'effet de la tension de surface qui tend à refermer une petite cavité. Par conséquent, une pression plus grande est nécessaire pour ouvrir la cavité.

Pour d'autres modèles, la cavité apparaît à la suite d'une instabilité dans le matériau sain, instabilité déduite à partir d'un bilan d'énergie. Des solutions analytiques ont été développées en utilisant par exemple le principe des travaux virtuels. Ce modèle appliqué à un milieu hyperélastique infini sous chargement triaxial (Hang-Sheng, 1992) permet d'établir un critère de cavitation en contraintes principales. En considérant une loi de comportement néo-Hookéenne, ce critère s'écrit :

$$(4\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)(4\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3)(4\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2) - (5\mu)^3 = 0 \quad (\text{A.13})$$

avec  $\mu$  étant le module de cisaillement du matériau lié au module de Young  $E$  par  $E = 3\mu$ . Cette méthode permet de s'affranchir d'un défaut préexistant et de considérer des chargements complexes sans prises en compte de la position de l'instabilité. Par contre, pour la résolution analytique, il est nécessaire de se limiter à des lois de comportement simples.

### A.2.3.2. Modèles de champs de cavités

De la même manière que les modèles à cavité unique, les modèles de champs de cavités se distinguent par la croissance de défauts préexistants ou l'apparition de cavités à partir d'un matériau sain. Mais quoi qu'il en soit, ces modèles prennent en compte tout un champ de cavités permettant ainsi de montrer les interactions entre cavités.

#### ➤ Croissance de cavités préexistantes

Ces modèles sont capables de générer plusieurs cavités ayant la même taille, aléatoirement réparties dans un *VER* de forme cubique dont la taille est fonction du nombre de cavités. Une des stratégies de modélisation utilisées dans la littérature est la méthode de l'inclusion équivalente (MIE) : les cavités vides sont remplacés par des inclusions équivalentes l'enjeu étant de trouver les propriétés à affecter à l'inclusion et de quantifier les interactions avec les cavités voisines. En effet, le fait de remplacer les cavités vides par des inclusions ayant des propriétés réelles permet de se départir des problèmes de convergences de calcul liées à la prise en compte des interfaces entre les vides ou cavités et la matrice. La MIE fournit la distribution des contraintes autour des cavités et donne une estimation des interactions entre cavités. La méthode est décrite en détail dans la littérature (*Moschovidis, 1975; Mura, 2012*) et nous donnons dans ce paragraphe qu'un bref résumé.

Les solutions analytiques du problème MIE sont obtenues à partir des développements mathématiques de Ferrers (*Ferrers, 1877*) et Dyson (*Dyson, 1891*). En utilisant ces résultats, Eshelby trouve la solution exacte pour une hétérogénéité (inclusion) élastique linéaire noyée dans une matrice élastique linéaire infinie (*Eshelby, 1957*) et montre que la contrainte à l'intérieur de l'inclusion équivalente est, dans ces conditions, homogène. Toujours en élasticité linéaire, Moschovidis est allé plus loin que Eshelby, en proposant l'utilisation du développement en série de Taylor pour décrire et estimer les interactions entre cavités ou inclusions (*Moschovidis, 1975*).

Dans le contexte de la cavitation sous chargement uniaxial, Géhant utilise la MIE pour calculer les interactions mécaniques entre particules sphériques d'élastomère dans une matrice polymère amorphe rigide (*Géhant, 2000*). Dans la mesure où une particule endommagée se comporte quasiment comme un vide (*Fond, 1996*) ; la MIE peut donc fournir des informations concernant l'organisation spatiale des particules endommagées. Pour se faire, d'abord à partir d'une fraction volumique de particules, plusieurs particules de mêmes tailles sont générées dans un *VER*. La taille du *VER* est calculée en fonction de la fraction volume de particules. Ensuite, des caractéristiques élastiques sont affectées à chaque phase, les particules ayant des propriétés plus faibles que la matrice. Pour différentes fractions de particules testées, Géhant montre que la distance d'interaction effective entre particules est de l'ordre de 3 fois leur diamètre. Aussi, les distributions du niveau de contrainte hydrostatique dans les particules révèlent une forte influence de la fraction volumique comme illustré sur la *Figure A-8*.

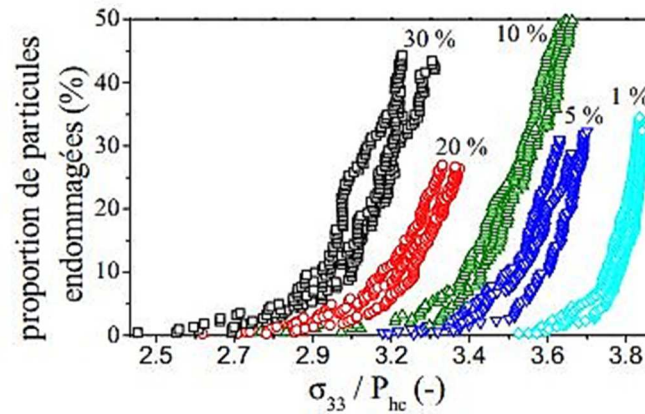


Figure A-8 : Evolution de la contrainte macroscopique  $\sigma_{33}$  en fonction de la proportion de particules endommagées pour différentes fractions volumiques, en traction uniaxiale (Géhant, 2000)

Même si cette étude n'a pas été faite avec un élastomère non-chargé, elle suggère néanmoins que la MIE peut être utilisée pour quantifier la distribution des contraintes hydrostatiques et les interactions entre particules qui, peuvent être des cavités. De plus, elle montre l'importance qu'il y a, pour une simulation numérique optimale, de connaître la taille du VER, la fraction volumique des particules (ou cavités) ainsi que leur distribution de taille et la distance minimale d'interaction entre elles. Ces données peuvent être obtenues expérimentalement par une analyse statistique sur le champ de cavités nucléées.

#### ➤ Naissance de cavités

Une autre solution consiste à utiliser la dynamique moléculaire pour modéliser la cavitation. Dans ce sens, Sixou utilise une approche moléculaire pour étudier numériquement la cavitation dans un polymère amorphe sain soumis à un chargement hydrostatique (Sixou, 2007). Une représentation de type coarse-grain est utilisée pour modéliser l'enchevêtrement du réseau macromoléculaire : la chaîne d'atomes est assimilée à un ensemble de grains liés entre eux par des potentiels atomiques attractifs, chaque grain représentant un groupement d'atomes. Cette technique permet de simuler un système constitué de plus de chaînes que dans le cas d'une représentation de chaque atome. Lorsqu'un réseau amorphe de chaînes est soumis à une dépression hydrostatique  $\sigma$ , l'augmentation de volume  $\Delta V$  est linéaire jusqu'à atteindre une valeur critique de dépression suivie par une augmentation de volume et une diminution de contrainte (Figure A-9).

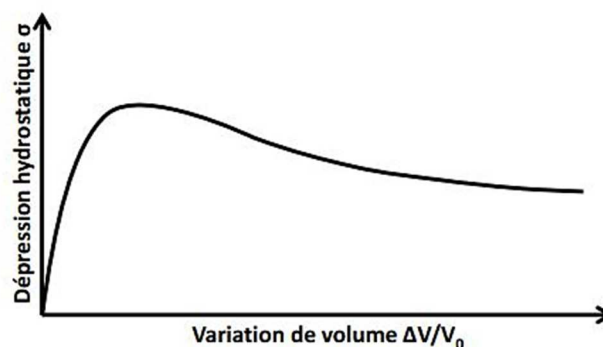


Figure A-9: Visualisation du pic de dépression hydrostatique avant augmentation rapide du volume du réseau de chaînes (Sixou, 2007)

Cette courbe, en accord avec de précédents travaux effectués sur des matériaux fondus (*Kremer, 1990*), montre l'apparition dans le matériau de zones de faible densité avant le pic de maximum de contrainte et la formation de cavités sphériques dans le cas de chaînes flexibles. La cavitation apparaît, dans ce cas, à partir d'un matériau sain sans défauts initiaux.

Morozinis a opté pour une analyse en dynamique moléculaire d'un réseau de 128 chaînes, chacune composées de 201 ou 501 grains représentant un groupement  $CH_2$  et réticulées en 64 points pour former un réseau de polyéthylène (*Morozinis, 2012*). Il montre à partir de cette étude que l'application d'un chargement en traction sur un système stabilisé entraîne l'apparition de cavités dans le matériau initialement sain à partir d'un certain niveau de dépression mécanique proche de la valeur du module de Young du matériau. Ces cavités, qui se forment pour permettre au système de minimiser son énergie, se referment lorsque le chargement est supprimé.

### **A.3. Cavitation induite par décompression gazeuse**

La cavitation des élastomères est souvent décrite dans la littérature comme le résultat d'un chargement purement mécanique mais, elle peut être induite par un chargement de gaz. En effet, après une phase de saturation, dès que la pression extérieure de gaz est relâchée, l'expansion du gaz dissout dans le matériau étant plus rapide que la désorption du gaz hors du matériau, peut générer des sites (ou nucléi) sous forme de cavités. Et pour des conditions extrêmes de chargement, l'endommagement est tel qu'il s'apparente à un phénomène de moussage. Ceci montre que les propriétés de sorption de certains solvants peuvent être très endommageantes pour les élastomères. Le niveau d'endommagement dépend de la nature du gaz et de celle de l'élastomère, mais aussi des conditions de décompression (température, pression de saturation, vitesse de décompression, cycles de chargement en gaz).

#### **A.3.1. Origine des cavités**

De la même manière que dans le cas d'un chargement purement mécanique, deux possibilités existent pour expliquer la cavitation par décompression de gaz : l'apparition de cavités à partir d'un matériau sain ou la croissance de défauts préexistants.

Pour justifier l'approche d'une possible croissance de cavités initiales, il faut reconsidérer l'élastomère à l'échelle du réseau de chaînes (*Figure A-10*). Un élastomère sain contient un certain nombre de volumes libres pouvant être assimilés à des cavités (*Campion, 1975*). Du fait des fluctuations de densité de chaînes et de points de réticulation, la taille des volumes libres peut varier entre 2 et 200 nm (*Haward, 1970*). Ces volumes libres, ainsi que les défauts ou les impuretés présentes lors de la mise en forme du matériau (*Gent, 1969*), peuvent conduire localement à une concentration de contrainte, donc à un possible développement de cavités.

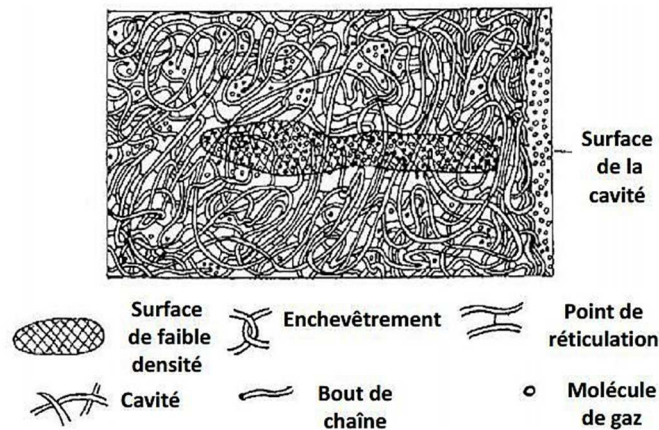


Figure A-10: Représentation schématique d'un réseau de chaînes saturé en gaz (Stewart, 1970)

L'autre cause possible évoquée dans la littérature (Figure A-11) est la formation d'agglomérats de gaz pendant la décompression qui conduit à la fissuration du matériau et à l'apparition de cavités visibles à l'œil nu (Yamabe, 2009).

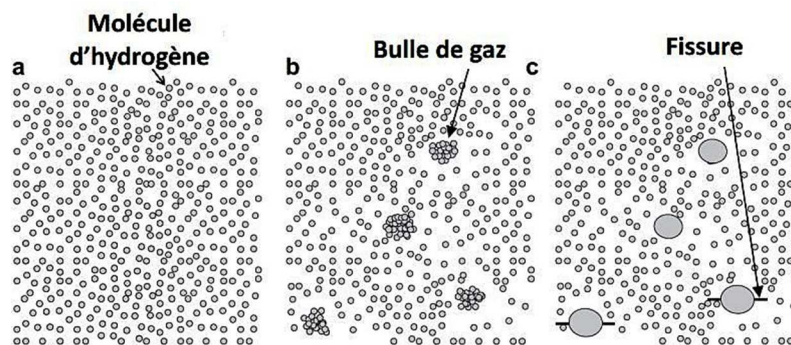


Figure A-11: Reconstitution de la cavitation (a) hydrogène dissout à la fin de la saturation, (b) formation de bulles de gaz par agglomérations de molécules d'hydrogène, (c) cavitation par concentrations de contraintes induites par les bulles (Yamabe, 2009)

L'origine de l'endommagement est corrélée avec l'accélération de la diffusion de gaz vers l'extérieur pendant la décompression, induisant un gonflement de l'échantillon (Lorge, 1999). En mesurant par LVDT (Linear Variable Differential Transformer) la variation d'épaisseur de l'échantillon au cours de la décompression (saturation en  $CH_4$  d'un PEBD), une compétition entre deux phénomènes est notée (Jarrin, 1964) : une contraction de l'échantillon due à la désorption et en même temps sa dilatation en raison de la décroissance de la pression hydrostatique. En effet, les molécules de gaz proches des bords de l'échantillon diffusent plus vite vers l'extérieur, ce qui explique la contraction en surface ; néanmoins, la concentration de gaz reste encore très élevée à cœur. Jarrin suggère que cette compétition se manifeste par des contraintes de tension en peau parallèles à la surface de l'échantillon et des contraintes de compression en cœur, contraintes qui dépendent de la cinétique de diffusion influencée par la vitesse de décompression. Les cavités apparaissent, dans ce cas, lorsque la résistance mécanique du matériau devient inférieure à ces contraintes. La multiplication et la propagation de ces cavités vers la surface, permettent au gaz de s'échapper plus facilement. De plus, il constate

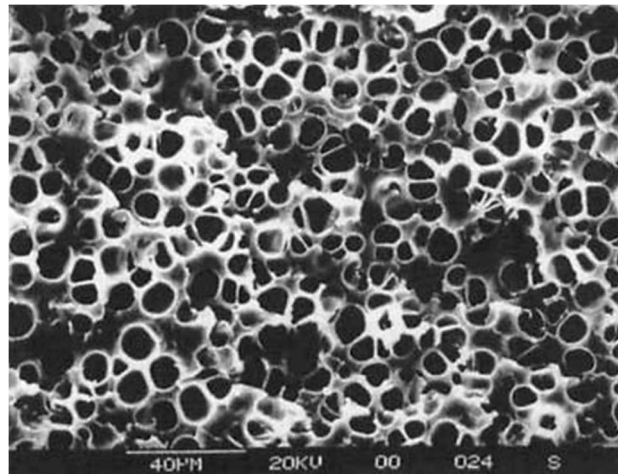


que les contraintes de compression à cœur peuvent être relaxées par la formation de nouvelles cavités qui, sont observées dans certains cas bien après la fin de la décompression.

➤ **Analogie avec les mousses structurales**

Différents auteurs (*Colton, 1987; Park, 1997*) adhèrent à la conclusion selon laquelle pour fabriquer une structure microcellulaire à partir d'un matériau sain, il faut créer une instabilité thermodynamique. D'abord, il s'agit de saturer en gaz ( $CO_2$ ,  $N_2$  ou isopentane, ...) un polymère à l'état fondu mélangé avec des additifs (acide stéarique et/ou peroxyde). Ensuite, l'instabilité thermodynamique du système gaz-polymère fondu est provoquée en abaissant la solubilité du gaz par la diminution rapide de la pression de saturation et/ou par l'augmentation de la température. Park considère que le système se trouve ainsi dans un état de faible énergie qui provoque par la suite un regroupement de molécules de gaz appelées cellules nucléées ou nucléi. Ceci pousse le gaz en solution à diffuser vers ces cellules. Cette pseudo-diffusion vers les nucléi implique la diminution de l'énergie libre du système, d'où la nucléation de cavités. Par conséquent, le système se transforme en une structure comportant plusieurs microcellules ou bulles (*Park, 1996*). Les bulles apparaissent de manière homogène dans le matériau si les gradients d'énergie dans le système sont faibles. Le nombre de cellules nucléées est fonction de la pression de saturation, de la température et de la nature de l'agent moussant. Enfin, la croissance des cavités s'enclenche (*Figure A-12*), croissance qui dépend de la vitesse de diffusion du gaz en solution dans les cavités (*Colton, 1987*) et des propriétés viscoélastiques du mélange gaz-élastomère fondu (*McCallum, 2008*).

Ces considérations semblent pour la plupart analogues à celles déjà rencontrées dans la littérature, dans le cas d'un endommagement par cavitation sous décompression de gaz. De ce fait, la mousse structurale sera présentée de manière ponctuelle dans les paragraphes suivants.



*Figure A-12: Micrographie typique d'une structure microcellulaire (Colton, 1987)*

### **A.3.2. Morphologie d'endommagement observée**

Plusieurs études ont été menées sur la nucléation et la propagation de bulles ou de fissures dans les élastomères. Les techniques de détection appliquées sont, dans la majorité des cas, les mêmes que celles utilisées dans le cas de cavitation induite par un chargement purement mécanique. Ces études montrent que sous décompression de gaz, des cavités sphériques

peuvent se former et se développer dans l'élastomère pendant plus de 30 min après la fin de la décompression. Gent étudie la croissance de cavités dans un élastomère soumis à des pressions de saturation en gaz relativement faibles (Gent, 1969). Selon lui, pour qu'il y ait formation de cavités dans un élastomère préalablement saturé en gaz et décomprimé par la suite, il faut que la pression de saturation soit supérieure à  $5G/2$ , où  $G$  est le module de cisaillement de l'élastomère. De plus, deux populations de cavités sont observées : une première population apparaît avant le développement de cavités secondaires satellites autour des cavités primaires (Figure A-13). Briscoe et Jaravel confirme cette double population de cavités respectivement sur un téflon et sur un silicone (Briscoe, 1994; Jaravel, 2012). L'apparition et la position de cette seconde population de cavités plus petites s'expliquent par la concentration de contraintes induites par les premières cavités (Gent, 1990), ce qui suggère une interaction entre cavités.

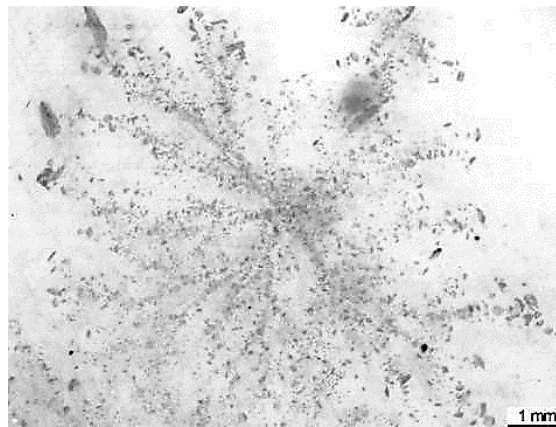


Figure A-13: Développement en étoile de cavités secondaires pour un échantillon soumis  $P_{sat} = 6 \text{ MPa}$  et  $\dot{P} = 9 \text{ MPa/min}$  (Jaravel, 2012)

Cependant, Briscoe constate que toutes les cavités primaires ne sont pas concernées par la seconde population. En effet, comme illustré sur la Figure A-14, il existe des régions autour des cavités primaires où les petites cavités n'apparaissent pas. Il suggère que cela est lié à un possible manque de molécules de gaz dans ces régions résultant de la diffusion.

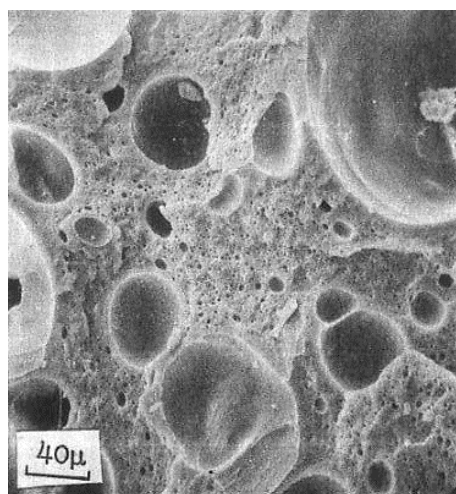
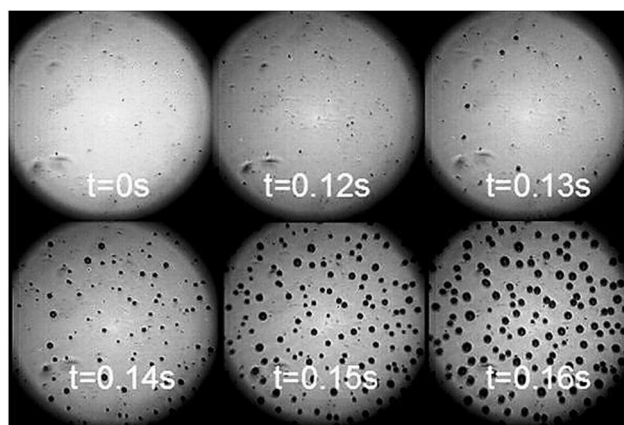


Figure A-14 : Micrographie montrant l'hétérogénéité de nucléation dans un téflon saturé à 300 MPa d'Argon à 100 °C et décomprimé à 100 MPa/s (Stewart, 1970)



La taille initiale des cavités est de l'ordre du micromètre (*Jaravel, 2012; Stewart, 1970*) mais l'endommagement se traduit macroscopiquement par un gonflement des échantillons qui peut atteindre 300 % en 30 s pour un élastomère saturé à 25 MPa de  $CO_2$  (*Major, 2007*). En mesurant la taille des échantillons en élastomère par LVDT au cours de la décompression, Ender note que celle-ci évolue faiblement pendant un certain temps puis se met subitement à augmenter, indiquant une possible croissance et propagation de bulles dans le matériau (*Ender, 1986*). Les bulles peuvent aussi bien se développer près de la surface dans le cas de couches minces (*Campion, 1990; Pugh, 1992*) qu'au cœur de l'échantillon (*Campion, 1990; Jaravel, 2012*). Dans certains cas, lorsque le nombre de cavités et leurs tailles deviennent importants, des fissures peuvent apparaître dans le matériau et migrer à la surface de l'échantillon dans les cas les plus extrêmes (*Briscoe, 1992; Embury, 2004*). Ces fissures sont préférentiellement orientées (*Cox, 1985; Murakami, 2012*) et apparaissent, dans le cas d'échantillon cylindrique, perpendiculairement à l'axe du cylindre. La propagation des fissures peut être ralentie par la cristallisation du matériau consécutive à la pression mécanique de gaz. Celles-ci peuvent fournir au gaz dissout des chemins de diffusion vers l'extérieur du matériau plus court. Sauf cas de fissuration en surface, une épaisseur distincte non endommagée demeure visible sur les échantillons testés. Pour un silicone sous décompression de  $H_2$ , cette épaisseur a une taille moyenne de 500  $\mu m$  (*Jaravel, 2012*) mais dépend des conditions de décompressions.

Dans le cas de la mousse structurale, les cellules ou bulles sont de tailles comprises entre 0,1 et 10  $\mu m$  avec une densité variant entre  $10^9$  et  $10^{15}$  cellules/cm<sup>3</sup> (*Colton, 1987*). Leur taille est réglée par la durée du processus de moussage et la concentration de l'agent moussant dans le polymère (*Figure A-15*). Deux types de nucléation de cavités peuvent se distinguer : homogène et hétérogène (*Park, 1997*). La nucléation homogène apparaît lorsque les molécules de gaz dissoutes dans le polymère homogène se regroupent pendant un certain temps au point de former des sites ou nucléi stables. Ces sites sont favorables au développement de bulles lorsque la pression de saturation est subitement diminuée. Quant à la nucléation hétérogène, donnant des cavités plus petites, elle apparaît lorsque les nucléi se forment à l'interface entre 2 phases comme à l'interface du polymère et d'un additif (plastifiant).



*Figure A-15: Images représentatives d'un processus de moussage réalisé sur du HDPE saturé à 138 MPa d'azote et décomprimé à 33 MPa/s (McCallum, 2008)*

Un régime transitoire existe entre ces 2 types de nucléation. Pendant ce régime, deux populations de cavités sont observées de la même manière que dans la cavitation sous décompression de gaz (*Jones, 1999*). La proportion des 2 mécanismes de nucléation dans le

phénomène de moussage est déterminée par le nombre de sites favorables à une nucléation hétérogène (Colton, 1987a). En effet, si le nombre de sites de nucléation hétérogène est suffisamment grand (c'est le cas d'un polymère avec un fort pourcentage de plastifiants), la nucléation homogène est inhibée dans la mesure où la nucléation hétérogène réduit fortement la concentration de gaz dissout dans la matrice polymère. Néanmoins, la nucléation homogène peut se développer dans les régions du matériau n'étant pas affectées par des sites de nucléation hétérogène. De même, la nucléation hétérogène peut affecter les cavités issues de la nucléation homogène en réduisant la concentration de gaz autour de ces cavités. Ceci réduit la taille des cavités et diminue la vitesse de la nucléation homogène.

La morphologie d'endommagement présentée ci-dessus à savoir le nombre de cavités, leurs tailles et l'épaisseur non endommagée, dépend de la nature du gaz et de l'élastomère mais aussi des conditions de chargement en pression.

#### A.3.2.1. Effet de la nature de l'élastomère et du gaz

Comme dans le cas d'un chargement mécanique, la cavitation induite par décompression de gaz peut être liée aux propriétés du matériau. La formation de bulles caractérise le comportement des élastomères avec un faible niveau de réticulation car ils supportent de grandes déformations (Hertz, 1981), alors que ceux fortement réticulés fissurent plus rapidement (Gent, 1969; Hertz, 1981). L'endommagement des élastomères lors d'une décompression de gaz a été aussi étudiée expérimentalement dans différents gaz tels que le  $CO_2$  (Briscoe, 1994, 1992; Zakaria, 1990), l'argon (Stewart, 1970), le méthane (Stevenson, 1995), ou le  $H_2$  (Jaravel, 2012). Ces gaz ayant, dans un même matériau, des coefficients de solubilité, de diffusion et de dilatation différents, ils ne vont pas conduire à la même morphologie d'endommagement (Koga, 2012).

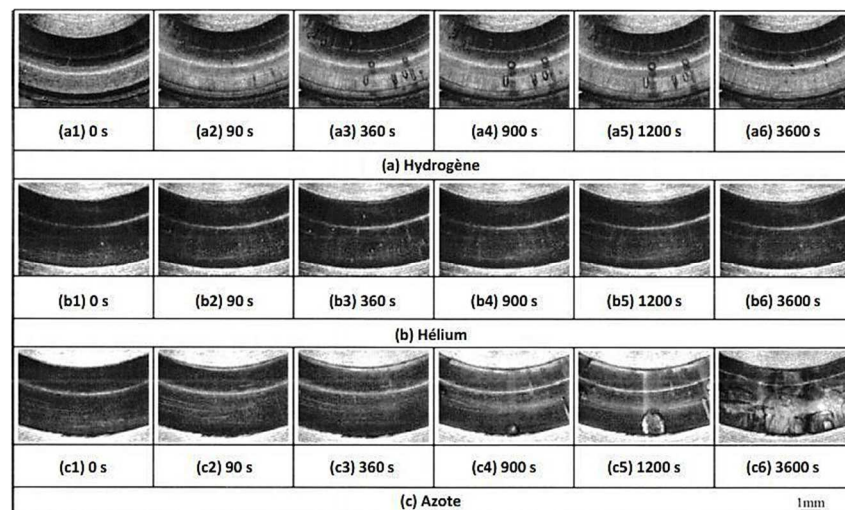


Figure A-16: Effet de la nature du gaz sur le développement de la cavitation dans un EPDM saturé à 10 MPa et 25 °C et décomprimé à 33 MPa/min (Koga, 2012)

La Figure A-16 montre l'effet de la nature du gaz sur un joint torique en EPDM. La transparence du matériau permet de pouvoir suivre l'endommagement au cours du temps et les temps indiqués sont donnés avec comme référence le début de la décompression. L'analyse de cette figure montre que, avec l'hélium comme gaz dissout dans l'EPDM, les cavités

apparaissent plus tôt, sont plus nombreuses mais très petites et elles disparaissent plus vite (durée de vie estimée à 800 s) comparées aux effets des autres gaz. Comparé à l' $H_2$  et à l' $He$ , l'azote endommage davantage le matériau. Bien qu'elles apparaissent plus tard (*Figure A-16-c4*) après la décompression (900 s), les cavités sont moins nombreuses mais plus grosses et des fissures perpendiculaires à l'axe du joint sont notées (*Figure A-16-c4 et Figure A-16-c5*). De plus, l'endommagement reste encore visible 1 h après la décompression. Etant donné que le matériau et les conditions de chargement sont les mêmes pour l'ensemble des tests, Koga explique cette différence de morphologie d'endommagement par la taille de la molécule de gaz qui, lorsqu'elle est grande, tend à retarder l'apparition des cavités (désorption lente) mais l'endommagement est plus important. Certains échantillons testés ne retrouvent pas leur forme et leur transparence d'origine, longtemps après la fin de la décompression.

Il est aussi à remarquer qu'à conditions expérimentales identiques, deux gaz peuvent être dans un état différent.

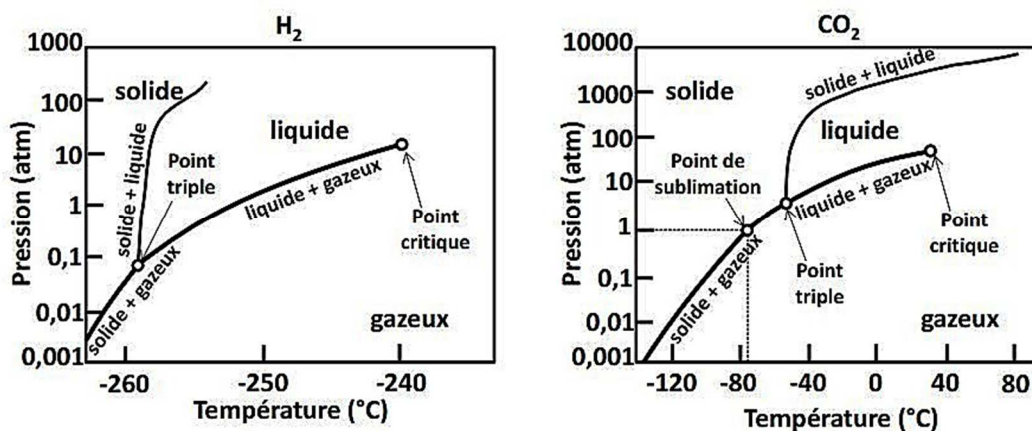


Figure A-17 : Diagramme Pression-Température de l'hydrogène et du dioxyde de carbone

Par exemple, au regard de la *Figure A-17*, l'hydrogène est à l'état gazeux entre 0 et 40 MPa de pression pour des températures allant de l'ambiante à 150  $^{\circ}C$ . Ceci n'est pas le cas du  $CO_2$  qui est gazeux (20  $^{\circ}C$  et 2 MPa), liquide (20  $^{\circ}C$  et 20 MPa) ou supercritique (50  $^{\circ}C$  et 20 MPa). Compte tenu de cela, lors d'un test de décompression, le changement de phase du gaz peut se faire dans le matériau, ce qui peut influencer l'endommagement.

En mousse structurale, Colton souligne les mêmes effets de la nature du gaz et du matériau observés sur la cavitation. Il constate, en utilisant deux agents moussants différents, que le  $CO_2$  génère environ 1000 fois plus de cellules que l'azote (Colton, 1987b). Il attribue cet effet à la forte solubilité du  $CO_2$  comparativement à l'azote. De plus, il remarque que le nombre de cellules est plus important lorsque la nucléation homogène prédomine lors du processus de moussage (Colton, 1987). Dans ce sens, il préconise de dissoudre les additifs au polymère à un niveau légèrement inférieur à leur limite de solubilité et de saturer en gaz à des pressions très élevées, ce qui réduit les sites de nucléation hétérogène.

#### A.3.2.2. Effet de la pression de saturation

Le niveau de pression de saturation est un paramètre important pour la caractérisation de l'endommagement. En effet, à vitesse de décompression fixée, des études montrent que la densité de cavités diminue lorsque la pression de saturation diminue (*Figure A-18*) et qu'il est

possible d'empêcher l'apparition des cavités pour des pressions de saturations suffisamment faibles (*Jaravel, 2012; Stewart, 1970*).

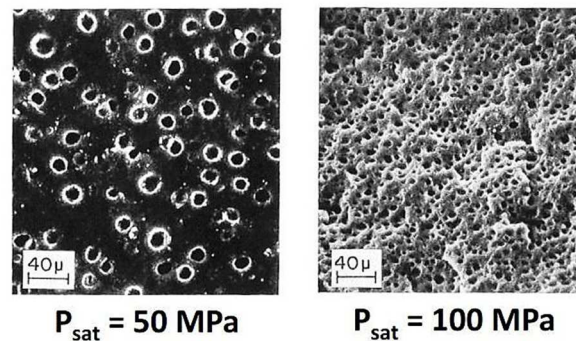


Figure A-18: Effet de la pression de saturation sur un SBR à 25 °C et décomprimé à 100 MPa/s après saturation en Argon (*Stewart, 1970*)

Les récents travaux de Jaravel ont permis de mieux renseigner cet effet de la pression de saturation. Le moyen expérimental dont il dispose lui permet d'avoir un suivi optique, temporel et spatial de l'endommagement, et de maîtriser à la fois la pression de saturation et la vitesse de décompression. L'étude de l'influence de la pression de saturation a permis de vérifier la validité du critère de cavitation sous décompression de gaz (*Gent, 1969*). En considérant le fait que pour des matériaux incompressibles et pour des géométries d'éprouvettes simples, le niveau de pression de saturation équivaut à l'opposé de la contrainte hydrostatique dans l'échantillon, il est possible d'obtenir la variation de contrainte hydrostatique dans cet échantillon soumis à une décompression de gaz. Des essais à différents niveaux de pression ont donc permis de démontrer que le critère de cavitation de Gent n'était valable que pour de faibles pressions de saturation (*Jaravel, 2012*). En effet, la cavitation sous décompression de gaz est un phénomène lié à un chargement couplé diffusion et mécanique. De ce fait, le critère de cavitation doit tenir compte de ce couplage, ce qui n'est pas le cas du critère de Gent.

En ce qui concerne la mousse structurale, Park observe que la densité des cavités ne dépend pas de la pression lorsque l'agent moussant est de l'isopentane (*Park, 1997*). Sur du polystyrène avec comme agent moussant le  $CO_2$ , Colton montre que plus la pression de saturation est élevée et par conséquent la concentration élevée, plus le nombre de cavités est important (*Colton, 1987b*). La part de chaque type de nucléation sur le nombre total de cavités est fonction du pourcentage d'additifs ajoutés au polymère.

### A.3.2.3. Effet de la vitesse de décompression

La littérature présente un certain nombre d'études sur l'effet de la pression de saturation, mais peu de travaux montrent l'effet de la vitesse de décompression. La raison principale est que la décompression se fait souvent à l'aide d'une vanne non ajustable. Ceci rend impossible le contrôle de la vitesse de décompression et il est difficile, dans ces conditions, d'assurer la reproductibilité des essais. Il a été démontré que l'influence de ce paramètre n'est pas linéaire (*Stevenson, 1995*) et une augmentation du nombre de cavités est observée quand la vitesse de décompression augmente (*Stewart, 1970*). Pour expliquer cet effet, les auteurs invoquent la vitesse de diffusion qui permet au gaz de désorber plus ou moins vite. Ceci relie donc l'influence de la vitesse de décompression aux dimensions de l'échantillon étudié. Les travaux de Jaravel,

ont aussi permis, de la même manière que la pression de saturation, de quantifier cet effet de la vitesse de décompression (Jaravel, 2011). Son étude montre une augmentation du temps d'apparition des cavités lorsque la vitesse de décompression diminue et la possibilité d'éviter la cavitation pour des vitesses de décompression suffisamment lentes (inférieures à 0,3 MPa/min pour une saturation à 9 MPa et pour une épaisseur d'échantillon de 2 mm).

En mousse structurale, le nombre de cellules et leur taille augmentent aussi lorsque la chute de pression augmente (Park, 1995). Park recommande pour un meilleur rapport nombre et taille de cavités, des chutes de pression de l'ordre de 22 MPa.

Ces différentes études montrent que la morphologie de la cavitation dépend de la nature du gaz et de l'élastomère, mais fortement des conditions de décompression. La plupart de ces études se sont intéressées, de manière quantitative, à l'évolution du nombre de cavités en fonction du temps et des conditions de décompression. Par contre, l'évolution de la taille des cavités en fonction des conditions de décompression n'est faite que qualitativement, en comparant visuellement les images de l'endommagement comme sur la *Figure A-18*. En effet, cette information peut aider à la compréhension des interactions entre cavités, surtout en cas de double population. De plus, les cinétiques de croissance et de décroissance des cavités obtenues peuvent éventuellement servir à valider un modèle de cavitation. Etant donné que le phénomène est couplé diffusion et mécanique, il semble difficile aussi de définir un critère de cavitation basée uniquement sur des considérations purement mécaniques.

### **A.3.3. Modification des propriétés mécaniques suite à la cavitation**

Lors d'un test de décompression, en plus du changement de volume, les propriétés mécaniques du matériau peuvent être altérées (Zakaria, 1990). Dans la littérature, différents effets de la présence d'un gaz ont été observés sur des élastomères tels que les silicones ou les copolymères butadiène-acrylonitrile. Dans ce contexte, Davies a étudié l'effet de la cavitation sur les propriétés mécaniques des élastomères (Davies, 1999). Pour se faire, il dispose d'un moyen expérimental qui lui permet de mesurer les propriétés mécaniques de l'élastomère durant tout le cycle en pression et pendant la cavitation. Deux types de gaz sont utilisés, le  $CO_2$  et le  $N_2$ , les pressions de saturation sont supérieures à 4 MPa. Les tests ont montré que, sous pression de  $CO_2$  élevées, le module de Young de l'élastomère endommagé diminue légèrement comparé au module initial de l'élastomère sain. Cependant, il note une baisse importante de la contrainte et de l'allongement à rupture. La réduction est de 50 % dans certains cas. De plus, les observations effectuées en micrographie montrent des surfaces de rupture lisses. Davies justifie cela par un mécanisme de rupture qui s'opère entre les chaînes macromoléculaires. De même, il a été démontré que lorsque le nombre de cycles de mise en pression-décompression augmente, le module de Young du matériau diminue (Lorge, 1999) et l'effet Mullins peut être négligé lorsque le nombre de cycles augmentent (Li, 2008). Le changement de réponse mécanique du matériau peut être attribué à l'effet plastifiant du gaz ainsi qu'à la diminution de son volume libre induit par la pression mécanique du gaz (Briscoe, 1994).

### A.3.4. Modèles de cavitation associés

Selon l'hypothèse de présence ou non d'une cavité préexistante dans le matériau, les modèles de cavitation utilisés dans le cadre de la décompression de gaz sont inspirés de modèles purement mécaniques.

Le critère de cavitation basé uniquement sur une pression critique a été généralisé à la cavitation induite par décompression de gaz, vérifié pour plusieurs matériaux et plusieurs gaz (Denecour, 1968; Gent, 1969). Si la pression de saturation est inférieure à  $5G/2$ , alors aucune cavité n'est visible pendant et après la fin de la décompression. En ayant recours à un bilan énergétique (Andrews, 1978), il est possible de calculer l'énergie de déchirure (équation A.14) du matériau qui permet de déterminer la pression critique nécessaire pour amorcer l'endommagement.

$$P_c = \sqrt{\frac{V \times E}{R_{\text{int}} (1 - \nu^2) \left( \frac{3}{32} \left( \frac{R_{\text{int}}}{h} \right)^3 \times \frac{4}{1 - \nu} \left( \frac{R_{\text{int}}}{h} \right) \right) + \frac{1}{\pi}}} \quad (\text{A.14})$$

avec  $V$  énergie de rupture,  $R_{\text{int}}$  rayon intérieur de la cavité préexistante,  $\nu$  et  $E$  respectivement coefficient de Poisson et module de Young du matériau,  $h$  distance entre la cavité et le bord de l'échantillon. Ces modèles supposent la saturation du matériau et le problème de diffusion de gaz dans le matériau n'est pas pris en compte. Pourtant, les essais expérimentaux montrent bien l'importance de la diffusion dans la morphologie d'endommagement (Jaravel, 2011; Koga, 2012). C'est l'une des raisons pour laquelle en 1970, Stewart proposa un modèle (Figure A-19) prenant en compte la présence de gaz et sa possible diffusion dans un matériau hyperélastique incompressible soumis à une décompression après saturation (Stewart, 1970).

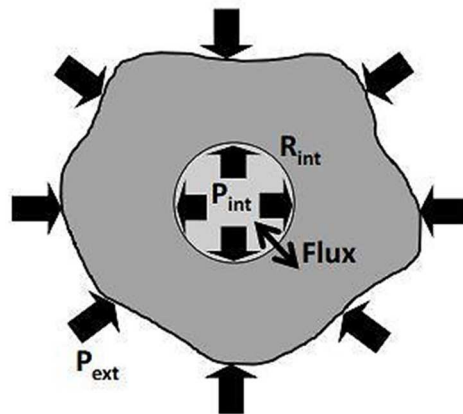


Figure A-19: Modèle numérique avec prise en compte de la réponse mécanique et de la concentration de gaz pour le gonflement d'une cavité sphérique dans un milieu hyperélastique (Stewart, 1970)

Une cavité sphérique, saturée en gaz à l'équilibre et placée dans un milieu hyperélastique sous une pression extérieure  $P_{\text{ext}}$ , est soumise à une pression interne  $P_{\text{int}}$  reliée à la concentration en gaz  $C_{\text{int}}$  par la loi des gaz parfaits :



$$P_{\text{int}} = C_{\text{int}} RT \quad (\text{A.15})$$

avec  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits valant 8,314 J/mol/K.

En considérant la tension de surface dans la cavité ainsi qu'un matériau neo-Hookéen, la pression interne peut être exprimée comme suit :

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{2\gamma}{R_{\text{int}}} - \frac{5G}{2} - \frac{2G}{\lambda} - \frac{G}{\lambda^4} \quad (\text{A.16})$$

avec  $\gamma$  énergie de tension de surface,  $G$  module de cisaillement du matériau et  $\lambda$  allongement du rayon intérieur.

Les échanges à l'interface sont calculés en supposant une continuité soit de la pression, soit de la concentration en gaz à la surface de la cavité et la concentration dans l'élastomère est estimée en considérant la cavité suffisamment éloignée du bord. Une valeur de perturbation  $\varepsilon$  du rayon de la cavité est supposée juste après l'instant d'apparition de la cavité, ce qui permet de suivre l'évolution des dimensions de la cavité pour différentes pressions de saturation et vitesses de décompression :

$$\frac{1}{\varepsilon} = \left[ 3(P_{\text{ext}} - \nu t') + \frac{4\sigma}{R_{\text{int}}} + 4G \right] \quad (\text{A.17})$$

$$R_{\text{int}} = R_{\text{int}}(t') + \varepsilon \left[ 4(S\nu) \left( \frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (t - t')^{\frac{3}{2}} + \nu R_{\text{int}}(t')(t - t') \right] \quad (\text{A.18})$$

avec  $\nu$  la vitesse de décompression,  $t'$  l'instant d'apparition de la cavité,  $D$  et  $S$  les coefficients de diffusion et de solubilité du gaz dans le matériau.

Cependant, bien que plus complet que les modèles précédents, il est limité dans la mesure où le résultat obtenu nécessite de connaître l'instant de cavitation  $t'$ , l'évolution de la taille des cavités initiales n'est obtenue que partiellement (bien après  $t'$ ) et les décompressions partielles ne sont pas envisageables.

Récemment (*Jaravel, 2011*), ce modèle a été repris et amélioré par Jaravel dans le but de reproduire ses conditions d'essais expérimentaux (effets de la vitesse de décompression et de la pression de saturation). Le modèle vise à étudier la réponse d'une cavité sphérique préexistante au cœur d'un échantillon macroscopique soumise à un chargement complexe. La *Figure A-20* donne une représentation schématique du modèle. La cavité initiale, prise entre 50 et 500 nm de rayon est placée au centre d'une sphère d'élastomère (*Figure A-20c*). L'échantillon (*Figure A-20a*) est assimilé à une section bidimensionnelle à dimensions longitudinales infinies avec une loi de comportement supposée hyperélastique néo-Hookéen. La cavité est placée au centre de l'échantillon car elle est plus facilement sujette à un endommagement qu'une cavité en proche paroi où la désorption du gaz est plus rapide et débute plus tôt. Ceci permet aussi d'avoir un modèle symétrique par rapport à la géométrie de l'échantillon. Le schéma global de l'algorithme de résolution est fourni en *annexe A*.

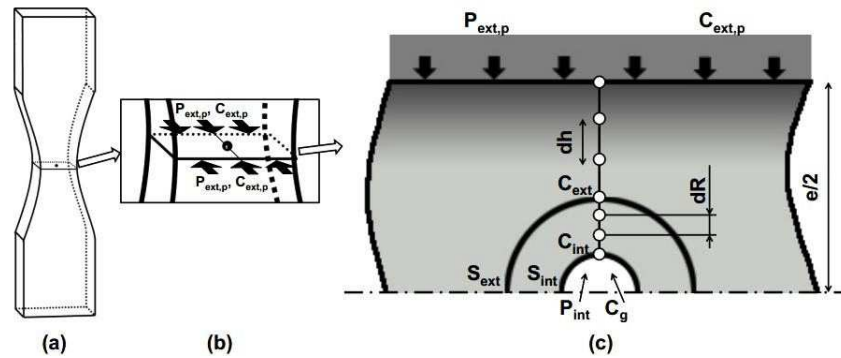


Figure A-20: Représentation multi-échelle du problème (a) échantillon macroscopique soumis à une concentration et une pression mécanique en gaz sur ses surfaces externes, (b) sphère creuse au centre de cet échantillon avec (c) détails de notations (Jaravel, 2011)

D'abord, la diffusion de gaz est calculée à l'échelle macroscopique à travers l'échantillon, avec un calcul unidimensionnel en coordonnées cartésiennes du fait de sa faible épaisseur. A partir du profil de concentration obtenu tout au long de l'échantillon, l'évolution temporelle de la concentration en gaz à la profondeur correspondant à la position du rayon extérieur de la sphère d'élastomère est déterminée. A partir des valeurs de concentration récupérées et imposées au rayon extérieur, la diffusion de gaz est calculée dans la sphère avec un calcul unidimensionnel mais en coordonnées sphériques. Ensuite, à l'échelle de la sphère creuse, l'équilibre mécanique est déterminé par le calcul du minimum d'énergie potentiel du système en tenant compte de la pression mécanique extérieure et de la tension de surface à l'interface cavité-élastomère. Le problème mécanique est résolu sans prise en compte de la dilatation du matériau induite par la présence de gaz. Du moment où l'équilibre mécanique et la diffusion de gaz dans la sphère creuse ne sont pas résolus en même temps, le couplage entre la mécanique et la diffusion de gaz est donc faible.

Ce modèle permet de recalculer et de mettre à jour, à chaque pas de temps, la concentration et la pression à l'intérieur de la cavité. Ceci permet de calculer par la suite le rayon intérieur de la cavité (Figure A-18) et d'en déduire son évolution au cours d'un cycle de chargement en gaz. Les effets de la vitesse de décompression et de la pression de saturation ont été aussi étudiés. Les résultats du modèle sont en accord avec les essais expérimentaux dans la mesure où le modèle reproduit, par exemple, l'augmentation de l'instant de cavitation lorsque la vitesse de décompression diminue, en supposant un allongement critique irréversible ( $\lambda_{crit} = 1,25$ ). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calibrée par Diani dans le cas d'un chargement purement mécanique avec un  $\lambda_{crit}$  de 2 (Diani, 2001). Toutefois, le modèle sous-estime les temps d'apparition de l'endommagement pour des vitesses de décompression rapides; une explication possible pouvant être la non prise en compte de la viscosité du matériau qui peut retarder l'ouverture des cavités et leur croissance. Par ailleurs, le modèle a ses limites. Pour un matériau donné, quelle que soit sa forme ou ses dimensions, la diffusion de gaz s'effectue généralement suivant les 3 directions. Par conséquent, le choix de la résolution du problème de diffusion en 1D fait que les conditions limites en concentration appliquées à la sphère creuse sont inexactes, ce qui entraîne une sous-estimation des temps d'apparition de l'endommagement. De plus, si le calcul EF est élargi à un champ complet de cavités, étant donné que les cavités seront réparties aléatoirement dans le volume de l'échantillon, le profil



de concentration de chaque sphère creuse doit être déterminé ainsi que son équilibre mécanique. Ceci risque d'augmenter les temps de calculs. De surcroît, le modèle ne prend pas en compte les interactions entre cavités et les chargements complexes.

Finalement, le choix d'un modèle par rapport à un autre est plus guidé par sa flexibilité à reproduire les phénomènes observés expérimentalement (apparition et/ou croissance, interactions) et par sa robustesse (capacité à supporter des chargements complexes).

#### **A.4. Synthèse et problématique de l'étude**

Au regard de la littérature, de nombreuses études expérimentales ont permis de mettre en évidence et d'observer la cavitation des élastomères. En ce qui concerne la cavitation induite par décompression de gaz, objet de notre étude, l'endommagement se traduit par la nucléation et la croissance de cavités au sein de la matrice élastomère. Ces cavités finissent par décroître et se fermer bien après la fin de la décompression. Les études se sont plus particulièrement intéressées à l'évolution de la statistique des champs de cavités en fonction des conditions de décompression d'un échantillon post-mortem (pas de suivi temporel). La statistique n'est faite que sur le nombre de cavités, l'évolution de la taille des cavités et les possibles interactions en proche voisinage ne sont pas prises en considération. Ces travaux ont montré la possibilité d'éviter le phénomène de cavitation pour des pressions de saturation et/ou des vitesses de décompressions en gaz relativement faibles. Pour des pressions de saturation élevées, une seconde population de cavités plus petites apparaît autour des cavités primaires.

L'endommagement se produit à la suite de phénomènes couplés faisant intervenir à la fois un chargement mécanique et un chargement en gaz. De ce fait, la plupart des critères de cavitation en pression hydrostatique critique ou en concentration critique ne peuvent plus être généralisés dans la mesure où ils ne prennent pas en compte le phénomène de diffusion de gaz dans le matériau. La complexité de la définition de ce critère est liée à la difficulté de mise en place d'essais, qui permettent d'avoir accès à l'instant d'apparition et à la position des premières cavités ; ces données étant nécessaires pour remonter aux grandeurs locales ayant conduit à la formation des cavités. De plus, la plupart des modèles se base uniquement sur la croissance d'une cavité pour établir un critère de cavitation. Or, la littérature souligne la nucléation de plusieurs cavités pendant la cavitation et même dans certains cas, la présence d'une double population de cavités. La représentativité de ce motif élémentaire, au sens d'un *VER* morphologique, n'a jamais été démontrée. Ceci amène la question de la représentativité de la cavité unique dans tout le champ de cavités nucléées.

Pour pouvoir prédire l'endommagement, il est donc important de ne pas se limiter uniquement à l'échantillon post-mortem mais de caractériser l'endommagement en fonction du temps et en fonction des conditions de décompression. Cette caractérisation permet de définir à posteriori le cadre d'un modèle de prédiction à savoir :

- la taille du *VER* qui doit être suffisamment grand pour être considéré comme homogène et suffisamment petit pour qu'il puisse être considéré comme un point matériel ;
- la variable d'endommagement qui, selon la nature de l'endommagement (isotrope ou anisotrope) peut être un scalaire, un vecteur ou un tenseur.

Dans les chapitres qui vont suivre, nous allons présenter des résultats obtenus sur la statistique des champs de cavités nucléées à la suite d'un endommagement d'un élastomère non chargé soumis à une décompression d'hydrogène. L'EPDM a été choisi pour sa transparence qui permet de caractériser, sur nos moyens d'essai, spatialement et temporellement l'apparition de l'endommagement et par conséquent son évolution. Au-delà de ces considérations, cet élastomère est utilisé comme joints d'étanchéité dans plusieurs applications industrielles telles que les réservoirs d'hydrogène de certains véhicules électriques. Ces joints sont donc susceptibles de s'endommager par cavitation.

D'abord, à l'échelle de la cavité, il s'agit d'observer son évolution au sein de la matrice élastomère : cinétiques de croissance et de décroissance, taille maximale, durée de vie. Ces données sont comparées par la suite à celles des autres cavités, ce qui permet de savoir si toutes les cavités évoluent de la même manière et dans quelles conditions de chargement, la cavité unique est-elle représentative. Ensuite, à l'échelle du champ de cavités, il s'agit de voir comment les cavités se répartissent dans la matrice élastomère en fonction des conditions de décompression : positions privilégiées, statistique de répartition spatiale et distances d'interaction entre cavités. Les informations recueillies permettent, dans la mise en place d'un modèle prédictif d'endommagement, d'estimer de manière optimale la taille du *VER*. Et dans les conditions de décompression où la cavité unique n'est plus représentative, elles permettent de définir le nombre de cavités présentes dans le *VER* et leur distance d'interaction.

Le moyen expérimental, décrit au chapitre B, ne permettant pas d'avoir la distribution des contraintes et le gradient de concentration autour de la cavité entre cavités voisines, un troisième objectif est d'implémenter un modèle numérique 3D afin d'accéder à ces grandeurs locales. Ce modèle prendra en entrée le *VER* obtenu par le traitement statistique, les conditions réelles de chargement lors des essais expérimentaux et des cavités « solides » ayant des propriétés physiques comme l'élastomère, l'enjeu étant de trouver les propriétés réalistes à affecter aux cavités. Le modèle permettra aussi d'analyser la concentration en gaz et les contraintes mises en jeu lors de la croissance des cavités et de leur interaction.

# **Chapitre B**

## **Matériau et méthodes**

Le matériau utilisé pour cette étude est un EPDM (Éthylène-Propylène-Diène-Monomère) qui nous a été fourni par l'équipe Polymères du laboratoire HYDROGENIUS de l'université de Kyushu (Japon), dirigée par Pr. Nishimura. Utilisé comme joints d'étanchéité dans plusieurs applications industrielles telles que les réservoirs d'hydrogène de certains véhicules électriques, ce matériau a été surtout choisi pour :

- Sa transparence qui permet de caractériser sur nos moyens d'essai, spatialement et temporellement l'apparition de l'endommagement et par conséquent son évolution.
- Son seuil d'endommagement sous décompression d'hydrogène qui est tel que les cavités, avec environ une taille comprise entre 25 et 350  $\mu\text{m}$ , sont visibles optiquement et caractérisables en fonction du temps par traitement d'images. Ce n'est pas le cas de certains matériaux comme le vinyltriméthoxysilane (*Jaravel, 2012*) où les cavités sont de taille beaucoup plus petite, ce qui ne permet plus un traitement d'images exploitable par la suite.

Ce chapitre présentera les caractéristiques de l'EPDM utilisé, le moyen expérimental et les paramètres d'essai de l'étude. Une grande partie sera consacrée à la description du protocole de traitement d'images et de l'outil choisi pour l'analyse statistique des champs de cavités.

## B.1. Matériau de l'étude

### B.1.1 Caractéristiques de l'EPDM

Un EPDM est un copolymère élastomère contenant de l'éthylène, du propylène et un diène, le 1,4-hexadiène. Le contenu en éthylène est autour de 60 % en masse avec 5 % de diène. Le matériau de l'étude est un EPDM non chargé vulcanisé au peroxyde, isotrope et mise en forme par moulage sous pression. C'est un matériau élastique quasi-incompressible avec un module de Young de 2,75 MPa et une  $T_g$  de -42 °C (mesurée en DMA) pour un coefficient de dilatation thermique de  $3,92 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Les essais de traction uniaxiale effectués sur l'EPDM montrent une contrainte à rupture de 19 MPa avec une déformation inférieure à 120 %.

Les essais expérimentaux étant sous hydrogène gazeux à température ambiante, les coefficients de diffusion  $D$  et de solubilité  $S$  de ce gaz dans l'EPDM ont été mesurés par analyse de désorption thermique ou Thermal Desorption Analysis (TDA) à l'Université de Kyushu. Cette technique expérimentale permet de mesurer la quantité d'hydrogène désorbée au cours du temps par un échantillon préalablement saturé au moins pendant une journée (*Yamabe, 2009*). Les résultats obtenus sont résumés dans le *Tableau B-1*:

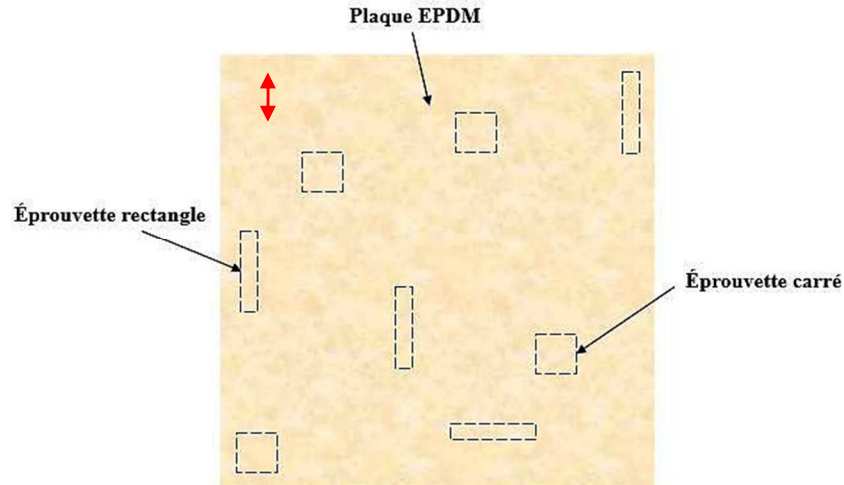
$D$	$S$
$1,457 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$9,945 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{mm}^3/\text{MPa}$
$1,457 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$	$9,945 \text{ nmol}/\text{mm}^3/\text{MPa}$

*Tableau B-1 : Paramètres du couple hydrogène/EPDM retenus*

Les grandeurs sont données dans les unités utilisées pour leur détermination ainsi que dans les unités qui seront utilisées dans le modèle développé au chapitre D.

### B.1.2 Echantillonnage

Le matériau nous est fourni sous forme de plaques de  $15 \times 15$  cm avec une épaisseur de 2 mm. Afin d'avoir une découpe régulière et pour éviter d'éventuels effets de bords, les éprouvettes sont prélevées à la « guillotine » au centre des plaques, en faisant attention à ce que les bords de la plaque ne coïncident pas avec ceux des éprouvettes (*Figure B-1*). La flèche en haut et à gauche de la *Figure B-1* indique le sens de moulage de la plaque en EPDM.



*Figure B-1 : Stratégie de prélèvement des éprouvettes en EPDM*

Deux types d'éprouvettes ont été découpés :

- Des éprouvettes rectangulaires ( $8 \times 30 \times 2$  mm) avec des dimensions choisies de manière à pouvoir introduire 2 éprouvettes dans l'enceinte sous pression afin de vérifier la reproductibilité des essais. Les effets de la vitesse de décompression et de la pression de saturation ont été quantifiés sur ce type d'éprouvettes.
- Des éprouvettes de forme carrée ( $20 \times 20 \times 2$  mm) utilisées pour les essais de cyclage en pression. Ce type d'éprouvettes a été aussi ponctuellement utilisé pour vérifier que les éprouvettes rectangulaires étaient suffisamment larges pour être représentatives du point de vue de la statistique de cavités observées.

Quelques échantillons ont été aussi prélevés perpendiculairement à la direction de moulage des plaques afin de vérifier l'isotropie du matériau. Les échantillons sont découpés deux à trois jours avant les essais et sont conservés à température ambiante dans des boîtes étanches.

## B.2. Essais de décompression d'hydrogène

La *Figure B-2* présente le dispositif expérimental. C'est une machine de traction hydraulique INSTRON 8802 d'une capacité de 20 kN et munie d'une chambre sous pression capable de supporter des pressions en gaz pouvant aller jusqu'à 40 MPa. Ce dispositif permet de faire des essais à chargement purement mécanique et/ou des essais en chargement gazeux ( $H_2$ ,  $CO_2$  ou  $N_2$ ). Avec un diamètre de 150 mm pour une hauteur de 100 mm (ce qui fait un

volume de 1,77 L), la chambre est dotée de 2 fenêtres centrales (une sur la porte et l'autre à l'arrière de l'enceinte) cylindriques en saphir de 25 mm de diamètre qui permettent d'avoir une vue sur l'échantillon durant tout l'essai. La taille réduite de cette fenêtre centrale justifie le choix des dimensions des éprouvettes présentées au paragraphe précédent. Un autre intérêt du dispositif Hycomat est une maîtrise de la pression de saturation et de la vitesse de décompression qui, restent constantes, sauf à la toute fin de la décompression où un léger ralentissement est observé. Par exemple pour une vitesse de décompression fixée à 2,5 MPa/min, environ 30 s avant la fin de la décompression, la vitesse est comprise entre 2,1 et 2,3 MPa/min.



Figure B-2 : Visualisation du dispositif Hycomat

Avant tout essai de décompression d'hydrogène par exemple, il est nécessaire de réaliser une purge dans l'enceinte avant la mise en pression de l'échantillon en  $H_2$  et une autre à la fin de l'essai, avant d'ouvrir l'enceinte. Le but de ces manœuvres est, d'une part d'éviter un mélange explosif entre l'oxygène de l'air et l'hydrogène, et d'autre part d'assurer une pureté satisfaisante du gaz dans la chambre sous pression. De ce fait, 3 cycles de purges à 1 MPa de pression relative de  $N_2$  sont réalisés systématiquement après fermeture et avant réouverture de la porte de la chambre. La Figure B-3 ci-dessous présente les différentes étapes d'un cycle en gaz pour une saturation à 9 MPa d'hydrogène :

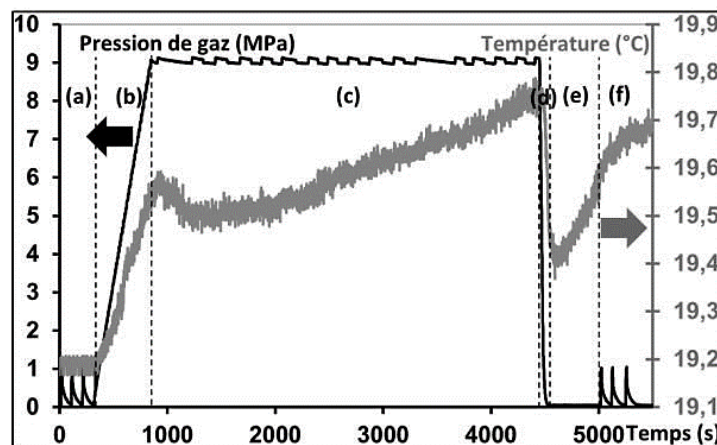


Figure B-3: Evolution de la pression et de la température pour un cycle de saturation suivi d'une décompression de  $H_2$  à température ambiante (Jaravel, 2012)

- a) Premiers cycles de purges avant le début de l'essai ;
- b) Pressurisation de la chambre jusqu'à la valeur de la pression de saturation;
- c) Une heure de saturation à pression constante ;
- d) Décompression à vitesse contrôlée;
- e) Temps d'observation du phénomène de cavitation après la fin de la décompression ;
- f) Dernier cycle de purges avant ouverture de l'enceinte.

Les oscillations observées durant la saturation sont probablement dues à des fuites locales dans l'enceinte qui n'est pas toujours étanche. Leurs amplitudes restent néanmoins faibles (inférieures à 0,1 MPa). Durant l'essai, un thermocouple placé dans l'enceinte permet de mesurer les variations globales de température. Ces variations ne dépassent pas, pour l'exemple présenté ci-dessus, 0,7 °C mais peuvent atteindre 5 à 10 °C pour des pressions de saturation ou vitesses de décompression plus élevées.

Pour l'ensemble des essais présentés sur ce document, les éprouvettes ont été saturées pendant 60 min, une durée de saturation déterminée à partir de l'application de la solution analytique de la diffusion de gaz à travers une plaque infinie ci-après (Crank, 1975) :

$$C(t) = C_{\infty H_2} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2}] \right) \quad (\text{B.1})$$

avec  $C(t)$  la concentration au centre de l'échantillon d'épaisseur  $e$  à l'instant  $t$  après le début d'exposition en gaz,  $n$  le nombre de termes pour la sommation et  $C_{\infty H_2}$  étant calculée à partir de la pression extérieure appliquée par la loi de Henry (équation A.6). Les résultats montrent une saturation d'un échantillon EPDM de 2 mm d'épaisseur en moins de 50 min. Cette solution analytique ne prenant pas en compte la diffusion de gaz suivant les faces latérales de l'échantillon, un temps de maintien à pression constant d'une heure semble a fortiori largement suffisant pour saturer le matériau en hydrogène.

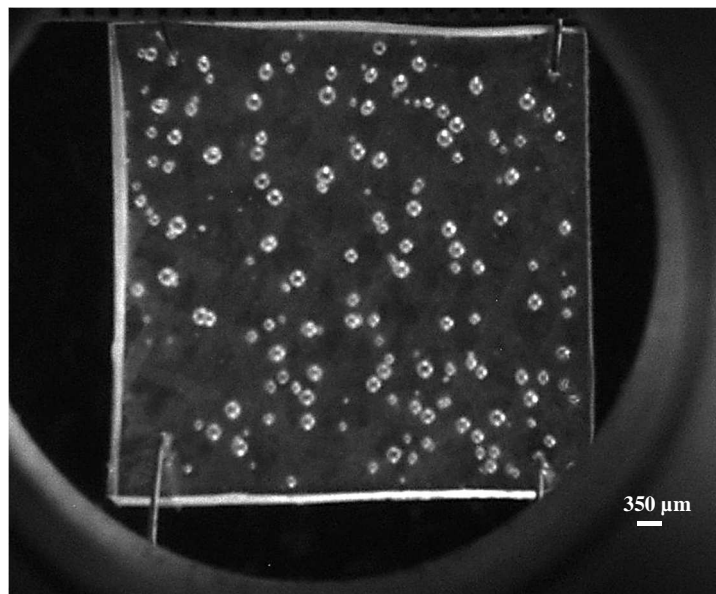
L'effet des conditions de décompression sur le niveau d'endommagement a été étudié sous les conditions suivantes :

- une vitesse de décompression variant de 0,75 à 30 MPa/min pour une pression de saturation constante de 9 MPa ;
- une pression de saturation variant de 4 à 15 MPa pour une vitesse de décompression constante de 2,5 MPa/min.

La vitesse de mise en pression est de 1 MPa/min pour tous les essais. Pour assurer la reproductibilité des résultats, en plus de doubler l'essai pour les mêmes conditions de chargement en pression, deux éprouvettes rectangulaires sont introduites pour chaque essai dans l'enceinte. Dans les chapitres suivants, les résultats seront d'abord présentés pour une condition de référence avec une saturation en  $H_2$  à 9 MPa pendant 1 h et une décompression à 2,5 MPa/min. Les résultats sur les effets de la vitesse de décompression et de la pression de saturation seront ensuite confrontés à cet essai de référence.

### B.3. Mode de suivi de l'endommagement

Les 2 fenêtres circulaires de la chambre sous pression permettent d'avoir un accès visuel sur l'échantillon durant l'essai. La première fenêtre liée à la porte de l'enceinte sert à éclairer l'échantillon grâce à une fibre optique. La fenêtre arrière (visible en arrière-plan sur la *Figure B-4*), est équipée d'une caméra Sony XCD SX 90CCD muni d'un objectif Avenir TV Zoom Lens 12,5-75 mm F18, afin d'avoir des images de l'échantillon pendant tout l'essai. Compte tenu du fait que l'EPDM est transparent, il devient donc possible de suivre spatialement et temporellement l'évolution de l'endommagement (*Figure B-4*). La précision de la détection est de  $26 \mu\text{m}/\text{px}$ , i.e. qu'il faut que la cavité atteigne au minimum un diamètre de  $26 \mu\text{m}$  pour être détectée. La résolution de l'image obtenue dépend aussi de la luminosité qui doit être aussi diffuse et homogène que possible dans l'enceinte.



*Figure B-4 : Visualisation d'une éprouvette sous décompression obtenue en utilisant l'objectif Avenir TV Zoom Lens 12,5-75 mm F18*

Par ailleurs, cette technique de suivi optique a été aussi utilisée pour mesurer la dilatation volumique de l'EPDM durant la saturation et pendant la cavitation. Pour se faire, un microscope à longue distance Questar QM100 a été utilisé comme objectif ; ce qui donne une meilleure résolution d'images mais seulement sur de très petites surfaces de l'échantillon.

Sachant que la mémoire de stockage du logiciel d'acquisition est limitée, la prise d'images durant un cycle en pression (*Figure B-3*) s'est faite comme suit :

- Une image est prise chaque seconde pendant les phases de montée en pression (b), de décompression (d) et de retour à pression atmosphère après la fin de la décompression (e) ;
- Aucun endommagement ou évolution visible des échantillons n'étant observé durant la saturation (*Jaravel, 2012; Yamabe, 2011*), une image est prise chaque minute durant cette phase.

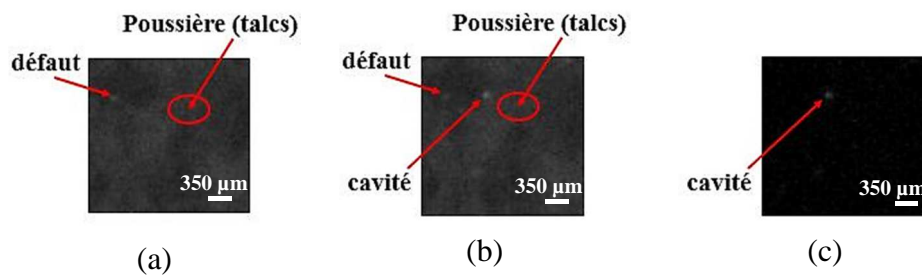
Par la suite, 22 images ont été sélectionnées parmi celles prises pendant et après la décompression. Le choix de ces images est fait en tenant compte de l'instant d'apparition de la



première cavité, de l'évolution de la cavitation (nucléation de cavités, cinétiques de croissance et de décroissance de ces cavités) et des temps de calcul pour le traitement des images.

#### B.4. Traitement des images

Une information importante enregistrée au cours d'un essai de décompression est l'instant d'apparition de la première cavité à l'échelle optiquement visible, marquant le début de l'endommagement. La détection des cavités se fait par soustraction d'images : la dernière image prise à la fin de la saturation (ou en début de décompression) étant prise comme référence, cette image est soustraite à l'ensemble des (n+1) images obtenues pendant et après la décompression jusqu'à apparition de la première cavité (*Figure B-5*).



*Figure B-5 : Principe d'une soustraction d'images  
(a) Image de référence prise au début de la décompression ; (b) Image prise à l'apparition de la première cavité ; (c) Résultat de la soustraction d'images [b-a]*

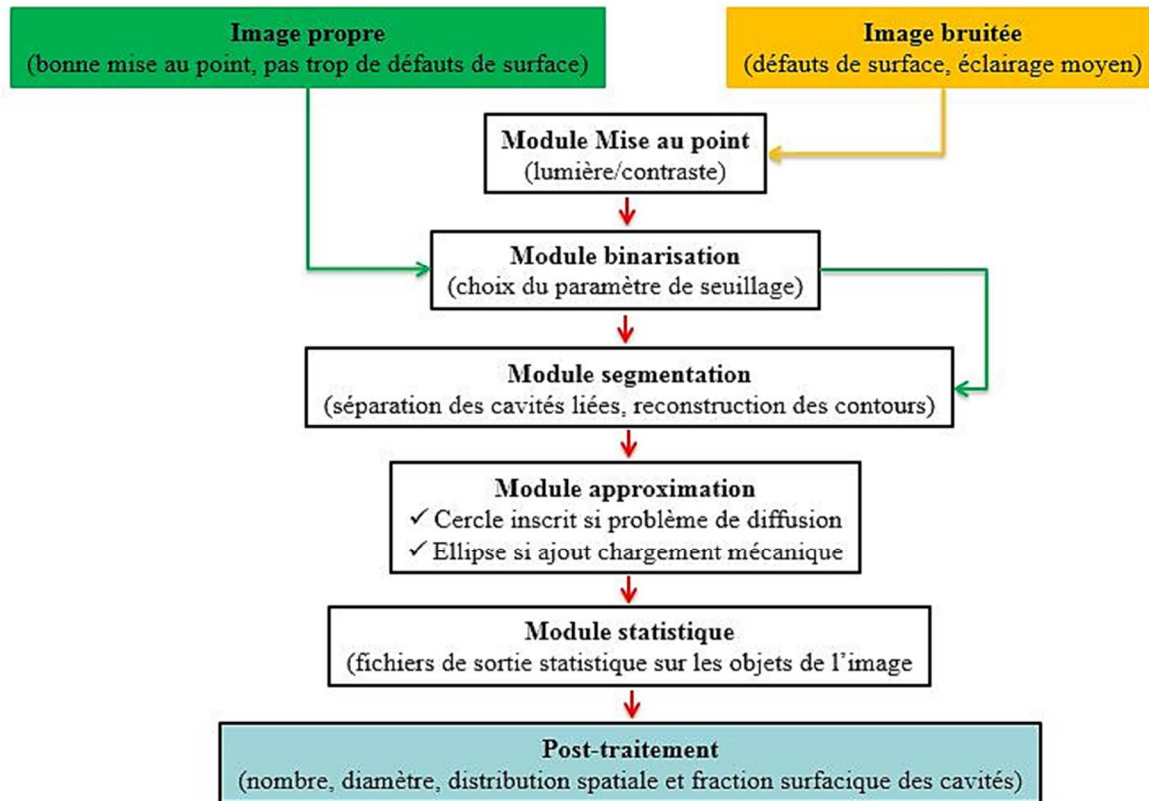
L'intérêt de cette soustraction d'images est double :

- D'une part, elle permet de « gommer » les défauts (poussières, marques de talcs de protection pour les plaques en EPDM, défauts de mise en forme qui ne deviennent pas des cavités durant l'endommagement) qui peuvent influencer le décompte du nombre de cavités ;
- D'autre part, au-delà de la détection des cavités, elle donne la possibilité de mieux suivre l'évolution du diamètre des cavités en fonction du temps, ainsi que leur position.

La connaissance de cet instant d'apparition de la première cavité, que nous appellerons  $t_{cav}$  par la suite, est un temps de référence pour le suivi de l'endommagement. Parmi les 22 images choisies pour le traitement et l'analyse d'images, la première est celle qui correspond à  $t_{cav}$  ; les 21 autres étant choisies à la suite, de la manière suivante:

- D'abord, 4 images à 15 s d'intervalles suivies de 4 autres à 30 s d'intervalles, le but étant de capter les éventuelles cinétiques de nucléation et de croissance des cavités au début de l'endommagement ;
- Ensuite, 4 images à 60 s d'intervalles suivies de 4 autres à 120 s d'intervalles. Ces intervalles de temps correspondent aux phases avancées de nucléation et de croissance des cavités ;
- Enfin, 4 images à 300 s d'intervalles pour marquer la phase de décroissance des cavités beaucoup plus lente que la phase de croissance. Une dernière image sera prise 600 s après, afin de vérifier si l'endommagement reste visible longtemps après la fin de la décompression.

Une fois obtenues, un protocole de traitement est appliqué à ces images selon le schéma général présenté sur la *Figure B-6*. Le protocole est réalisé à l'aide de 2 logiciels de traitement d'images à savoir Image J pour la soustraction d'images et Visilog 6.9 pour les autres étapes. Pour chacune de ces étapes, la sensibilité de la valeur du paramètre choisi a été mesurée et justifiée.



*Figure B-6 : Schéma général des étapes de traitement d'images*

Comme illustré sur la *Figure B-6*, il arrive que la lumière et/ou les défauts de surface sur l'échantillon (talc et poussières) soient tels qu'il soit nécessaire de passer d'abord par une étape intermédiaire de mise au point de l'image avant la binarisation. En effet, la luminosité et le contraste de l'image de l'échantillon peuvent légèrement fluctuer au cours de la décompression. Ces fluctuations sont dues au fait que l'échantillon d'aspect translucide, réfléchit une partie de la lumière de la fibre optique utilisée pour l'éclairage de l'enceinte sous pression. Durant la décompression, l'échantillon bouge légèrement ce qui peut influencer sur la luminosité et le contraste des images (*Figure B-7*).

Pour éviter que cela ne se répercute sur le traitement des images, les paramètres de luminosité et de contraste de l'image en début de décompression sont d'abord estimés puis appliquées à toutes les images après le début de la décompression.

Ce cas particulier est surtout observé pour de grandes vitesses de décompression (15 à 30 MPa/min). Mais de manière générale, la binarisation s'opère juste après l'opération de soustraction d'images.

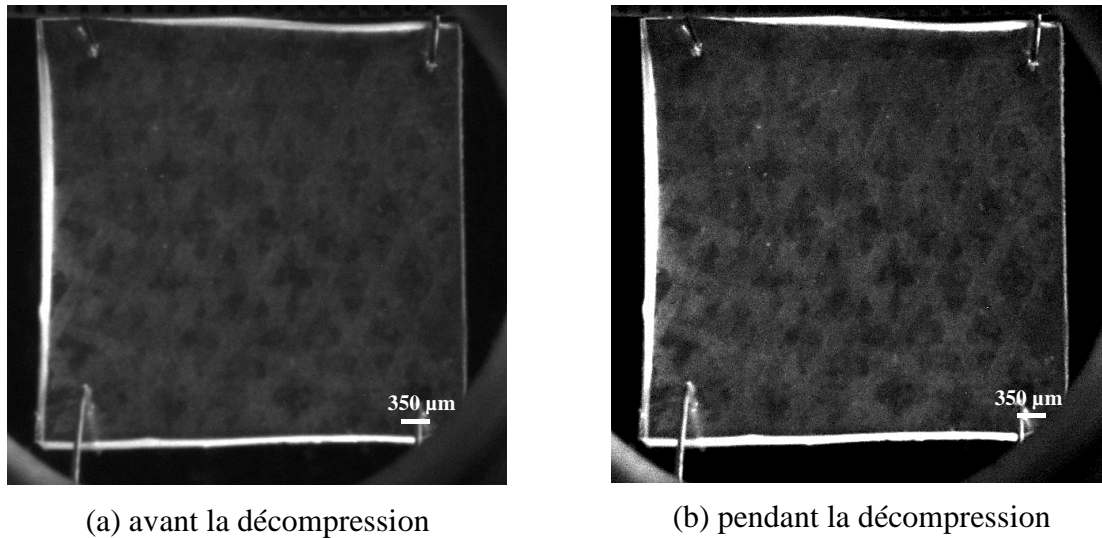


Figure B-7 : Effets de contraste et de luminosité sur les images durant la décompression

#### B.4.1 Binarisation des images

L'étape de binarisation permet de séparer les cavités du reste de la matrice EPDM. Une image est constituée de pixels ayant chacun un niveau de gris variant de 0 à 255. La binarisation consiste à « seuiller » ces niveaux de gris et à affecter à chaque pixel une valeur égale à 0 ou 1. Sur l'exemple de la Figure B-8, pour un seuil fixé à 125, une couleur noire est affectée à tous les pixels de niveau de gris inférieur à ce seuil et tous les pixels restants de niveau de gris supérieur au seuil, prennent une couleur bleue.



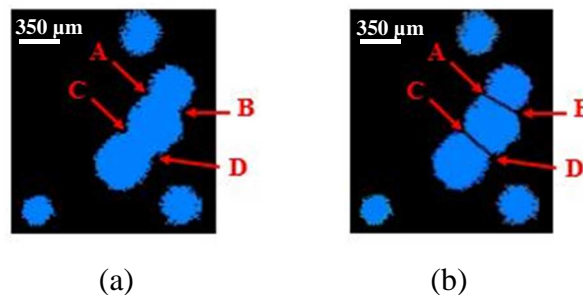
Figure B-8 : Principe d'une binarisation d'images avec (a) Image brute obtenue après l'étape de soustraction avec 6 cavités visibles et (b) Etape de binarisation avec perte de forme pour certaines cavités et fusion pour d'autres

Alors, la précision de la binarisation dépend du niveau de seuillage choisi qui ne doit ni augmenter le nombre de cavités ni changer leur taille (ajout de pixels par excès). Une façon de choisir ce seuil est de tracer l'histogramme représentant l'évolution en niveau de gris de l'image. Le point d'inflexion de la courbe obtenue permet de définir la valeur maximale à ne pas dépasser pour le seuil de binarisation. Plus de détails sont donnés en *annexe B*.

A l'issue de la binarisation, il arrive que certaines cavités perdent leur forme supposée initialement sphérique ou bien qu'elles fusionnent dans le cas où elles sont très proches les unes par rapport aux autres (Figure B-8). Pour pouvoir quantifier par la suite le nombre de cavités et leur taille, il convient de trouver une méthode pour leur redonner leur forme ou pour les séparer.

### B.4.2 Séparation et segmentation des cavités

Ce sont des étapes complémentaires à la binarisation. En effet, lors de la décompression, il arrive parfois que l'échantillon bouge faiblement à cause de l'inertie de la vitesse de décompression dans l'enceinte. De ce fait, certains défauts de l'échantillon peuvent faiblement changer de position ( $\pm 1$  pixel), échappant ainsi à l'étape de soustraction d'images. C'est la raison pour laquelle une érosion est d'abord faite sur les images binarisées afin d'éliminer ces défauts ayant « survécu » à la soustraction. Ensuite, un algorithme de détection de contours est appliqué sur chaque image. En considérant comme contours toute frontière portée par un fort gradient de niveaux de gris sur une image, un balayage est effectué de haut en bas et de gauche à droite sur toute la surface de l'image afin de détecter tous les contours des cavités présentes sur l'image. Une fois les contours détectés, l'étape de séparation des cavités ayant fusionné durant la binarisation intervient. Pour se faire, des lignes de séparation sont construites en joignant des points singuliers localisés sur les cavités fusionnées (*Figure B-9*).

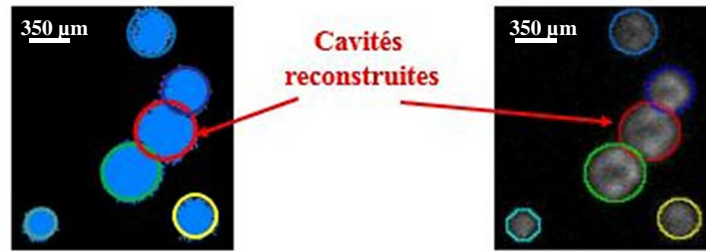


*Figure B-9 : Etape de séparation et segmentation de cavités  
(a) localisation des points de séparation (b) séparation et segmentation*

Une opération de segmentation en région termine cette étape en séparant définitivement les cavités et en délimitant leurs contours. La segmentation permet ainsi d'avoir le périmètre des cavités et les coordonnées de leur centre de gravité avec une précision de  $\pm 1$  pixel. Par contre, la séparation et la segmentation ne redonnent pas aux cavités leur forme d'origine supposée sphérique; une opération supplémentaire est nécessaire pour cela.

### B.4.3 Reconstruction des cavités

Dernière étape du traitement d'images, elle permet de reconstruire les cavités des images ayant été binarisées et segmentées pour leur redonner une géométrie proche de leur forme d'origine sur l'image brute. Dans notre étude, nous présupposons que la cavité garde une forme sphérique depuis son apparition jusqu'à sa fermeture ou disparition. Compte tenu de cela, la reconstruction s'est faite comme suit : à partir des coordonnées du barycentre des cavités, est considéré comme rayon approximatif de la cavité le rayon du cercle inscrit aux contours de la cavité sur l'image binarisée (*Figure B-10*). Cette opération est effectuée plusieurs fois jusqu'à ce que l'image avec les cercles ou cavités reconstruites puisse être superposée à l'image d'origine sans trop ni surestimer ni sous-estimer la taille réelle des cavités. Le calibrage de ces différents paramètres est fourni en *annexe B*.



*Figure B-10 : Principe de reconstruction d'images  
Approximation en cercle des cavités de l'image binarisée (à gauche) et superposition des cavités reconstruites avec l'image brute (à droite)*

Cette reconstruction d'images permet d'estimer le nombre et la fraction surfacique des cavités, et pour chacune d'elles, leur barycentre et leur taille.

Toutes les étapes de ce traitement sont appliquées aux 22 images choisies sur un essai de décompression donné. Ceci permet d'avoir en fonction du temps, l'évolution du nombre de cavités et les cinétiques de croissance et de décroissance des cavités.

#### **B.4.4 Limites du traitement d'images**

L'étape de binarisation des images a des limites. D'une part, la prise d'images se faisant en 2D (pas d'informations sur l'épaisseur), deux cavités identiques mais éloignées dans l'épaisseur peuvent apparaître de tailles différentes sur le plan de la camera donc sur l'image. Or, la binarisation est faite à partir de ces images 2D. Nous avons donc eu à quantifier cette erreur hors-plan commise sur la taille mesurée des cavités qui est au maximum de 2 %, négligeable étant donné la résolution de la détection qui est de l'ordre de 26  $\mu\text{m}$  (voir *annexe B*). Pour les cavités apparues pendant ou peu après la décompression, leur croissance peut être sous l'effet combiné de la diffusion de gaz et de la dilatation thermique. Nous avons calculé la part de gonflement dû à l'effet de la température qui est de 0,013 %, ce qui est négligeable devant l'effet de la diffusion de gaz dans la cavité. De la même manière que la dilatation thermique, le gonflement de l'échantillon sous l'effet de l'absorption d'hydrogène peut aussi dans certains cas, faire varier le centre de gravité des cavités détectées. Cette variation est de  $\pm 1$  pixel.

D'autre part, 2 cavités situées dans le même plan peuvent apparaître comme une seule cavité sur l'image 2D (*Figure B-11*). Ce cas de figure n'a pas été pris en compte dans le traitement d'images.



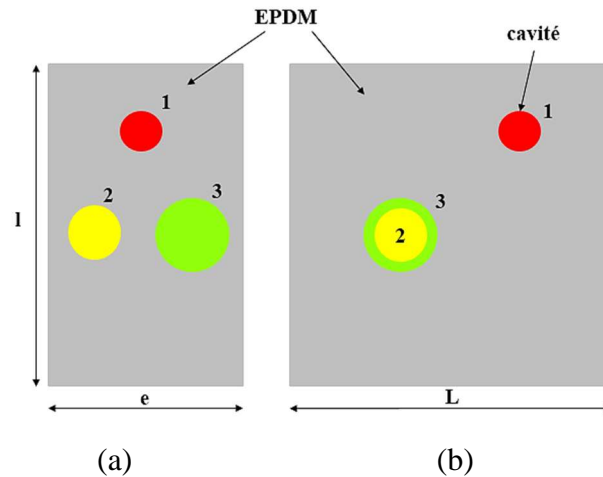


Figure B-11 : Représentation schématique de cavités dans le volume de la matrice EPDM avec (a) vue de gauche et (b) vue de face correspondant au plan de la camera

## B.5. Analyse statistique

Le traitement d'images présenté dans les précédents paragraphes permet d'extraire plusieurs informations à partir d'images brutes. Il permet :

- De détecter les cavités par soustraction d'images ;
- De localiser et de suivre l'évolution du diamètre de cavités « isolées », ce qui sera le support du chapitre C et E ;
- De mener une analyse statistique sur les champs de cavités dans leur ensemble. Cette analyse fera l'objet des chapitres C et E.

Cette analyse statistique fournira des informations à l'échelle de la cavité (échelle *locale*) et à l'échelle de l'éprouvette (échelle *macroscopique*).

### B.5.1 Analyse morphologique classique

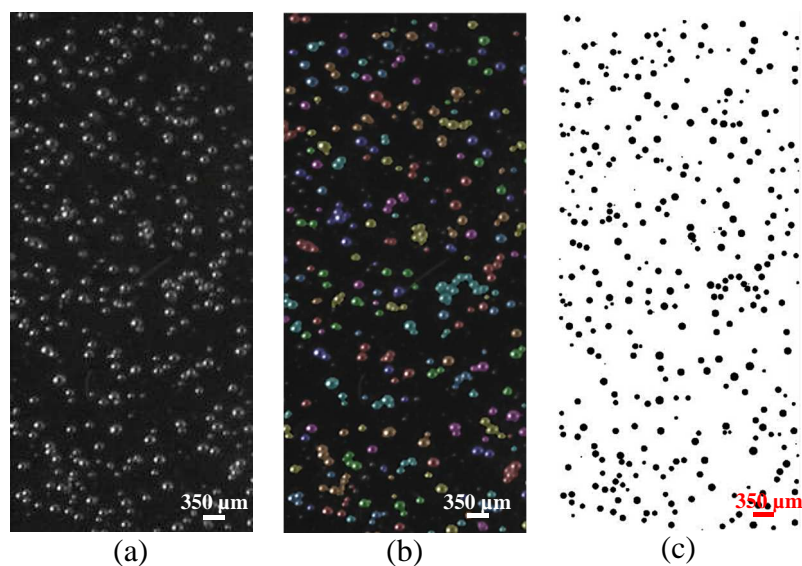


Figure B-12 : Exemple de traitement d'images sur un champ de cavités sous Visilog 6.9  
(a) Image brute ; (b) Repérage et (c) Reconstruction des cavités

Le grand nombre de cavités observées (*Figure B-12*) suggère l'application d'outils statistiques pour quantifier la morphologie de l'endommagement. L'analyse morphologique classique est principalement basée sur les données obtenues à partir du traitement d'images sous Visilog. Elle permet de donner quelques caractéristiques de l'endommagement à savoir le nombre maximal  $N$  de cavités qui varient avec les conditions de décompression et l'histogramme de taille des cavités.

Les classes de l'histogramme de distribution de tailles des cavités sont définies en utilisant l'équation de Sturges ci-après (*Sturges, 1926*) :

$$k = 1 + \log_2 N \quad (\text{B.2})$$

où  $k$  est le nombre de classes de cavités. Les autres paramètres de l'histogramme sont l'amplitude de classe  $V$  et l'étendue de la taille des cavités  $w$  liées par la relation suivante :

$$V = \frac{w}{k} \quad (\text{B.3})$$

L'étendue de la taille des cavités  $w$  est la différence entre la taille maximale et la taille minimale des cavités.

En définitive, l'analyse morphologique classique ne donne pas d'informations sur la répartition (localisation) spatiale des cavités. Pour une analyse statistique plus poussée sur les champs de cavités, nous avons utilisé un outil mathématique appelé covariogramme.

### **B.5.2 Covariogramme**

Afin de déterminer la distribution spatiale des champs de cavités formées durant la cavitation et son évolution en fonction du temps et des conditions de décompression, une analyse statistique supplémentaire a été appliquée aux images reconstruites. L'analyse est réalisée avec un outil mathématique appelé covariogramme (*Azdine, 2015; Jeulin, 2012*). En modélisation micromécanique (*Jeulin, 2012, 2000; Kanit, 2003*), le covariogramme permet d'estimer les caractéristiques morphologiques d'un Volume Élémentaire Représentative (*VER*) à partir d'images représentatives de la microstructure initiale d'un milieu donné. Selon les informations recueillies lors d'un traitement préalable sur les images, cette estimation peut être :

- Grossière dans le cas où seule la fraction surfacique des cavités est prise en compte lors de la construction du covariogramme ;
- Fine si, en plus de la fraction surfacique des cavités, sont prises en considération la forme, la taille et la distribution spatiale de ces porosités.

Toutefois, quel que soit le type d'estimation choisie, le *VER* doit être représentatif à la fois de la morphologie de la microstructure et des propriétés mécaniques du matériau étudié. La description de ce *VER* peut être faite uniquement sur des considérations stochastiques i.e. pour une distribution aléatoire de cavités. Dans ce cas de figure, le *VER* prend l'appellation de *VERD* (Volume Élémentaire Représentatif Déterministe). Le mot déterministe traduit le fait que le *VER* soit statistiquement représentatif.

En général, lorsque les caractéristiques morphologiques du *VER* sont estimées à partir d'une unique image de microstructure, le covariogramme est dit statique. Dans le cas où la

microstructure du milieu étudiée évolue en fonction du temps, il s'avère important de mettre à jour ses caractéristiques morphologiques. Dans ce sens, le covariogramme dynamique permet de capter les effets de microstructure et d'évaluer le *VER* au cours du temps (Azdine, 2015).

Notre étude statistique étant faite sur 22 images en 2D en vue d'une caractérisation morphologique de l'endommagement, l'analyse statistique est faite par la construction de covariogrammes dynamiques 2D et nous nous intéressons seulement à la représentativité du *VER* quant à la morphologie de la cavitation.

### B.5.2.1. Principe général

Pour le tracé du covariogramme, il est d'abord important de définir la surface d'observation ou région de référence. Dans notre cas, cette région est définie de telle sorte qu'elle contienne tous les centres de gravité des cavités nucléées pendant la cavitation (cadre blanc sur la *Figure B-13*). La surface restante qui ne contient pas de cavités n'est pas prise en compte lors du traitement par le covariogramme. Cette surface permet de délimiter l'épaisseur de couche non endommagée de l'échantillon testé.



*Figure B-13 : définition de la surface d'observation*

Pour une direction donnée sur la surface d'observation, le covariogramme décrit la probabilité d'intercepter, à partir d'une cavité de référence, d'autres cavités à une distance donnée. Dans le cadre d'une analyse d'image, si  $I$  est défini comme la fonction caractérisant les pixels  $j$  tels que  $I(j) = 1$  si  $j$  est dans une cavité et 0 si  $j$  appartient à la matrice élastomère, la fonction covariogramme  $C(z)$  peut être traduite par l'équation suivante :

$$C(z) = \int_{\Omega} I(j).I(j+z)dj \quad (\text{B.4})$$

avec  $z$  étant la direction de mesure et  $\Omega$  la surface de l'élastomère.

Dans notre étude, les transformées de Fourier (FFT) ont été utilisées pour la construction des covariogrammes 2D. Pour une meilleure lecture du document, la fonction covariogramme quel que soit la direction de calcul est noté  $C_z(\cdot)$ . La *Figure B-14* présente les covariogrammes suivant les directions  $x$  et  $y$  pour une image 2D comportant une matrice et des porosités. La forme des courbes obtenues est classique pour de telles microstructures.



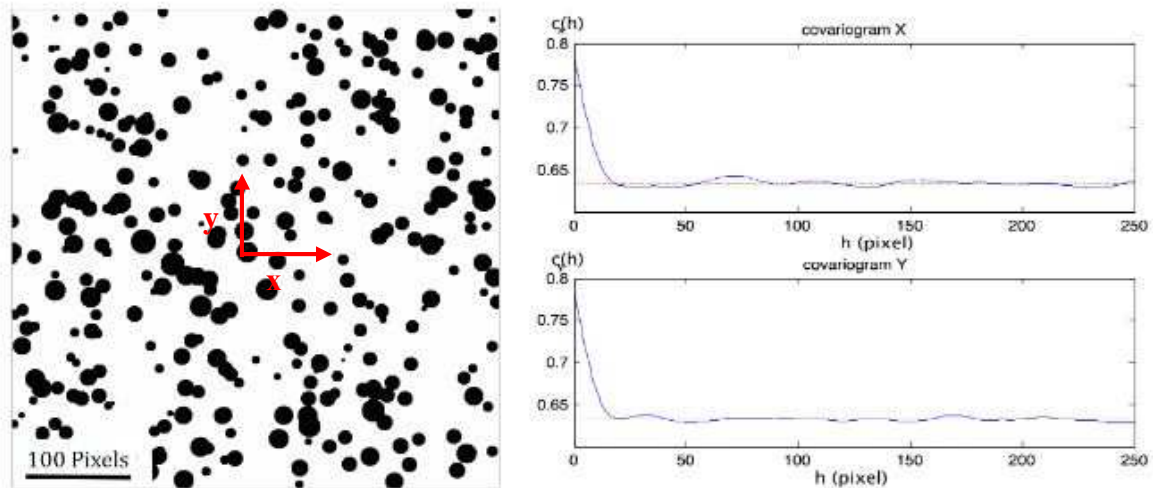


Figure B-14 : Exemple de covariogrammes obtenus pour un milieu hétérogène

L'analyse de ces courbes permet d'avoir les caractéristiques morphologiques de la microstructure et les informations sur la loi de distribution des porosités.

#### B.5.2.2. Propriétés du covariogramme

La Figure B-15 montre quelques propriétés particulières du covariogramme et la manière dont elles sont estimées sur les courbes. L'analyse est faite à partir d'une matrice élastomère avec une répartition aléatoire de cavités. L'ensemble des propriétés listées ci-après peuvent être estimées à tout instant si les images de l'échantillon étudié sont disponibles au cours du temps.

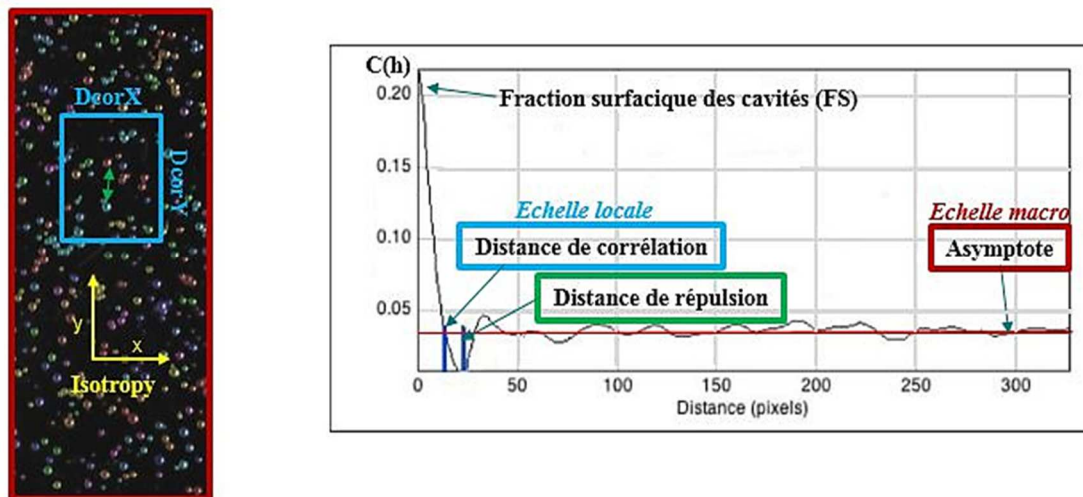


Figure B-15 : Différentes propriétés du covariogramme

Ces différentes propriétés sont les suivantes:

- (PI) : la fraction surfacique de l'ensemble des cavités est directement donnée par le covariogramme pour une distance  $h$  nulle correspondant au centre d'une cavité quelconque

$$C_z(0) = P\{x \in X\} = f_X \quad (\text{B.5})$$

avec  $f_X$  la fraction surfacique totale des cavités de l'éprouvette. La fraction surfacique des cavités peut varier avec le temps à cause de l'apparition de nouvelles cavités et/ou de changement de tailles des cavités (décroissance et/ou fermeture des cavités).

- **(P2)** : lorsque la distance  $h$  tend vers de grandes valeurs, les corrélations s'estompent et la probabilité de rencontrer une cavité devient très faible. Les cavités sont donc décorréélées et  $C_z(h)$  tend vers avec une asymptote (ligne horizontale rouge sur la *Figure B-15*). Dans le cas où la valeur de cette asymptote  $C_z(h) = f_X^2$ , alors la probabilité de distribution des cavités dans la matrice élastomère est dite ergodique i.e. une distribution de porosités homogène. Cette probabilité est la même en tout point du milieu. L'ergodicité est un paramètre important pour pouvoir déterminer un *VER* de l'endommagement. Par contre, pour  $C_z(h) \neq f_X^2$  alors la distribution devient statistiquement inhomogène. Dans ce cas, l'échelle d'observation devient insuffisante pour définir un *VER* parce que les cavités restent corrélées (forte interaction). Il faut soit augmenter la surface de référence, soit augmenter la taille de l'échantillon.

Lorsque l'endommagement évolue, l'ergodicité peut ne plus se vérifier avec le temps. D'où l'intérêt qu'il y a à détecter ces changements de microstructures pour donner les limites du *VER*.

- **(P3)** : le covariogramme étant obtenu pour les deux directions  $x$  et  $y$ , si les asymptotes ont les mêmes valeurs, alors la répartition spatiale des cavités est *macroscopiquement* isotrope. Dans le cas contraire, elle est anisotrope à l'échelle *macroscopique*. Dans notre étude, les cavités sont supposées sphériques. L'anisotropie n'existe que parce que l'endommagement peut se présenter sous forme d'amas ou de regroupements de cavités anisotropes.

Une microstructure initialement isotrope *macroscopiquement* peut devenir anisotrope avec le temps. Cette anisotropie est détectée à travers les différentes valeurs des asymptotes au cours du temps pour chaque direction.

- **(P4)** : la première intersection de  $C_z(h)$  avec l'asymptote correspond à la distance de corrélation suivant une direction  $z$  notée  $D_C(z)$  définie par :

$$D_C(z) = \min_h \{C_z(h) - f_X^2 = 0\} \quad (\text{B.6})$$

C'est la distance au-delà de laquelle, l'asymptote est atteinte et l'influence statistique des cavités est négligeable. Dès lors que la distance de corrélation est obtenue dans toutes les directions, il devient possible d'estimer la taille du Volume Élémentaire Représentatif de la statistique de répartition des cavités. Si l'élastomère contient des zones de fortes densités de cavités (clusters), le *VER* mesuré donne une estimation moyenne de la statistique de répartition de ces clusters suivant les différentes directions. Et dans le cas où la distance de corrélation reste constante indépendamment de la direction de mesure, l'endommagement est considérée comme *localement* isotrope.

Par ailleurs, il est clair d'après l'équation B-5 que la variation de  $D_C(z)$  avec le temps est le résultat de la variation de la fraction surfacique. Cette dernière dépend du nombre et/ou de la taille et/ou de la forme des cavités. Il apparaît donc difficile de pouvoir quantifier la part de chacun dans la variation de  $D_C(z)$  étant donné qu'ils sont liés. A présent, orientons cette

discussion vers le contexte de notre étude où les cavités sont supposées isotropes i.e. de forme homogène. Si le nombre de cavités est maintenu constant, une augmentation de  $D_c(z)$  avec le temps est consécutive uniquement à leur croissance. A l'inverse, si la taille des cavités est constante en fonction du temps (vitesse de croissance négligeable), une baisse de  $D_c(z)$  signifie une apparition de nouvelles cavités isolées. Et cette fois-ci, si le nombre de cavités augmente, une nette croissance de  $D_c(z)$  correspond à l'apparition d'une seconde population de cavités de tailles plus petites et localisées autour des premières cavités. Il semble donc évident que si la morphologie des cavités change dans une direction donnée,  $D_c(z)$  change de même que l'isotropie du milieu.

- **(P5)** : la seconde intersection de  $C_z(h)$  avec l'asymptote correspond à la distance de répulsion suivant une direction donnée notée  $D_r(z)$ . Elle estime la distance « statistique moyenne » entre deux cavités. Pour le cas particuliers de clusters de porosités,  $D_r(z)$  donne une estimation de la distance « statistique moyenne » entre deux clusters dans chaque direction. La distance de répulsion  $D_r(z)$  évolue inversement à  $D_c(z)$  mais proportionnellement à la fraction surfacique des inclusions.

Toutes ces propriétés rendent possible la description statistique d'une microstructure en vue de leur utilisation sur un modèle numérique pertinent. De ce fait, elles peuvent permettre d'adapter la taille du *VER* de telle sorte qu'elle puisse tenir compte des évolutions de microstructures avec le temps comme dans le cas d'un endommagement par cavitation.

### B.5.2.3. Quelques exemples classiques de covariogramme

Pour une bonne compréhension et une meilleure interprétation des covariogrammes, nous présentons 3 milieux hétérogènes quelconques ayant chacun la même fraction surfacique de cavités mais de distribution spatiale différente. Un cas spécifique d'une microstructure à double échelle est présenté par la suite.

#### ➤ Cas d'une distribution périodique

Un milieu hétérogène avec une parfaite distribution périodique des cavités est représenté sur la *Figure B-16*.

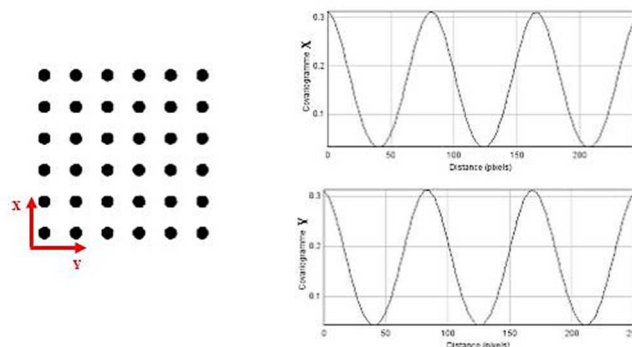
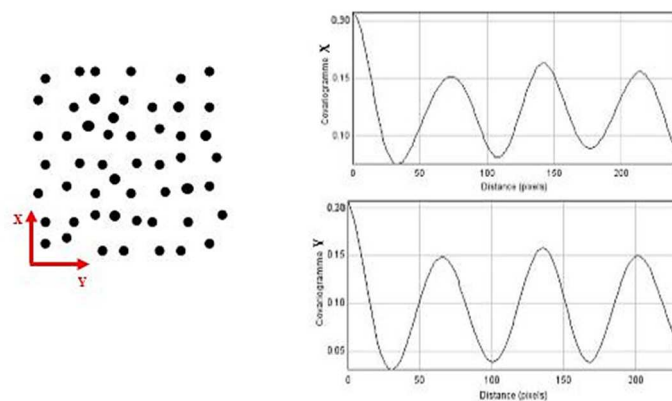


Figure B-16 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution périodique

Comme la distribution est périodique, la fonction covariogramme dans les deux directions de mesure est aussi périodique : chaque pic sur la courbe correspond au passage au centre d'une cavité. Etant donné que les cavités sont du même nombre et de la même taille dans les deux directions,  $D_C(x) = D_C(y)$ , la microstructure du milieu est *localement* isotrope. Cette conclusion paraît évidente par la simple interprétation visuelle de l'image mais l'information supplémentaire que le covariogramme apporte dans ce cas de figure est la taille optimisée du VER ainsi que le nombre de cavités présentes.

➤ Cas d'une distribution « pseudopériodique »

La fonction covariogramme de la *Figure B-17* présente des courbes avec des pics variables mais à intervalles réguliers : elles sont « pseudopériodiques ». Le covariogramme montre aussi des distances de corrélations égales suivant les 2 directions. La microstructure est donc isotrope mais avec une distribution de cavités pseudopériodique. Cette fois-ci, la conclusion semble moins évidente visuellement : bien que les cavités aient la même taille, visuellement aucun avis tranché ne peut être fait quant à leur répartition spatiale dans les deux directions. Pour cet exemple, le covariogramme donne à la fois des informations sur la distribution et sur l'isotropie du milieu.



*Figure B-17 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution pseudopériodique*

➤ Cas d'une distribution aléatoire

Pour ce cas, l'analyse des covariogrammes de la *Figure B-18* montre des courbes à pics variables et à intervalles irréguliers suivant les 2 directions. Il ressort de l'analyse que la microstructure de ce milieu est anisotrope pour  $D_C(x) \neq D_C(y)$  avec des cavités plus proches entre elles suivant l'axe  $y$  ( $D_C(y) > D_C(x)$ ). Ce milieu hétérogène à distribution de cavités aléatoire s'approche le plus de notre étude sur la statistique de répartition des champs de cavités issus de l'endommagement par cavitation.

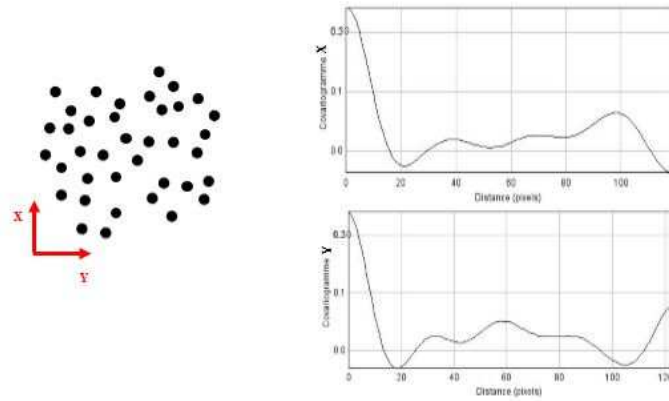


Figure B-18 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution aléatoire

➤ Cas d'une distribution à double échelle

Les covariogrammes représentés sur la Figure B-19 caractérisent une microstructure à double échelle formée de 2 populations de cavités de taille très différente.

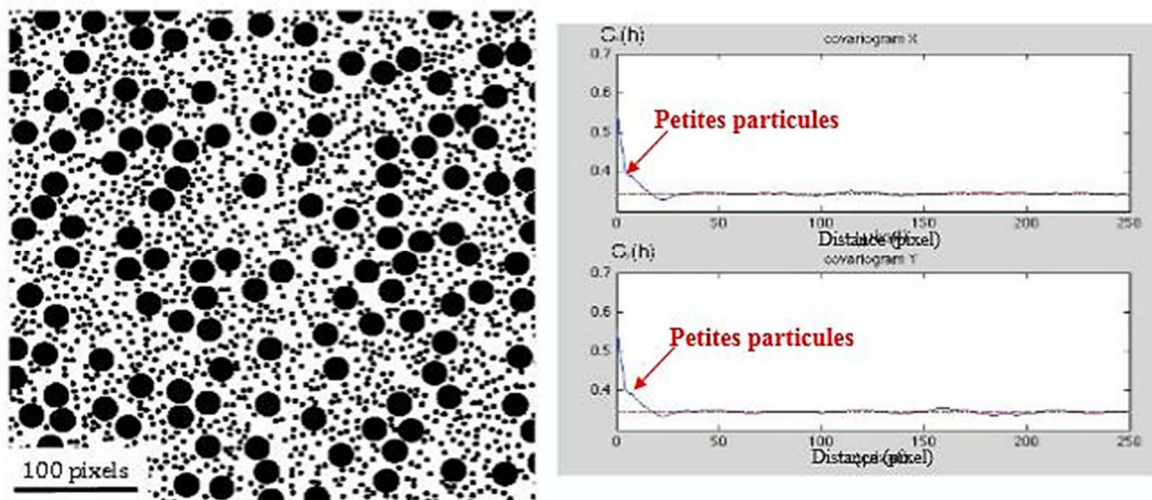


Figure B-19 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution à double échelle

Cette notion de double échelle est visible en faisant la comparaison des covariogrammes de la Figure B-14 avec ceux de la Figure B-19. Nous remarquons un épaulement sur les courbes avant qu'elles n'interceptent leur asymptote, épaulement qui correspond à la seconde population de petites cavités. Cette seconde population a comme effet d'augmenter les distances de corrélation et de diminuer faiblement les distances de répulsion dans les directions de mesure.

Le covariogramme permet ainsi d'identifier les hétérogénéités présentes dans la microstructure et de détecter l'apparition d'une seconde population de cavités.

## **Chapitre C**

# **Analyse statistique des champs de cavités sous différentes conditions de décompression**

Comme décrit auparavant dans le chapitre B, deux outils d'analyse successifs ont été utilisés pour caractériser morphologiquement la cavitation sous décompression d'hydrogène :

- le traitement d'images qui donne les informations sur le nombre et la taille des cavités ainsi que leurs cinétiques de nucléation et de croissance/décroissance correspondantes ;
- le covariogramme dynamique 2D qui fournit la statistique de répartition des champs de cavités dans la matrice élastomère.

Le moyen expérimental permet de suivre l'évolution de ces grandeurs au cours du temps. Nous rappelons que dans toute cette caractérisation de l'endommagement, les cavités sont supposées sphériques, une géométrie qu'elles gardent depuis leur apparition jusqu'à leur fermeture. De ce fait, la notion d'anisotropie discutée par la suite est relative à la distribution spatiale et ne résulte pas d'une anisotropie induite par la forme des cavités.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les résultats de l'analyse statistique obtenus dans des conditions de référence bien déterminées. Ensuite, nous montrerons comment ces résultats évoluent sous l'effet de différentes conditions de chargement (pression de saturation et vitesse de décompression).

## **C.1. Analyse statistique dans les conditions de référence**

Les conditions de référence ont été choisies de manière à avoir un nombre assez représentatif de cavités pour un traitement statistique. Elles ont aussi permis de déterminer la plage de variation de la vitesse de décompression et de la pression de saturation pour l'étude de leur influence respective sur le niveau d'endommagement. Ces essais ont été réalisés majoritairement sur des éprouvettes rectangulaires et ponctuellement sur des éprouvettes carrées afin de vérifier si les rectangulaires étaient suffisamment grandes pour être représentatives de l'endommagement. Les éprouvettes ont été d'abord saturées à 9 MPa d'hydrogène pendant 1 h à une vitesse de pressurisation de 1 MPa/min et décompressées par la suite à une vitesse de 2,5 MPa/min jusqu'à la pression atmosphérique. Enfin, elles sont laissées dans l'enceinte 2 h après la fin de la décompression afin de pouvoir suivre l'évolution de l'endommagement.

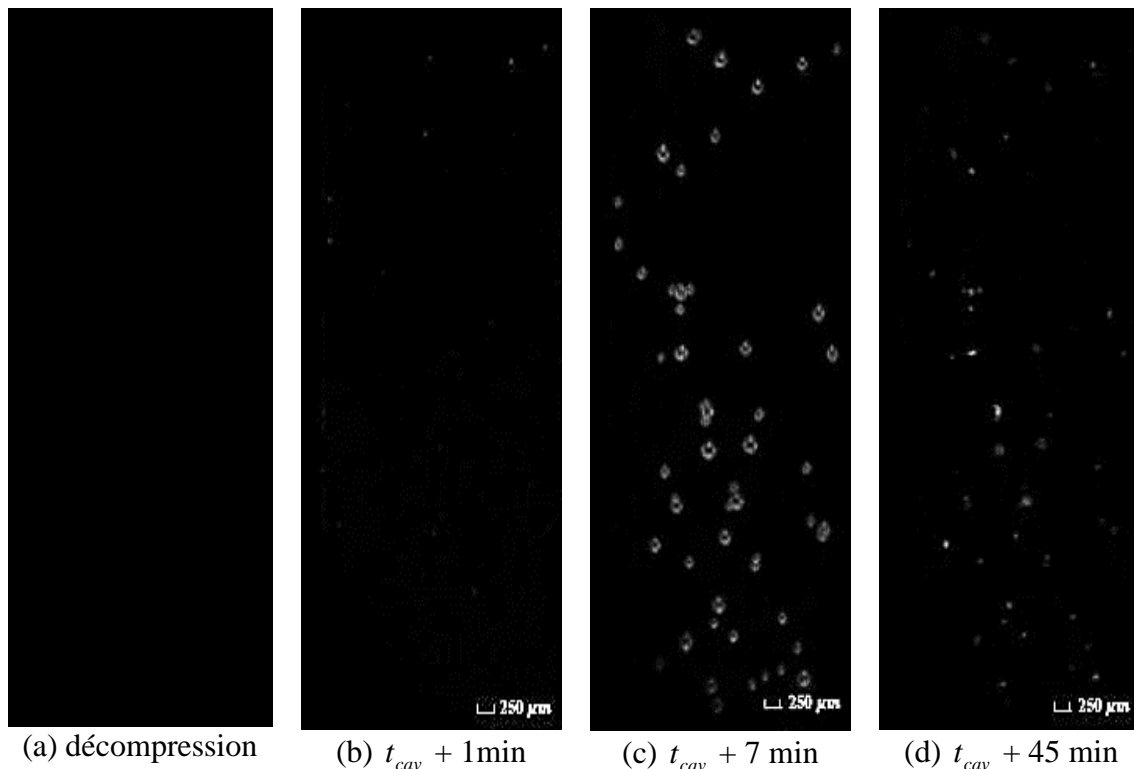
Dans cette partie, nous nous intéresserons d'abord à l'évolution du nombre et de la taille des cavités. Ensuite, nous aborderons la répartition spatiale de l'endommagement à travers les covariogrammes dynamiques 2D. La reproductibilité des essais et la représentativité des éprouvettes rectangulaires seront aussi discutées.

### ***C.1.1 Nombre et taille des cavités***

Comme précisé dans le chapitre B et également dans la littérature, aucun endommagement n'est visible durant les phases de mise en pression et de saturation des échantillons. Pour 4 échantillons testés dans les conditions de référence, la première cavité détectable, i.e. avec une taille de 26  $\mu\text{m}$  (résolution spatiale de la caméra) est apparue aux alentours du centre de l'éprouvette entre 5 et 14 s après la fin de la décompression. Cela signifie que dans ces conditions d'essai, l'apparition de l'endommagement n'est pas seulement gouvernée par le chargement extérieur en gaz : les cavités apparaissent au moment où l'enceinte

est à la pression atmosphérique. Par ailleurs, les mêmes tests réalisés sur une éprouvette carrée donnent un temps d'apparition de l'endommagement  $t_{cav}$  de 16 s après la fin de la décompression. Il semble donc que l'instant d'apparition des 1<sup>ers</sup> signes d'endommagement ne varie presque pas entre ces deux types d'échantillons pour une épaisseur constante de 2 mm et pour des conditions de chargement identiques.

Par la suite, d'autres cavités se forment de manière aléatoire et non simultanée, dans tout le volume de l'échantillon comme illustré sur la *Figure C-1*.



*Figure C-1: Développement de la cavitation dans un EPDM soumis à 9 MPa de H<sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimé à 2,5 MPa/min*

Une épaisseur de couche non endommagée de 0,7 mm est observée proche des bords de l'éprouvette où aucune cavité n'est apparue (*Figure C-1c*). Ceci s'explique par le fait que le gaz désorbe plus vite aux bords de l'échantillon qu'à son centre. Et lorsque ce dernier est laissé au moins 1 h dans l'enceinte après la fin de la décompression, des cavités (et dans certains cas un macro-endommagement) restent visibles comme montré sur la *Figure C-1d*. Cet endommagement résiduel n'est présent que dans le volume de l'éprouvette et non en surface.

Afin de quantifier l'endommagement, les *Figure C-2* et *Figure C-3* présentent l'évolution du nombre de cavités et de leur diamètre moyen en fonction du temps pour les 4 éprouvettes testées. L'analyse de ces courbes montre :

- Une reproductibilité acceptable des essais de décompression avec une erreur sur le nombre de cavités de  $\pm 14$  cavités pour un total de 135 cavités et sur le diamètre moyen mesuré des cavités de  $\pm 18 \mu\text{m}$  pour une taille maximale de 300  $\mu\text{m}$ ;
- Une augmentation rapide du nombre de cavités et de leur taille moyenne avec un maximum atteint à 11 min après l'apparition de la première cavité ( $t_{cav}$ ) ;



- Une diminution plus lente du nombre de cavités et de leur diamètre ;
- Un endommagement résiduel, comme illustré sur la *Figure C-1d*, marqué par la présence de cavités de tailles supérieures à leur diamètre initial (précision de la détection à 26  $\mu\text{m}$ ) à près de 45 min après  $t_{cav}$ . Pour des échantillons laissés pendant plus de 24h dans l'enceinte, l'endommagement demeure visible.

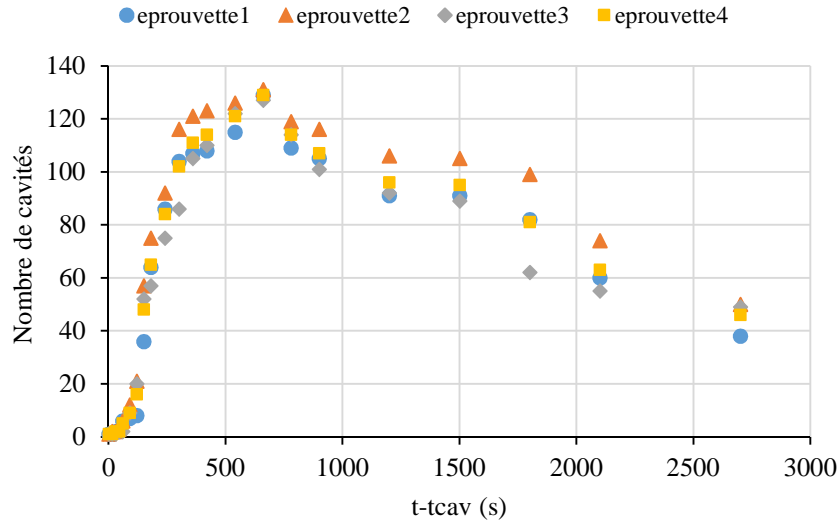


Figure C-2 : Evolution du nombre de cavités en fonction du temps dans un EPDM saturé à 9 MPa en  $H_2$  pendant 1 h et décomprimé à 2,5 MPa/min

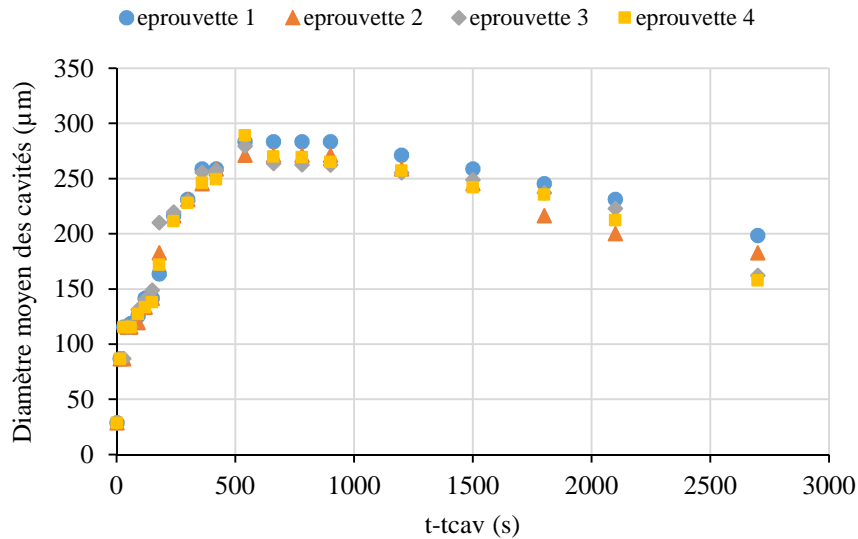
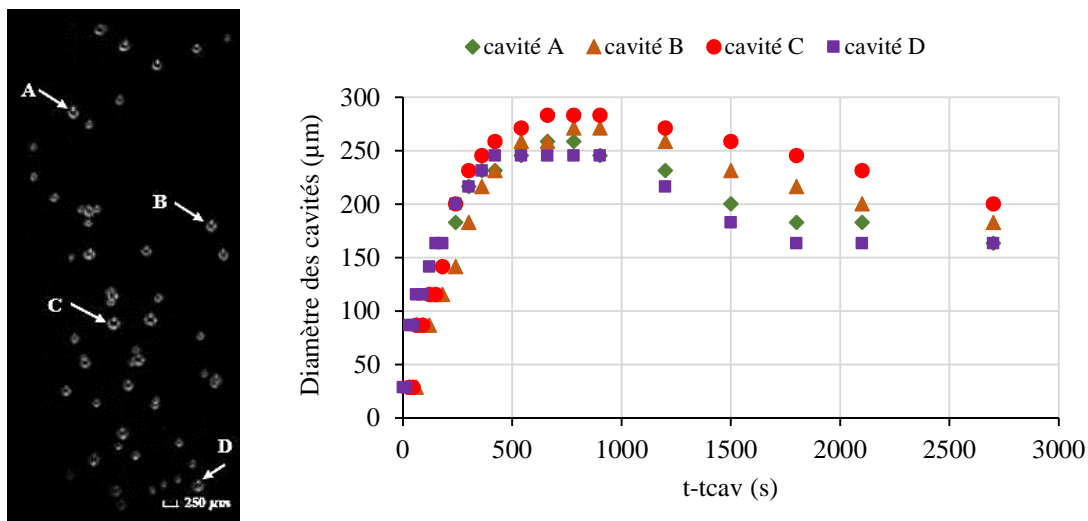


Figure C-3 : Evolution du diamètre moyen des cavités en fonction du temps dans un EPDM saturé à 9 MPa en  $H_2$  pendant 1 h et décomprimé à 2,5 MPa/min

En effet, bien qu'il n'y ait plus de gaz dans l'enceinte à la fin de la décompression, la concentration en gaz dans l'éprouvette n'est pas instantanément nulle : la désorption de l'hydrogène hors de l'EPDM n'est pas assez rapide pour suivre le retour à pression atmosphérique dans l'enceinte. De ce fait, la concentration en gaz dans l'éprouvette n'est plus homogène des bords de l'échantillon vers son centre, comme à la fin de la saturation. C'est la raison pour laquelle les cavités apparaissent dans la partie centrale de l'échantillon où la

concentration en  $H_2$  est restée élevée. Le fait que les cavités croissent plus vite qu'elles ne décroissent peut s'expliquer par la diffusion de gaz hors de l'échantillon mais aussi, par l'interaction non négligeable au voisinage des cavités (pseudo-diffusion entre cavités).

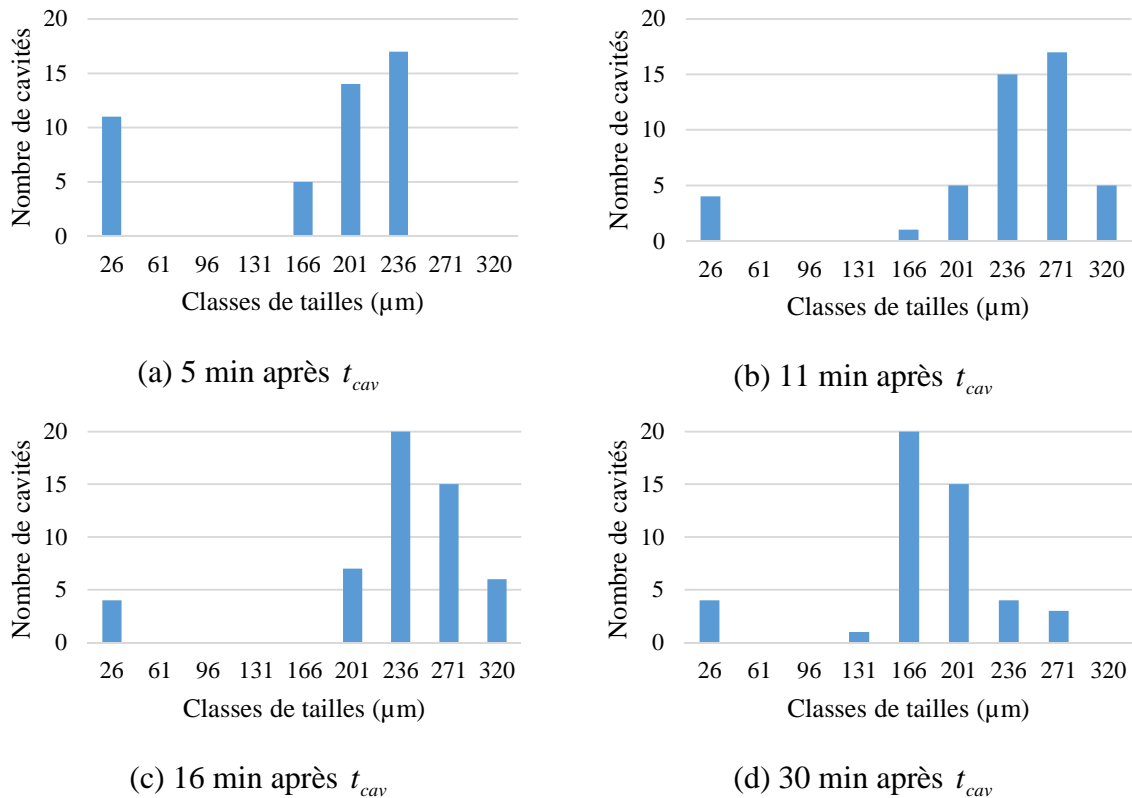
Cependant, les cinétiques de croissance et de décroissance des cavités décrites à partir de la *Figure C-3* sont des données moyennées. Elles peuvent donc être différentes d'une cavité à une autre. Pour mieux apprécier cette différence de cinétiques de croissance et décroissance des cavités, 4 cavités isolées choisies aléatoirement sur l'éprouvette endommagée (*Figure C-4*) ont été suivies tout au long de leur cycle de vie,  $t_{cav}$  correspondant à l'instant d'apparition de chaque cavité. Compte tenu de la précision de la détection (1 pixel = 26  $\mu\text{m}$ ), nous observons que les cinétiques de croissance sont les mêmes pour toutes les cavités mais leurs cinétiques de décroissance paraissent légèrement différentes. Néanmoins, comme précédemment notée sur l'évolution du diamètre moyen des cavités, cela confirme que la croissance des cavités se fait plus rapidement que leur décroissance. Toujours est-il que même si elles apparaissent à des temps différents, l'intervalle de temps entre leur apparition et le début de leur décroissance est à peu près le même (*Figure C-3* et *Figure C-4*). Au regard de ce résultat, il semble donc que la croissance des cavités soit limitée dans le temps i.e. qu'une fois ce délai écoulé (environ 11 min après  $t_{cav}$ ), la nucléation s'inhibe et toutes les cavités entament leur phase de décroissance. Ces cinétiques de croissance/décroissance de cavités isolées obtenues de manière expérimentale seront confrontées aux simulations numériques de l'évolution d'une cavité unique dans un Volume Élémentaire Représentatif (VER) au chapitre D.



*Figure C-4 : Evolution de 4 cavités isolées dans un EPDM soumis à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h et décomprimé à 2,5 MPa/min*

Par ailleurs, pour évaluer l'hétérogénéité de distribution de tailles, l'histogramme des tailles de cavités a été construit à différents instants dans le processus de cavitation : à 5 min, à 11 min (ce qui correspond à l'instant où le nombre de cavités et leur taille sont à leur maximum), à 16 min et à 30 min après l'apparition de la première cavité ( $t_{cav}$ ). La *Figure C-5* présente les histogrammes de tailles des cavités obtenus à ces différents instants. Les histogrammes font état d'une distribution plus importante de petites cavités en début de cavitation (*Figure C-5a*). Et lorsque le nombre de cavités est à son maximum (*Figure C-5b*), la distribution se « centralise »

vers les cavités de plus grande taille (diamètre  $\geq 236 \mu\text{m}$ ). En comparant les histogrammes des *Figure C-5b, c et d*, il apparaît qu'il ait fallu 6 min à certaines cavités de diamètres  $\leq 236 \mu\text{m}$  pour atteindre des tailles supérieures alors qu'elles prennent à l'inverse au moins 30 min pour décroître vers des tailles  $\leq 236 \mu\text{m}$ . Dans ce sens, l'analyse de la distribution de tailles des cavités confirme la décroissance lente et généralisée de l'ensemble des cavités précédemment observée sur les *Figure C-3 et Figure C-4*.



*Figure C-5 : Histogrammes de tailles des cavités pour différents instants de l'endommagement*

En parallèle, ces résultats sur le nombre et la taille des cavités obtenus sur des éprouvettes rectangulaires ont été aussi confrontés à ceux obtenus sur des éprouvettes carrées (*Figure C-6 et Figure C-7*). Les cinétiques de nucléation et de croissance/décroissance des cavités semblent très peu varier d'un type d'éprouvette à l'autre. Malgré un nombre de cavités plus grand pour les éprouvettes carrées (plus grande surface), la densité de cavités ainsi que leur diamètre maximal s'avèrent être du même ordre que ceux des éprouvettes rectangulaires. Cette comparaison révèle donc que les éprouvettes rectangulaires sont suffisamment larges pour être représentatives de l'endommagement quantifié, avec une densité de cavité de 1 cavité/ $\text{mm}^2$  pour un diamètre moyen maximal de  $300 \mu\text{m}$ . Ceci suggère également que, dans ces conditions de décompression, le phénomène de croissance/décroissance se passe « à l'échelle de la cavité », indépendamment de ce qui se passe à plus longue distance. Ceci sera confirmé par l'analyse des covariogrammes 2D.

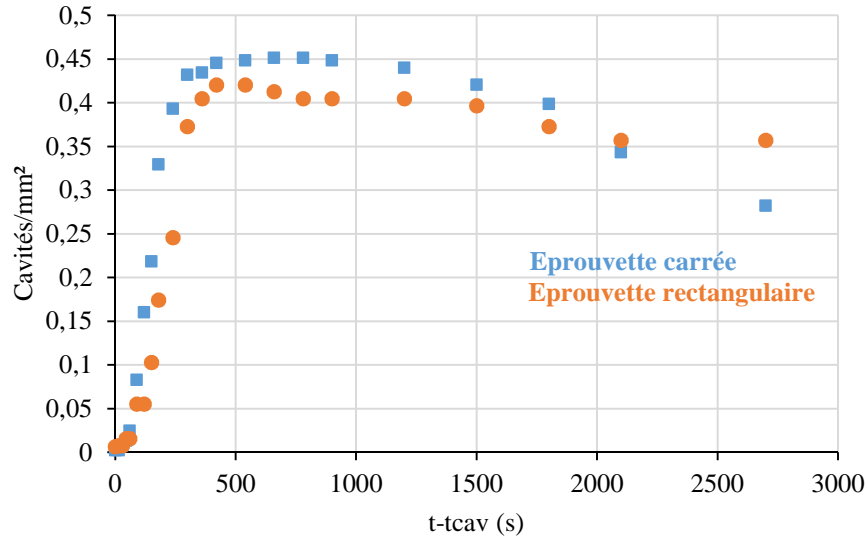


Figure C-6 : Evolution de la densité de cavités en fonction du temps pour 2 types d'éprouvettes en EPDM saturées en  $H_2$  pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min

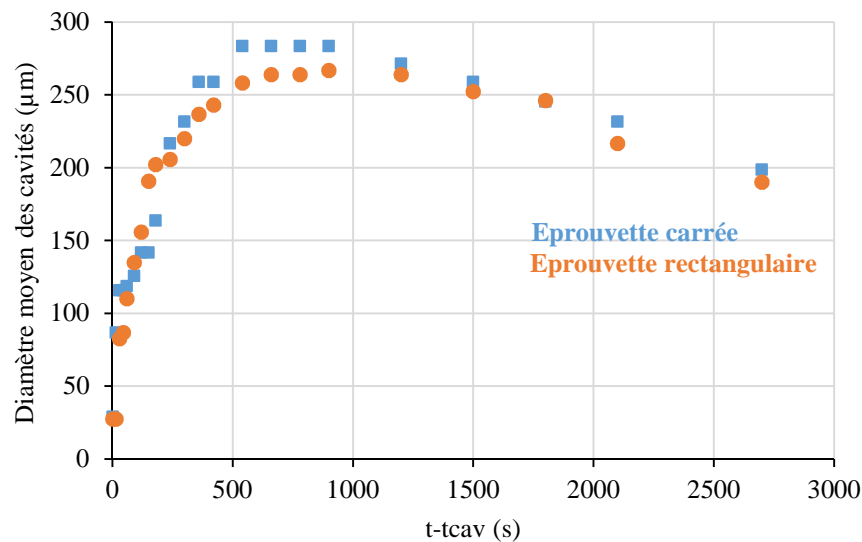


Figure C-7 : Evolution du diamètre moyen des cavités en fonction du temps pour 2 types d'éprouvettes en EPDM saturées en  $H_2$  pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min

### C.1.2 Analyse statistique de la répartition spatiale des cavités

Les 22 images choisies ainsi que les données recueillies sur le nombre et sur la taille des cavités à partir du traitement d'images permettent de faire une analyse statistique sur les champs de cavités nucléées. Nous rappelons que les covariogrammes dynamiques 2D sont construits suivant les directions  $x$  et  $y$  des images, ce qui permet d'avoir des informations sur l'isotropie de distribution spatiale des cavités aux échelles *macroscopique* et *locale*. La reproductibilité des résultats est illustrée dans cette partie par une barre d'erreur sur les courbes, ceci afin de ne pas surcharger les figures. La description du VER est faite uniquement à partir d'une distribution aléatoire de cavités, d'où l'appellation de VERD. Mais dans l'ensemble du document, nous adopterons la simple dénomination de VER.

### C.1.2.1. Echelle macroscopique

Proche des bords des échantillons testés (épaisseur non endommagée), la probabilité de rencontrer une cavité est faible et tend vers une asymptote (figure B-13). La Figure C-8 présente l'évolution de la valeur des asymptotes en fonction du temps suivant les directions  $x$  et  $y$  dans les conditions de référence (barre d'erreur à 5 %).

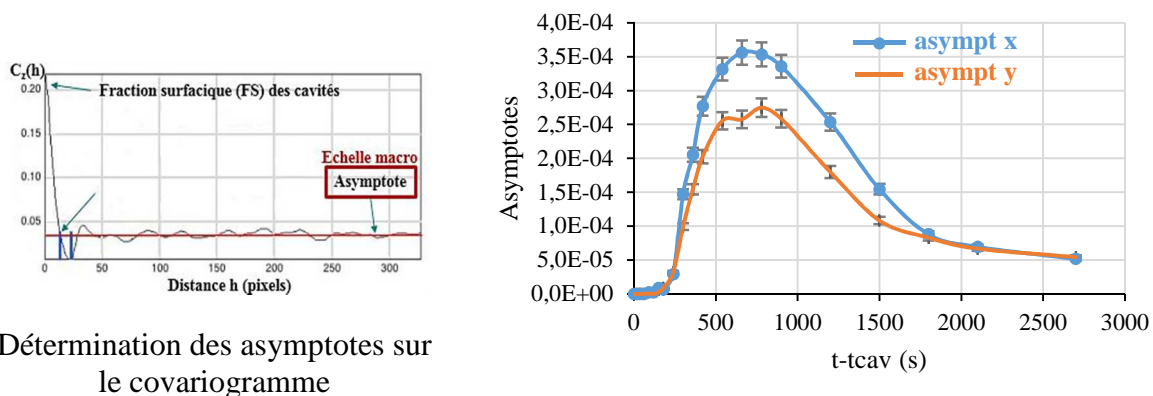


Figure C-8 : Evolution à l'échelle macroscopique de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées dans une éprouvette en EPDM saturée à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h et décomprimée à 2,5 MPa/min

L'analyse de ces courbes montre :

- Deux zones distinctes, à intervalles de temps compris entre [0 - 420 s] et [1700 - 3000 s], où les asymptotes suivant  $x$  et suivant  $y$  se superposent parfaitement ;
- Une zone centrale marquée, avec des valeurs d'asymptote en  $x$  supérieures à celles en  $y$  pour un écart maximal mesuré de 23 %.

Cette analyse montre la dépendance de l'isotropie *macroscopique* de l'endommagement avec le temps. En effet, la première zone isotrope correspond aux premières phases de nucléation où le nombre de cavités et leur taille sont relativement peu élevés (environ 43 % du maximum). A ce stade de la cavitation, le nombre de cavités est macroscopiquement insuffisant pour perturber la statistique moyenne de leur distribution. En revanche, la zone centrale coïncide avec l'intervalle de temps durant lequel plusieurs phénomènes se déroulent en même temps : forte nucléation de cavités à des temps différents, chacune ayant sa propre cinétique de croissance/décroissance. C'est ce qui explique le fait que l'endommagement soit macroscopiquement anisotrope dans cet intervalle de temps avec une plus grande probabilité d'intercepter une cavité suivant  $x$ . L'isotropie est de nouveau retrouvée pour des temps très longs correspondant aux phases très avancées de décroissance et de fermeture des cavités. A ce moment, l'endommagement résiduel est constitué des cavités ayant atteint de grandes tailles durant leur phase de croissance. Ces cavités sont apparues durant les premières phases de nucléation. Il semble donc que l'isotropie macroscopique dépende d'un certain nombre de cavités représentatives de l'endommagement. Ceci sera confirmé par les essais de cyclage sous pression au chapitre E.

De la même manière, comme illustré sur la *Figure C-9*, nous avons comparé la valeur des asymptotes au produit de la fraction surfacique totale des cavités  $(FS)^2$  en fonction du temps ; le but étant de vérifier si la statistique de distribution des cavités est homogène. La ligne en grise correspond à la droite d'homogénéité parfaite, i.e. la droite passant par les points où les valeurs des asymptotes équivalent à celles de  $(FS)^2$ . En prenant cette droite comme référence, nous remarquons que, quelle que soit la direction de mesure, les valeurs des asymptotes restent inférieures ou égales à  $(FS)^2$ . En faisant le parallèle avec la *Figure C-8*, les valeurs des asymptotes sont sensiblement égales à  $(FS)^2$  entre [0 - 420 s] et [1700 - 3000 s]. En dehors de ces intervalles de temps, les valeurs de  $(FS)^2$  sont plus grandes avec un écart maximal en  $x$  de 69 % et en  $y$  de 44 %. De cette analyse, il ressort que la distribution spatiale des champs de cavités n'est homogène que lorsqu'elle est macroscopiquement isotrope. De même, le fait que les valeurs de  $(FS)^2$  soient plus grandes que celles des asymptotes montre que l'échelle macroscopique d'observation de l'endommagement est suffisante pour définir un *VER*.

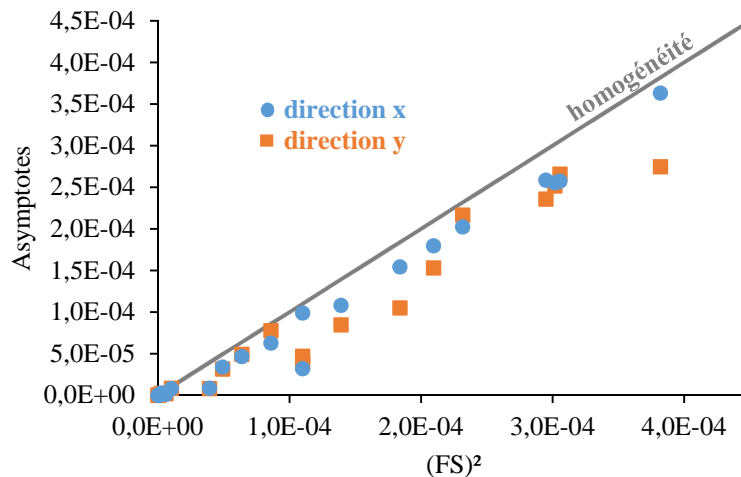


Figure C-9 : Evolution des asymptotes en fonction de  $(FS)^2$

#### C.1.2.2. Echelle locale

La première intersection de la courbe  $C(h)$  du covariogramme avec l'asymptote permet de définir la distance de corrélation  $D_c$  suivant toutes les directions de mesure (*Figure B-12*). Connaissant  $D_c(x)$  et  $D_c(y)$ , il devient donc possible de savoir si l'endommagement est *localement* isotrope et d'estimer la taille du *VER* correspondant. La *Figure C-10* présente l'évolution de la distance de corrélation en fonction du temps suivant les directions  $x$  et  $y$  dans les conditions de référence (barre d'erreur à 7 %).

D'une part, les courbes de la *Figure C-10* montrent une augmentation rapide des distances de corrélation qui atteignent des valeurs d'environ 500  $\mu\text{m}$  à 2 min après  $t_{cav}$ . Ensuite, elles se stabilisent pendant 10 min environ et finissent par diminuer lentement pour atteindre 300  $\mu\text{m}$ . Cette analyse montre une fois de plus les mêmes disparités observées au paragraphe C.1.1 sur les cinétiques de nucléation et de croissance/décroissance des cavités.

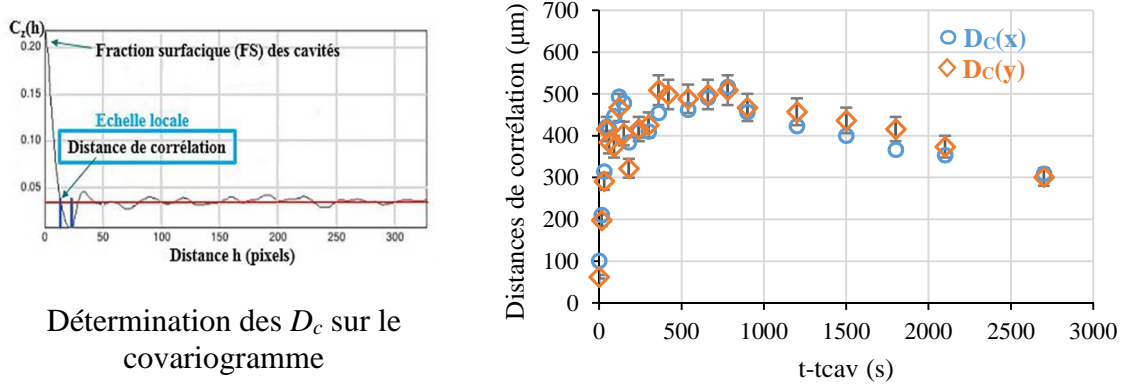


Figure C-10 : Evolution à l'échelle locale de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées dans une éprouvette en EPDM saturée à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h et décomprimée à 2,5 MPa/min

D'autre part, nous remarquons que les distances de corrélation suivant les 2 directions de mesure semblent prendre les mêmes valeurs en fonction du temps avec un écart maximal égale à la précision de la détection i.e. environ 26  $\mu\text{m}$  (négligeable). Le VER est donc isotrope dans ces conditions de référence. Il se présente sous la forme d'un carré de dimensions égales aux distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$ . En faisant le lien entre cette information et l'évolution de la densité de cavités illustrée à la Figure C-6, il est possible de renseigner les paramètres du VER, dans le cadre d'une simulation numérique en champ complet par exemple. Le VER aurait comme dimensions  $D_c(x) = D_c(y) \approx 500 \mu\text{m}$  (mesurées au moment où le nombre de cavités et leur taille sont à leur maximum) avec 1 cavité complète.

Bien que le VER soit localement isotrope, son évolution en fonction du temps semble liée à la multiplicité des phénomènes associés à la cavitation :

- Les cavités apparaissent de manière aléatoire et non simultanée sur toute la surface de l'échantillon. La distance de corrélation suivant les 2 directions augmente pour tenir compte de ces hétérogénéités.
- Lorsque la distance de corrélation est assez grande pour appréhender ces hétérogénéités, elle se stabilise et diminue par la suite avec la décroissance et la fermeture des cavités.

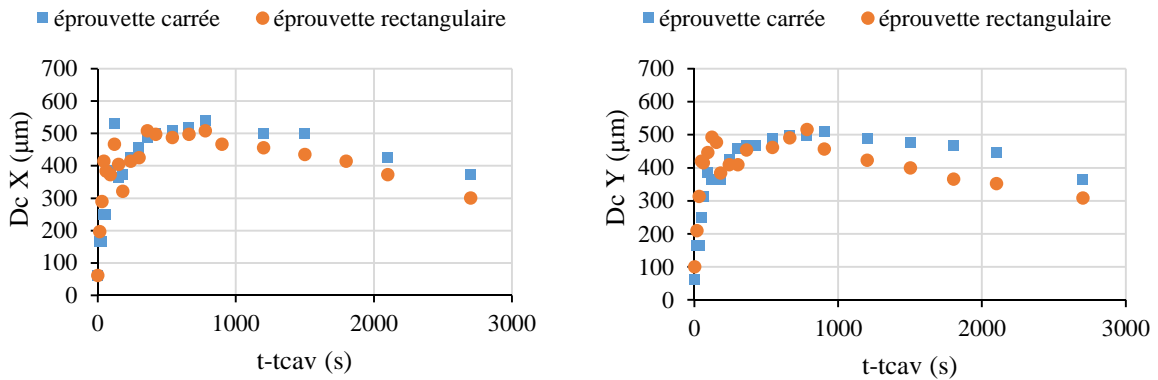
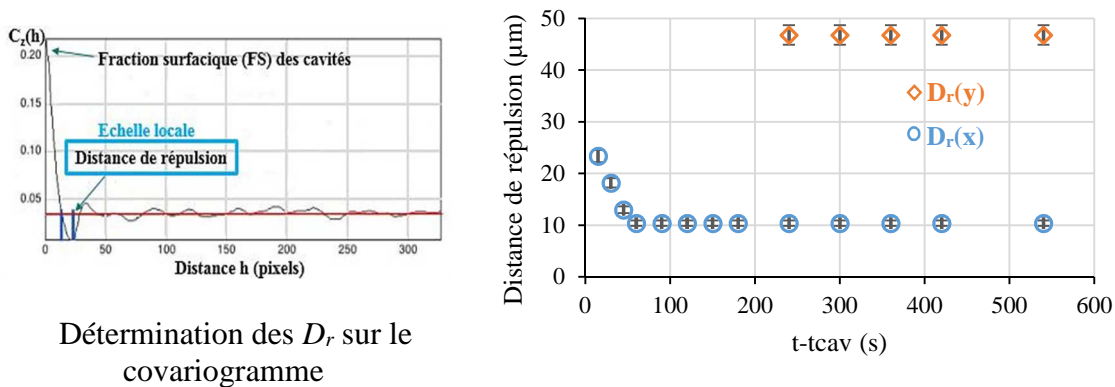


Figure C-11 : Evolution à l'échelle locale de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées pour 2 types d'éprouvettes en EPDM saturées à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min



De la même manière, l'isotropie *locale* du VER a été aussi observée sur une éprouvette carrée testée dans ces mêmes conditions de référence (*Figure C-11*), ce qui confirme la représentativité des résultats sur le covariogramme obtenu avec les éprouvettes rectangulaires. Cette comparaison permet de lever le doute sur une éventuelle influence de la géométrie des éprouvettes rectangulaires sur les paramètres morphologiques du VER.

Nous nous intéressons maintenant à la distance de répulsion  $D_r$ , qui donne une estimation de la distance moyenne entre cavités. La *Figure C-12* présente son évolution suivant les 2 directions de mesure en fonction du temps (barre d'erreur à 4 %). La distance de répulsion apparaît faible et relativement indépendante du temps. En début de nucléation, les cavités sont peu nombreuses, petites et aléatoirement réparties. Elles sont distantes d'environ 1500  $\mu\text{m}$  (points de mesure non représentés sur la *Figure C-12* afin d'éviter les effets d'échelle d'axes). Dans les phases avancées de cavitation et de croissance (soit 200 s après  $t_{cav}$ ), marquées par une nucléation plus importante de cavités dont certaines sont très proches les unes des autres, la distance de répulsion se réduit fortement et devient inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . Ceci laisse présager une forte interaction entre cavités à prendre en compte dans le cadre d'une simulation numérique.



*Figure C-12 : Evolution à l'échelle locale de la distance de répulsion entre cavités dans une éprouvette en EPDM saturée à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h et décomprimée à 2,5 MPa/min*

Par ailleurs, la *Figure C-12* montre que la distance entre cavités suivant  $x$  est inférieure à celle suivant  $y$  :  $D_r(x) \approx 10 \mu\text{m}$  et  $D_r(y) \approx 45 \mu\text{m}$  à 5 min après l'apparition de la première cavité. Ceci corrobore avec les résultats obtenus à l'échelle *macroscopique* qui soulignent une probabilité de rencontrer des cavités plus grandes suivant la direction  $x$ .

### C.1.3 Synthèse des résultats

Cette étude sur des échantillons saturés à 9 MPa en  $H_2$  pendant 1 h et décomprimés par la suite à une vitesse de 2,5 MPa/min (conditions de référence), fournit plusieurs informations sur la morphologie de l'endommagement par cavitation. Comme précisé dans la littérature (*Jaravel, 2011; Yamabe, 2011*) aucun endommagement n'est visible durant les phases de mise en pression et de saturation des échantillons. Dans les conditions de référence, les premières cavités apparaissent de manière aléatoire et non simultanée sur une zone centrale de l'éprouvette après la fin de la décompression, au moment où l'enceinte est à la pression



atmosphérique. A 0,7 mm des bords de l'éprouvette, une épaisseur de couche non endommagée demeure visible. Bien que le nombre de cavités nucléées ainsi que leur taille augmentent plus vite qu'ils ne décroissent, l'endommagement semble être limité dans le temps. Toutefois, un endommagement résiduel (petites cavités ou fissures) reste visible sur les échantillons testés, 2 h après la fin de la décompression. La multiplicité des phénomènes liés à la cavitation est telle que *macroscopiquement*, la distribution spatiale des cavités dépend du temps. En effet, la répartition spatiale des cavités n'est isotrope et homogène *macroscopiquement* que pendant les premières phases de nucléation et les phases avancées de décroissance ou fermeture des cavités. Par contre à l'échelle *locale*, l'apparition de nouvelles cavités au cours du temps ne modifie pas les caractéristiques d'un *VER* morphologique : le *VER* reste isotrope avec une taille maximale de 500  $\mu\text{m}$  suivant  $x$  et  $y$ . Il contient une cavité complète en moyenne. Cela suggère que certaines cavités soient représentatives de l'endommagement par cavitation. Ces cavités sont les premières à apparaître en début de cavitation, les plus grosses et celles qui constituent l'endommagement résiduel.

Toutes ces caractéristiques morphologiques obtenues à partir d'une condition particulière peuvent néanmoins évoluer pour des conditions de chargement différentes.

## C.2. Influence des conditions de chargement en gaz

L'effet des conditions de chargement en gaz (pression de saturation et vitesse de décompression) a été ensuite considéré. D'abord, pour une pression de saturation constante et égale à 9 MPa, 8 essais ont été réalisés à des vitesses de décompression variant de 0,5 à 30 MPa/min. Ensuite, pour une vitesse de décompression fixée à 2,5 MPa/min, 6 essais ont été menés à des pressions de saturation comprises entre 3 et 15 MPa. Pour chaque test, 2 échantillons rectangulaires sont introduits dans l'enceinte.

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons successivement nous intéresser aux mêmes caractéristiques que dans les conditions de référence (instant d'apparition, nombre, taille, répartition spatiale des cavités). Nous évoquerons d'abord les aspects qui demeurent inchangés quelles que soient les conditions de décompression, puis ceux qui en dépendent.

### C.2.1 Instant d'apparition des cavités

Comme dans les conditions de référence, aucun endommagement n'est visible pendant la mise en pression et la saturation des éprouvettes. Par contre, l'instant d'apparition des cavités dépend fortement des conditions de décompression comme illustré aux *Figure C-13* et *Figure C-14*.

En prenant comme référence le début de la décompression, les premiers signes d'endommagement apparaissent plus vite lorsque les conditions de chargement sont sévères (pression de saturation ou vitesse de décompression élevée). Et dans ce sens, deux cas de figures peuvent se présenter en fonction des conditions d'essai :

- Pour  $\dot{P} < 2,5 \text{ MPa/min}$  ou  $P_{sat} > 9 \text{ MPa}$ , ce qui correspond à des temps longs de décompression, les premières cavités apparaissent durant la décompression (A) ;

- Pour  $\dot{P} > 2,5$  MPa/min ou  $P_{sat} < 9$  MPa, les premières cavités apparaissent après la fin de la décompression (B).

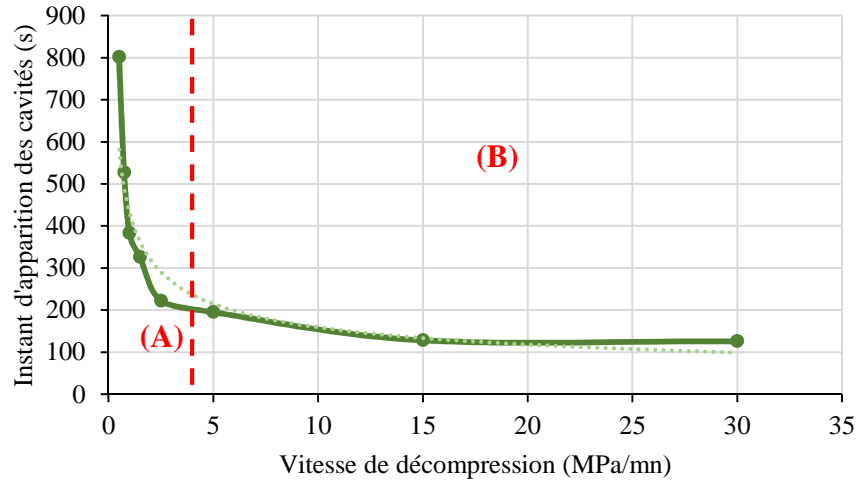


Figure C-13 : Instant d'apparition des premières cavités détectables en fonction de la vitesse de décompression pour un EPDM saturé à 9 MPa en H<sub>2</sub> pendant 1h

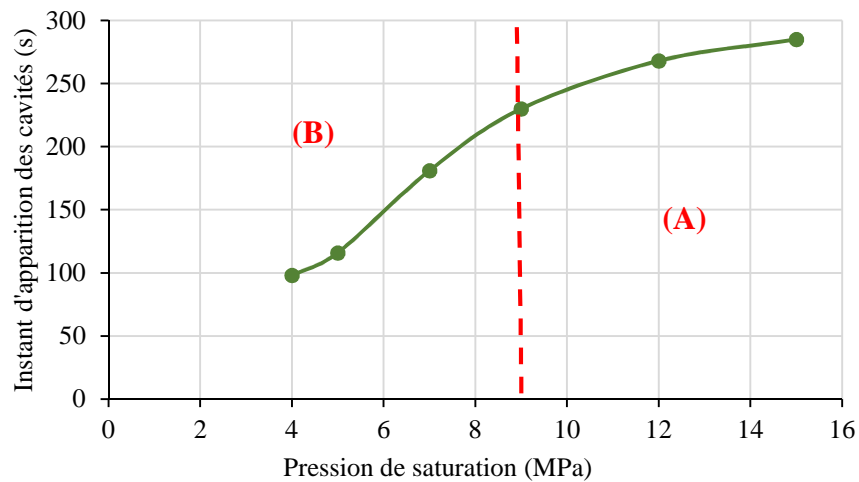


Figure C-14 : Instant d'apparition des premières cavités détectables en fonction de la pression de saturation pour un EPDM saturé en H<sub>2</sub> pendant 1h et décomprimé à 2,5 MPa/min

L'évolution de  $t_{cav}$  avec la vitesse de décompression peut être approximée par une loi puissance avec un coefficient de corrélation de 0,91. Cette loi, représentée en pointillés sur la Figure C-13, est donnée par :

$$t_{cav} = 432 \dot{P}^{-0.43} \quad (C.1)$$

Une relation analogue avait été déjà obtenue dans de précédentes études faites au sein de notre laboratoire (Jaravel, 2012), pour des tests de décompression réalisés sur des éprouvettes en silicone de 2 mm d'épaisseur saturées à 9 MPa pendant 1h et décomprimées à plusieurs vitesses:

$$t_{cav} = 307 \dot{P}^{-0.76} \quad (C.2)$$

Au regard de ces deux relations C.1 et C.2, l'EPDM apparaît plus résistant à la cavitation que le silicone. Par exemple pour une vitesse de décompression constante de 5 MPa/min, les premières cavités apparaissent dans les éprouvettes en EPDM à 215 s après le début de la décompression alors qu'il faut attendre seulement 90 s pour les éprouvettes en silicone.

En outre, un résultat majeur confirmé par l'analyse des temps d'apparition en fonction des conditions de chargement est la possibilité d'éviter le phénomène de cavitation pour des temps de décompression très longs. En effet, quel que soit le niveau de pression de saturation, si la décompression est faite à de faibles vitesses, les molécules d'hydrogène ont le temps de diffuser hors de l'échantillon sans pour autant subir l'effet de la vitesse de décompression. Ceci réduit la probabilité de créer des hétérogénéités dans le matériau liées à la formation d'agglomérats de molécules d'hydrogène (Yamabe, 2009), donc d'apparition de cavités. Par exemple pour  $P_{sat} = 9$  MPa et  $\dot{P} \leq 0,3$  MPa/min, aucune cavité n'est visible durant la décompression et au retour à la pression atmosphérique. Cependant, même si ce résultat est qualitativement général, il n'a été vérifié que sur des éprouvettes ayant une épaisseur de 2 mm.

L'instant d'apparition de la première cavité déterminé, il est possible de connaître le niveau de pression *macroscopique* à l'instant de cavitation  $P_{cav}$  grâce à l'historique de chargement en pression dans l'enceinte. La Figure C-15 présente l'évolution de  $P_{cav}$  pour différents niveaux de vitesse de décompression et de pression de saturation.

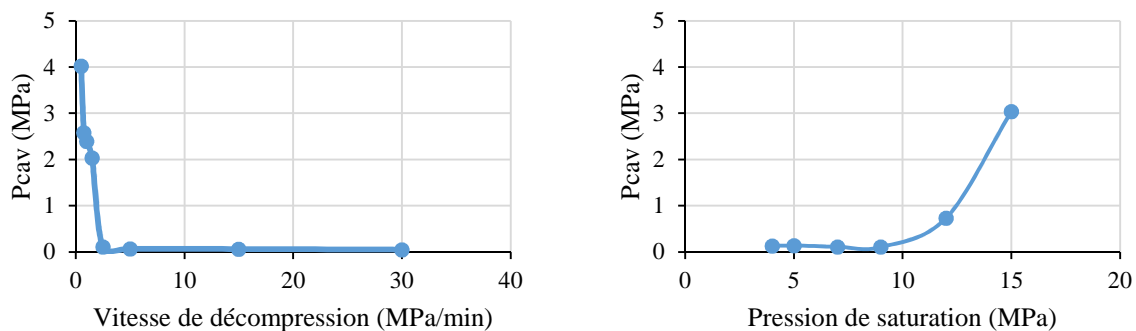
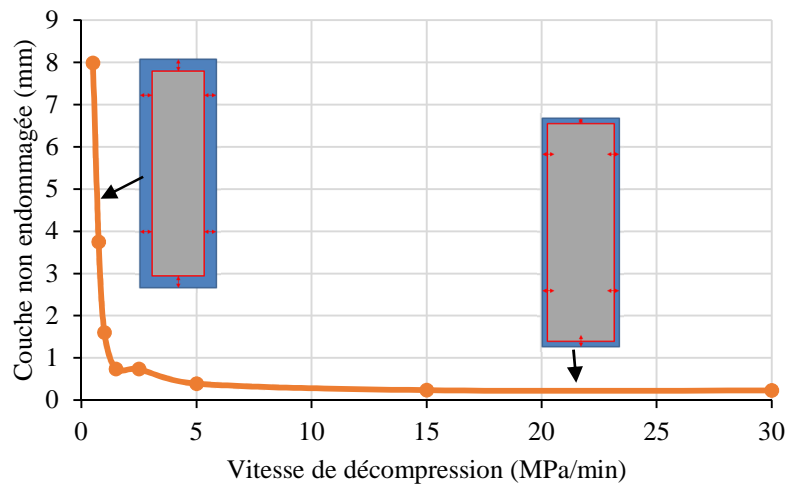


Figure C-15 : Niveau de  $P_{cav}$  correspondant à  $t_{cav}$  pour différents niveaux de vitesses de décompression et de pression de saturation

Ces courbes montrent clairement que la pression d'hydrogène dans l'enceinte à l'instant d'apparition de l'endommagement varie en fonction des conditions de chargement. Un critère de prédiction en pression critique, comme vu dans la littérature (Ball, 1982; Dollhofer, 2004; Gent, 1969) ne peut donc pas être généralisé à la cavitation des élastomères soumis à une pression d'hydrogène ; ce qui avait été auparavant démontré par Jaravel sur les silicones. Dans cette optique, ce résultat confirme le rôle important de la diffusion de gaz dans le mécanisme conduisant à l'apparition des cavités (Jaravel, 2011).

### C.2.2 Nombre et taille des cavités

De la même manière que dans les conditions de référence, les cavités apparaissent sur une bande centrale de l'éprouvette quelles que soient les conditions de chargement. Aucune cavité n'apparaît proche des bords de l'éprouvette. Prenons l'exemple de la *Figure C-16* qui illustre l'évolution de l'épaisseur de la couche non endommagée en fonction de la vitesse de décompression. Cette évolution est aussi observée en faisant varier la pression de saturation.



*Figure C-16 : Epaisseur de couche non endommagée pour différentes vitesses de décompression pour des essais à 9 MPa de saturation en H<sub>2</sub> pendant 1 h*

Cette figure montre que plus les conditions de chargement sont sévères, plus l'épaisseur de couche non endommagée est faible. Elle varie de 4 mm pour  $\dot{P} = 0,5$  MPa/min à moins de 0,4 mm pour  $\dot{P} \geq 5$  MPa/min. A l'instar du seuil d'endommagement, le nombre et de la taille des cavités dépendent donc fortement du cycle de chargement en pression.

Les *Figure C-17* et *Figure C-18* présentent respectivement l'évolution du nombre de cavités et de leur taille moyenne en fonction du temps, pour différentes vitesses de décompression. Etant donné que peu de cavités (nombre total inférieur à 5 cavités) et parfois même aucune cavité n'est observée pour des vitesses de décompression inférieures à 0,5 MPa/min ou pour des pressions de saturation inférieures à 3 MPa, nous n'avons pas jugé opportun de les représenter sur les courbes.

Comme observé dans les conditions de référence, les cinétiques de nucléation et de croissance des cavités demeurent plus rapides que celles de leur décroissance et de leur fermeture, et la cavitation reste limitée dans le temps (environ 11 min après  $t_{cav}$ ).

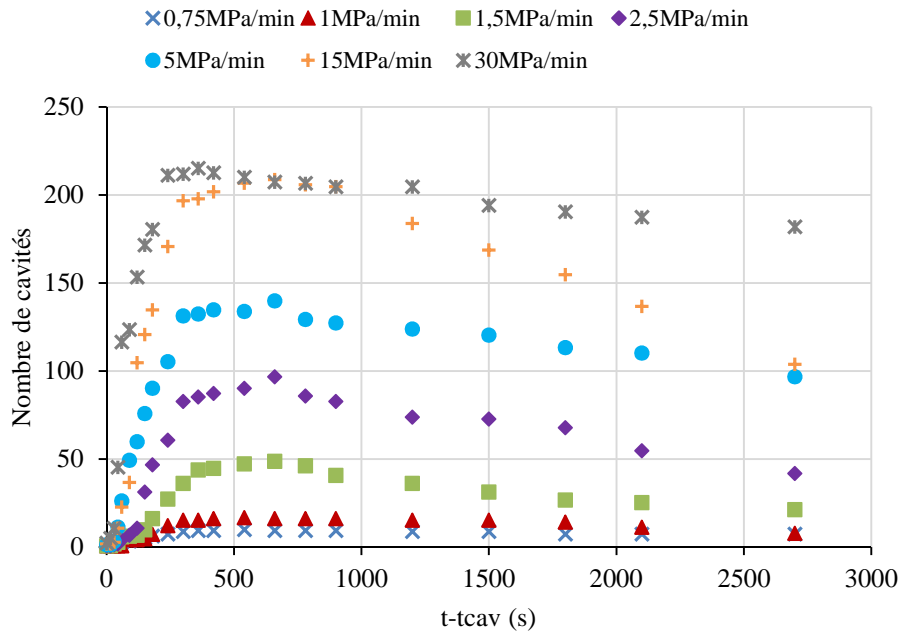


Figure C-17 : Evolution du nombre de cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h et décompressées à différentes vitesses de décompression

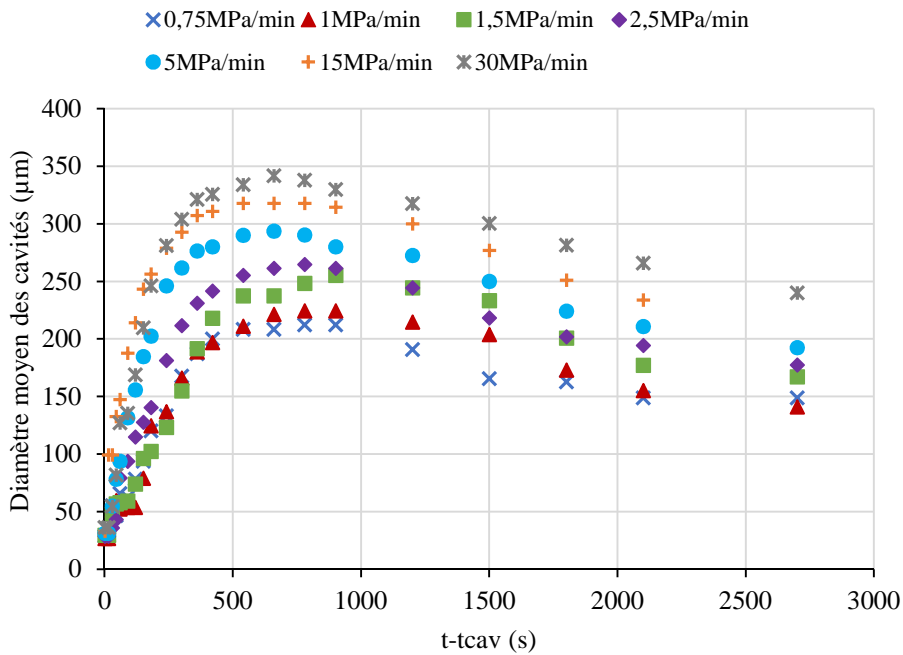


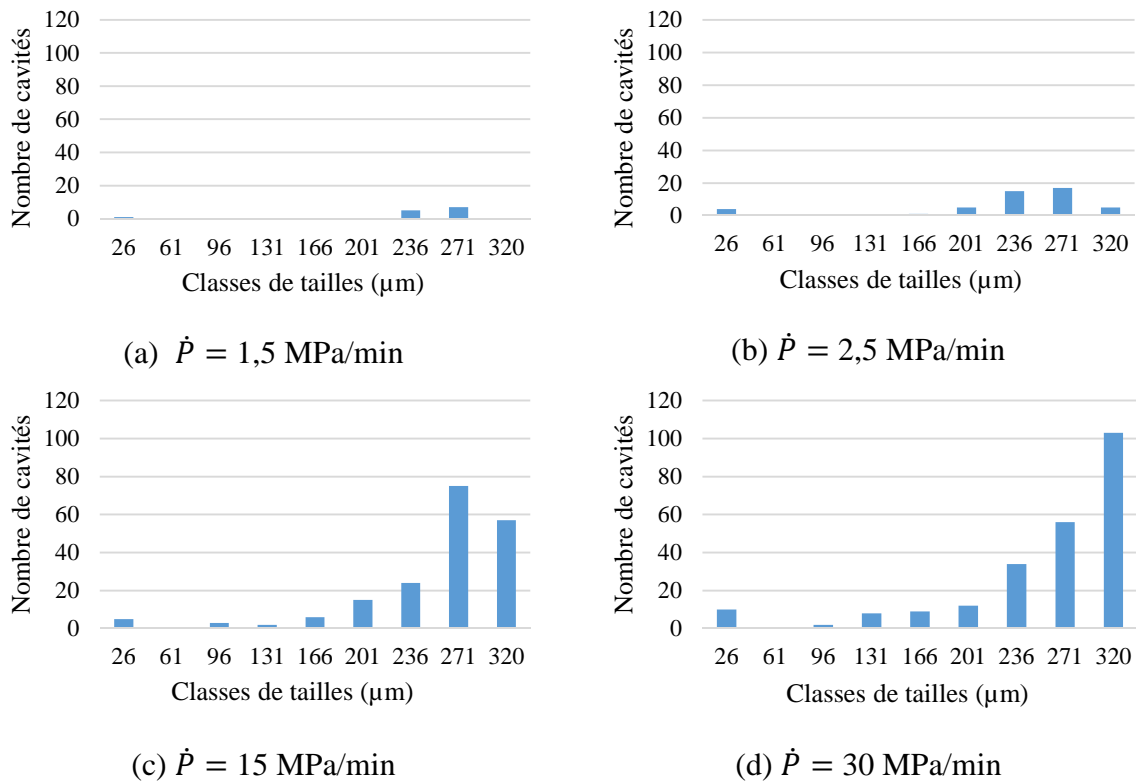
Figure C-18 : Evolution de la taille moyenne des cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h et décompressées à différentes vitesses de décompression

L'analyse détaillée de ces courbes montre :

- une augmentation du nombre et de la taille des cavités avec la vitesse de décompression ;
- des cinétiques moyennes de décroissance et de fermeture des cavités qui varient peu d'une condition de décompression à une autre.

Le nombre de cavités et leur taille moyenne sont fonction de la vitesse de décompression. Les premiers instants de la cavitation à savoir les vitesses de nucléation et de croissance des cavités, dépendent de manière non-linéaire de la vitesse de décompression. Le nombre maximal et la taille moyenne maximale des cavités sont atteints à des temps légèrement plus courts lorsque la vitesse de décompression augmente. D'une part, il apparaît que l'augmentation de la vitesse de décompression tend à homogénéiser l'apparition des cavités : les cavités ont tendance à atteindre simultanément le seuil de détection ( $26 \mu\text{m}$ ) sur un intervalle de temps réduit, et leur cinétique de croissance est plus rapide (*Figure C-17* et *Figure C-18*). D'autre part, la cinétique moyenne de décroissance des cavités est la même, quelle que soit la vitesse de décompression.

Une vision plus générale de l'influence de la vitesse de décompression peut être obtenue à partir de la distribution de taille des cavités évaluée à 11 min après  $t_{cav}$  correspondant au moment où le nombre de cavités et leur taille sont à leur maximum. La *Figure C-19* présente les histogrammes de distribution de tailles des cavités pour différentes vitesses de décompression.



*Figure C-19 : Histogrammes de tailles des cavités pour différentes vitesses de décompression 11 min après apparition de la 1<sup>ère</sup> cavité*

Ces histogrammes montrent que la majorité des cavités ont plus de  $200 \mu\text{m}$  de diamètre, 11 min après  $t_{cav}$ . Ils confirment l'augmentation du nombre et de la taille des cavités avec la vitesse de décompression. Cependant, les histogrammes signalent la présence d'une population de cavités plus petites, pour de fortes vitesses de décompression ; ce qui n'était à priori pas visible sur les *Figure C-17* et *Figure C-18*. Ces cavités sont de tailles inférieures à  $200 \mu\text{m}$ .

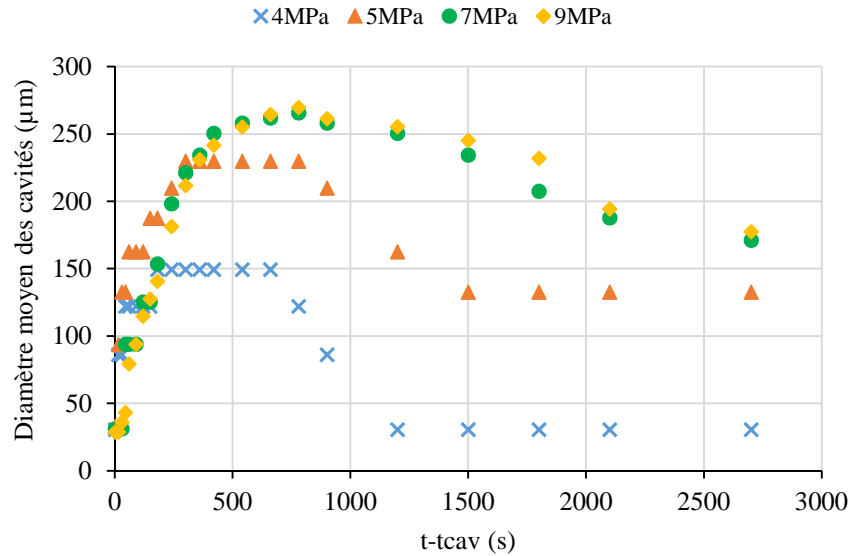


Figure C-20 : Evolution de la taille moyenne des cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à différentes pressions de  $H_2$  pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min

Les résultats obtenus sur l'effet de la vitesse de décompression sur le nombre et la taille des cavités restent, dans leur majorité, valables lorsque la pression de saturation augmente (Figure C-20 et Figure C-21).

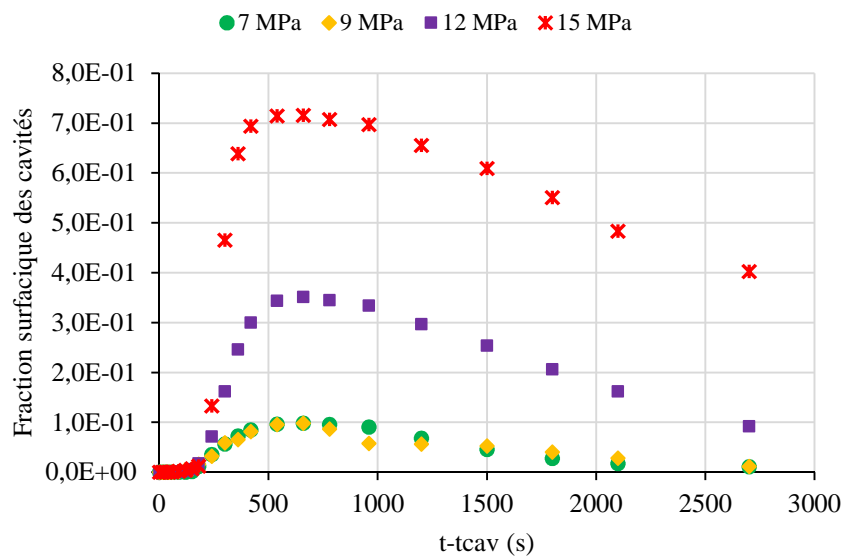


Figure C-21 : Evolution de la fraction surfacique des cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à différentes pressions de  $H_2$  pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min

Cependant, pour des pressions de saturation supérieures à 9 MPa, l'endommagement est tel qu'il est comparable à un phénomène de moussage comme illustré sur les Figure C-22 et Figure C-23.

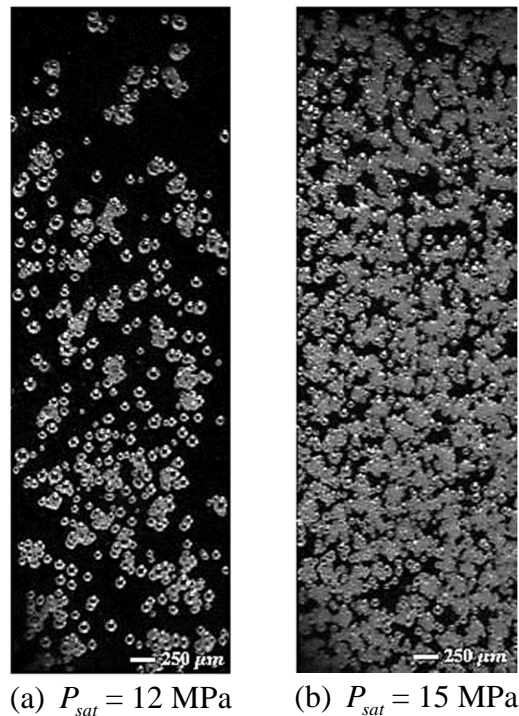


Figure C-22 : Exemples d'images d'endommagement prises à 10 min après  $t_{cav}$  pour différentes pressions de saturation avec une décompression constante de 2,5 MPa/min

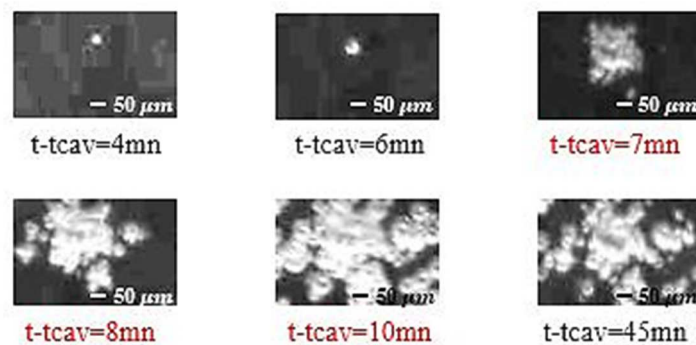


Figure C-23 : Chronologie d'apparition de la seconde population de cavités (moussage) à partir d'une unique cavité primaire ( $P_{sat} = 15$  MPa)

En effet, nous pouvons voir à travers ces figures que pour des pressions de saturation élevées, une seconde population de cavités de plus petites tailles apparaît 6 à 7 min à la suite et autour des premières cavités (Figure C-23). Cette seconde population se généralise par la suite à tout le volume de l'échantillon au point qu'il ne soit plus possible de quantifier le nombre et la taille des cavités par traitement d'images. Pour ces cas particuliers, le raisonnement quantitatif sur le niveau d'endommagement a été fait en terme de fraction surfacique totale des cavités (regroupant ainsi les 2 informations sur le nombre et la taille des cavités).

La fraction surfacique augmente avec la pression de saturation (Figure C-21), avec une sensibilité plus élevée dans les phases de nucléation et de croissance des cavités. Cette sensibilité demeure non-linéaire, avec une dépendance plus élevée pour des pressions de



saturation élevées. Nous remarquons que l'évolution de la fraction surfacique et de la taille moyenne des cavités pour les essais à 7 et 9 MPa de pression de saturation sont identiques. De la même manière que sur les *Figure C-17* et *Figure C-18*, la fraction surfacique maximale des cavités est atteinte à peu près à un intervalle de temps constant après  $t_{cav}$ . Les courbes sur la fraction surfacique montrent un effet notable de la seconde population de cavités sur le niveau d'endommagement pour des pressions de saturation supérieures à 9 MPa. A l'image de la vitesse de décompression, le niveau de pression de saturation a aussi un effet endommageant sur les échantillons EPDM comme rapporté dans la littérature sur d'autres élastomères avec d'autres types de gaz (*Gent, 1990; Jaravel, 2011*). L'origine de cet effet n'est pas démontré mais Gent justifie l'apparition et la position de la seconde population de cavités par la concentration de contraintes induites par les cavités primaires (*Gent, 1990*).

### **C.2.1 Analyse statistique de la répartition spatiale des cavités**

L'analyse d'images a montré que les conditions de chargement (vitesse de décompression et/ou pression de saturation) avaient un effet important sur le niveau d'endommagement par cavitation des éprouvettes EPDM sous  $H_2$ . Dans les conditions de référence, nous avons vu que l'isotropie *macroscopique* était fonction du temps et que *localement*, le *VER* demeurait à tout instant isotrope. L'intérêt, dans cette seconde partie, est donc de savoir si ces résultats obtenus dans des conditions particulières restent valables lorsque ces conditions sont modifiées.

#### **C.2.1.1. Echelle *macroscopique***

Les *Figure C-24* et *Figure C-25* illustrent l'évolution des asymptotes suivant  $x$  et  $y$  pour différentes vitesses de décompression. Comme dans les conditions de référence, l'isotropie *macroscopique* de l'endommagement dépend du temps et la répartition spatiale des champs de cavités n'est homogène que durant les premières phases de nucléation et les phases avancées de décroissance et de fermeture des cavités. Il va de soi que du moment où le nombre et la taille des cavités augmentent en fonction des conditions de chargement, il en est de même pour les valeurs des asymptotes, qui sont liées à la fraction surfacique des cavités. De même, la probabilité d'intercepter une cavité suivant l'axe  $x$  est plus grande que suivant  $y$ . Ces résultats restent vrais en général pour des vitesses de décompression inférieures à 30 MPa/min avec une saturation constante à 9 MPa et pour des pressions de saturation inférieures à 9 MPa avec une décompression constante de 2,5 MPa/min.

Cependant, pour des conditions de chargement sévères (par exemple pour  $P_{sat} \geq 12$  MPa avec une décompression constante de 2,5 MPa/min comme illustré sur la *Figure C-26*), l'apparition de la seconde population de cavités a un impact sur la distribution spatiale des champs de cavités.

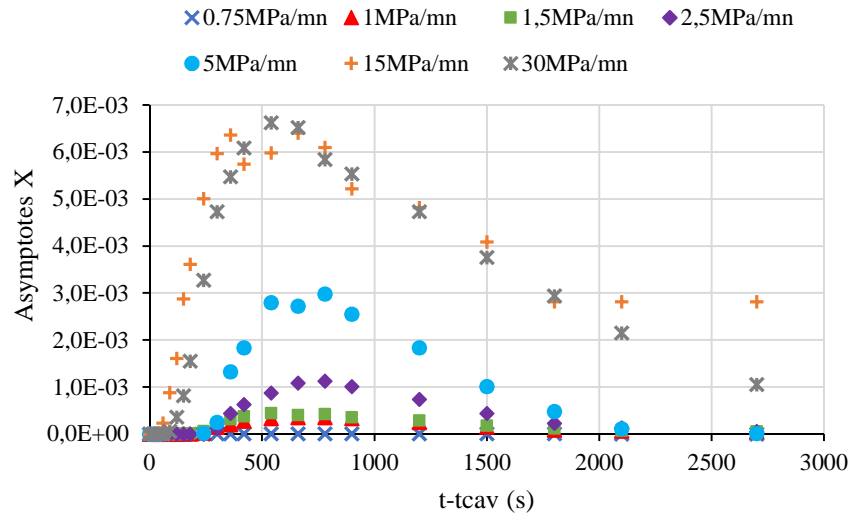


Figure C-24 : Evolution des asymptotes suivant x pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en H<sub>2</sub> pendant 1 h

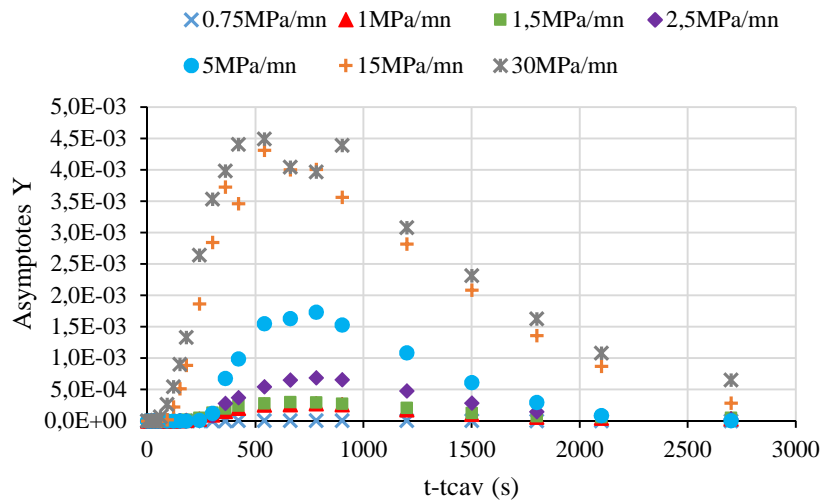
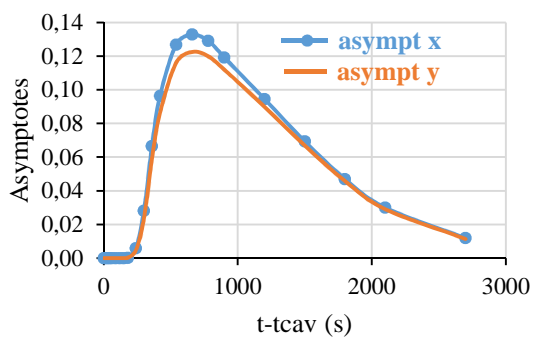
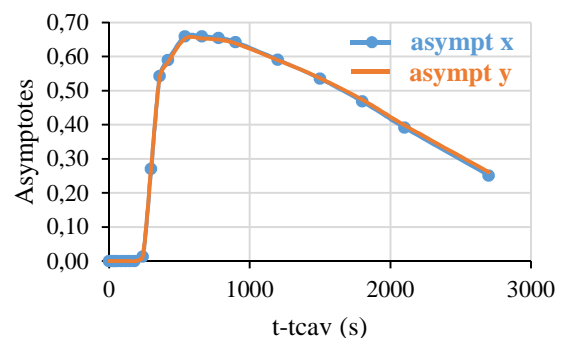


Figure C-25 : Evolution des asymptotes suivant y pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en H<sub>2</sub> pendant 1 h



(a)  $P_{sat} = 12 \text{ MPa}$



(b)  $P_{sat} = 15 \text{ MPa}$

Figure C-26 : Evolution des valeurs des asymptotes pour différentes pressions de saturation

Par comparaison avec les conditions de référence (*Figure C-8*), la *Figure C-26* permet de distinguer :

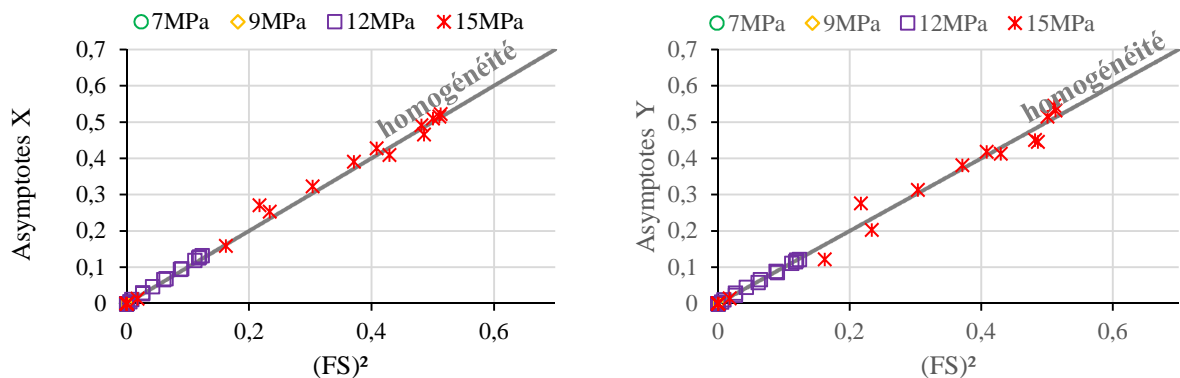
- Des valeurs d'asymptotes qui deviennent très grandes avec l'apparition de la seconde population de cavités. Ceci est en lien avec les valeurs bien plus élevées de la fraction surfacique des cavités.

- Pour  $P_{sat} = 12$  MPa, une zone centrale plus réduite [420 - 1200 s] où les valeurs de l'asymptote suivant  $x$  restent supérieures à celles en  $y$  (*Figure C-26a*) avec un écart de 7 % moins important que dans les conditions de référence.

- Pour  $P_{sat} = 15$  MPa, les mêmes valeurs d'asymptotes suivant  $x$  et  $y$  quel que soit l'instant auquel elles sont déterminées (*Figure C-26b*).

Pour  $P_{sat} = 12$  MPa, toutes les cavités primaires ne sont pas concernées par l'apparition de la seconde population (*Figure C-22a*). Ceci peut expliquer le fait que l'isotropie *macroscopique* de l'endommagement demeure faiblement fonction du temps. En revanche, pour  $P_{sat} = 15$  MPa, l'endommagement est tel que la seconde population se généralise à la majorité des cavités primaires comme illustré sur la *Figure C-22b*. Les valeurs de l'asymptote en  $x$  étant égales à celles de l'asymptote en  $y$  à tout instant (*Figure C-26b*), montrent que la répartition spatiale des champs de cavités est *macroscopiquement* isotrope, donc indépendante du temps.

En comparant les valeurs des asymptotes avec  $(FS)^2$  à la *Figure C-27*, il apparaît que la répartition spatiale des champs de cavités tend de plus en plus à être homogène lorsque la pression de saturation augmente. L'apparition de la seconde population a donc comme effet de rendre la répartition spatiale de l'ensemble des cavités homogène par contre, l'isotropie *macroscopique* n'est atteinte que lorsque la majorité des cavités primaires sont concernées par la seconde population. De la même manière que dans les conditions de référence, ce résultat suggère que certaines cavités apparues lors des 1ères phases de nucléation, soient représentatives de l'endommagement par cavitation.



*Figure C-27 : Evolution des asymptotes en fonction de  $(FS)^2$  pour différentes pressions de saturation*

### C.2.1.2. Echelle locale

Afin d'analyser la statistique de répartition des champs de cavités à l'échelle *locale*, les *Figure C-28* et *Figure C-29* présentent l'évolution des distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$  pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa.

De la même manière que dans les conditions de référence, la comparaison de ces 2 figures montre que l'isotropie *locale* de l'endommagement est indépendante du temps. Par conséquent, le *VER* se présente comme un carré avec des dimensions données par les distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$  à tout instant. Et en faisant le lien entre cette information et l'évolution du nombre et de la taille des cavités illustrée aux *Figure C-17* et *Figure C-18*, dans le cadre d'une simulation numérique et pour des conditions de décompression données, le *VER* contiendrait au minimum 1 cavité.

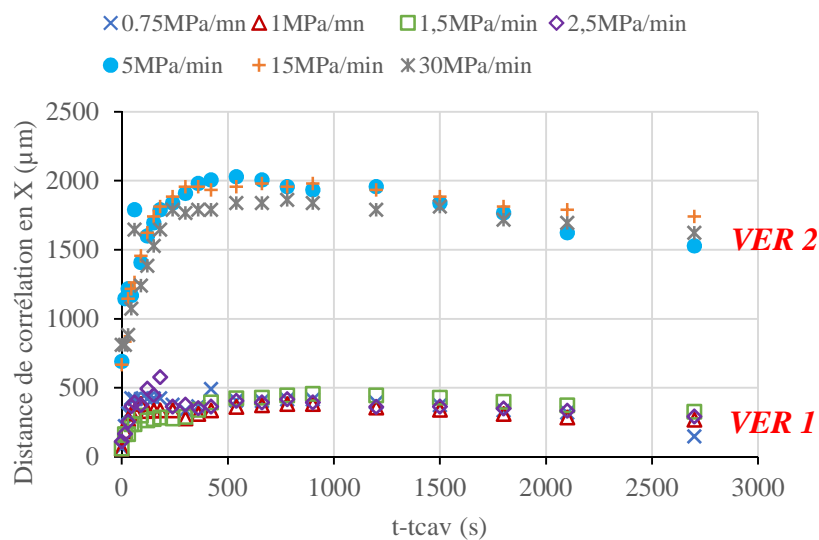


Figure C-28 : Evolution de la distance de corrélation suivant  $x$  pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en  $H_2$  pendant 1 h

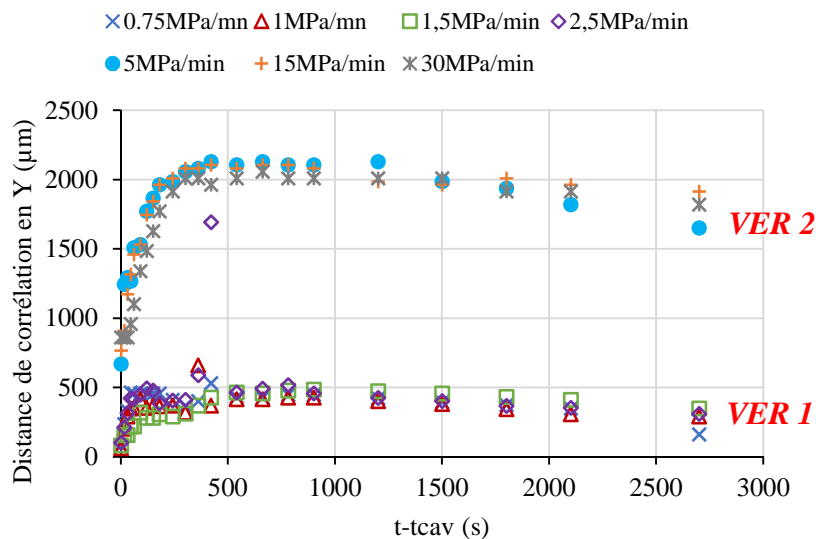


Figure C-29 : Evolution de la distance de corrélation suivant  $y$  pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en  $H_2$  pendant 1 h

Malgré le fait que la distance de corrélation suivant  $x$  soit égale à celle suivant  $y$  à tout instant, les figures illustrent un résultat important : les distances de corrélations, quelle que soit la direction, augmentent avec la vitesse de décompression, mais pas de façon monotone. En effet, deux familles de tailles de  $VER$  se distinguent telles que  $VER1 \approx 500 \times 500 \mu\text{m}^2$  et  $VER2 \approx 2000 \times 2000 \mu\text{m}^2$  (Figure C-28 et Figure C-29).

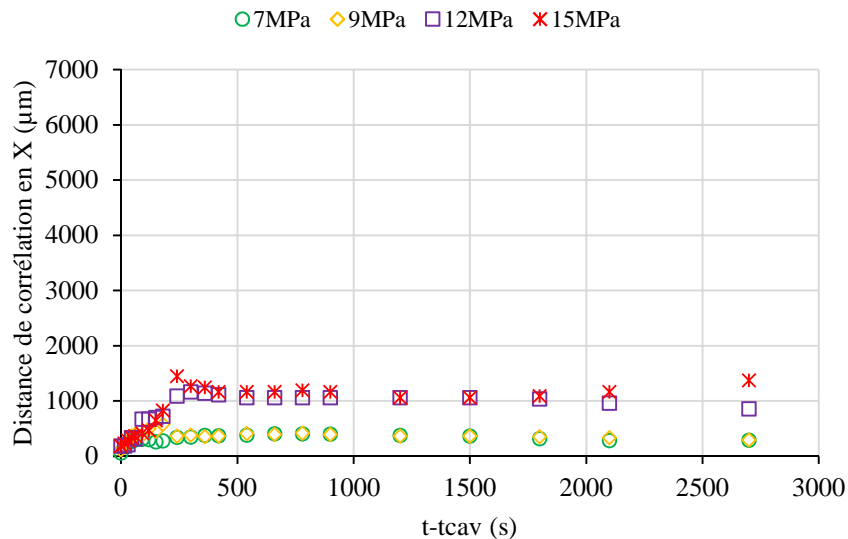
L'augmentation du nombre et de la taille des cavités en fonction de la vitesse de décompression permet d'expliquer l'accroissement des distances de corrélation (donc du  $VER$ ) qui en découle. En ce qui concerne l'existence des 2 familles de  $VER$  distinctes, une corrélation intéressante peut être faite avec l'instant d'apparition des cavités.

D'une part, le premier groupe  $VER1$ , plus petit en dimensions, correspond aux essais de décompression où les cavités sont apparues avant la fin de la décompression. Sont ainsi concernés tous les essais réalisés avec des vitesses de décompression comprises entre 0,75 et 2,5 MPa/min. En faisant le lien entre l'évolution de la taille du  $VER$  et celle du nombre et de la taille des cavités avec le temps (Figure C-17 et Figure C-18), le  $VER1$  morphologique contient en moyenne une cavité. Le test à 2,5 MPa comme vitesse de décompression constitue une singularité dans ce lot puisque les premiers signes d'endommagement sont apparus en moyenne 9 s après la fin de la décompression. Mais la précision de la détection à 26  $\mu\text{m}$  ainsi que le  $t_{cav}$  proche de la fin de la décompression, laissent présager que l'apparition des cavités s'est faite avant le seuil de détection. Ceci peut justifier l'appartenance du test à 2,5 MPa/min à ce groupe.

D'autre part, le second groupe  $VER2$ , 4 fois plus grand que le précédent, où toutes les cavités sont apparues plus d'une minute après la fin de la décompression. La forme des courbes reste identique à celle observée pour  $VER1$ . Le rapport entre la surface du  $VER$  et celle de la fraction surfacique des cavités en fonction du temps permet d'en déduire que le  $VER2$  contient environ 2 cavités complètes en moyenne. L'histogramme de taille des cavités de la Figure C-19 a montré, la présence d'une population de petites cavités pour des vitesses de décompression élevées. Il n'a pas été établi à ce jour que le  $VER2$  morphologique doit contenir une grande et une petite cavité pour être représentatif, mais la question peut être soulevée.

Pour de faibles vitesses de décompression correspondant à  $VER1$ , les premières cavités sont apparues pendant la décompression, au moment où l'échantillon est encore sous pression tandis que pour des conditions de décompression sévères, l'endommagement se manifeste une fois que la pression dans l'enceinte est ramenée à la pression atmosphérique. En effet, la pression à  $t_{cav}$  peut-être non négligeable : par exemple pour l'essai de décompression à 0,75 MPa/min,  $P_{cav}$  est de l'ordre de 4 MPa pour une pression de saturation initiale de 9 MPa. Mais, dans la plupart des essais de décompression, la majorité des cavités apparaissent après la fin de la décompression. Le rôle confinant de la pression durant les premières phases de nucléation peut donc être évoqué pour expliquer un tel changement radical des distances de corrélation. Etant donné qu'à pression de saturation constante, la durée de la décompression est plus longue lorsque la vitesse de décompression est faible, un effet de la cinétique de désorption est aussi envisageable. La taille du  $VER1$  peut être liée à l'état de désorption plus avancé de l'échantillon au moment de l'apparition des cavités.

Des résultats similaires ont été obtenus en faisant varier la pression de saturation en  $H_2$  des éprouvettes entre 4 et 15 MPa avec une décompression constante de 2,5 MPa/min. Les *Figure C-30* et *Figure C-31* montrent l'évolution des distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$ . Elles mettent en évidence les 2 familles de *VER* fonction de l'instant d'apparition des cavités. D'abord, nous notons que la première famille de *VER* a les mêmes dimensions que le *VER1* estimé précédemment avec l'effet de la vitesse de décompression, soit  $D_c(x) \times D_c(y) \approx 500 \times 500 \mu\text{m}^2$  avec en moyenne une cavité. Une première remarque importante peut être faite concernant le lien avec les conditions d'apparition des cavités. En effet, cette famille correspond aux plus faibles pressions de saturation (7 et 9 MPa) pour lesquelles les premières cavités apparaissent *après* la fin de la décompression, alors qu'elles apparaissaient pendant la décompression dans le cas des essais à vitesses de décompression variables. Il semble donc que la pression hydrostatique n'explique pas à elle seule le phénomène de cavitation. Il peut s'agir ici d'un effet induit sur la distribution de concentration en  $H_2$  au moment de la décompression. Ensuite, pour des pressions de saturation élevées (12 et 15 MPa), la distance de corrélation suivant  $y$  devient 6 fois plus grande que celle en  $x$ . Cela signifie que le *VER2* est dans ce cas un rectangle, soit  $D_c(x) \times D_c(y) \approx 1000 \times 6000 \mu\text{m}^2$  avec au moins 2 cavités complètes en moyenne. Notons que la distance de corrélation en  $y$  atteint des valeurs très élevées, soit la moitié de la longueur de l'échantillon. Dans ces conditions de chargement en pression, les cavités ont atteint l'échelle de détection pendant la décompression. Toutefois, moins de 10 cavités sont détectées sous pressions. L'effet confinant de la pression peut être, encore une fois, évoqué comme en témoigne l'augmentation considérable de la fraction surfacique des cavités à la fin de la décompression (*Figure C-21*) comparée à sa valeur pendant la décompression. Aussi, les conditions de saturation (12 et 15 MPa) correspondent aux durées de décompression les plus longues de sorte qu'un effet de la cinétique de désorption n'est pas à exclure.



*Figure C-30 : Evolution de la distance de corrélation suivant  $x$  pour différentes pressions de saturation avec une décompression constante de 2,5 MPa/min de  $H_2$*

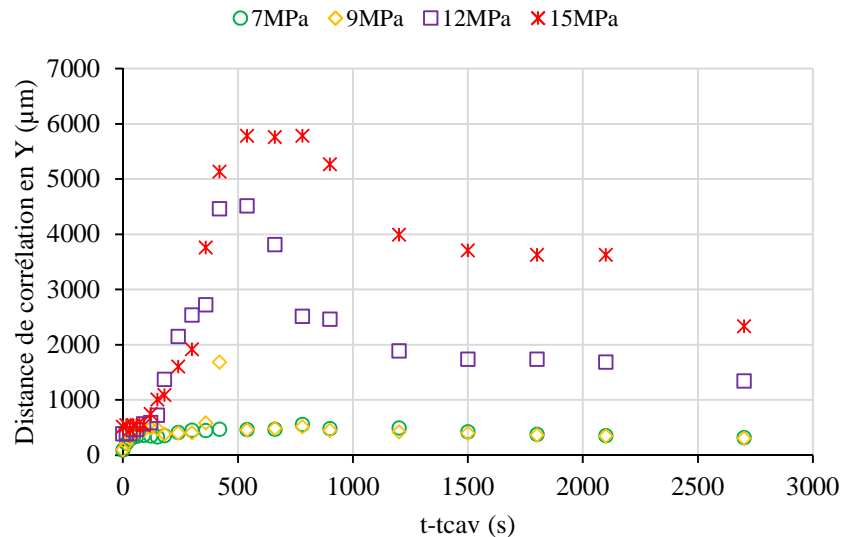


Figure C-31 : Evolution de la distance de corrélation suivant  $y$  pour différentes pressions de saturation avec une décompression constante de 2,5 MPa/min de  $H_2$

Le 2<sup>ième</sup> commentaire notable porte sur la forme des courbes des distances de corrélation à hautes pressions de saturation. Elle est initialement la même que précédemment rapportée sur l'effet de la vitesse de décompression (Figure C-28 et Figure C-29). Cependant, à environ 200 s après  $t_{cav}$ , les distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$  augmentent soudainement. Cette augmentation est suivie d'un plateau court et d'une diminution significative après une centaine de secondes après  $t_{cav}$  (Figure C-30 et Figure C-31). Ceci est le résultat de l'apparition de la seconde population de cavités, plus petites, qui se forme autour des cavités primaires. Leur apparition crée des zones de forts groupements de cavités ou clusters au sein du volume de l'échantillon. L'épaule observé sur les courbes des Figure C-30 et Figure C-31 à environ 200 s après  $t_{cav}$ , pour les hautes pressions de saturation, marque le début de la nucléation de cette seconde population de cavités. L'analyse de ces figures montre aussi que les groupements de cavités ont tendance à se former préférentiellement suivant la direction  $y$ . La diminution des distances de corrélation se fait d'abord rapidement avec la diminution du nombre et de la taille des petites cavités secondaires, puis lentement avec la diminution du nombre et de la taille des grosses cavités primaires.

Compte tenu de cette double population de petites cavités, nous pouvons raisonnablement supposer que le VER peut contenir, pour des pressions de saturation élevées, en moyenne une grande et une petite cavité. Mais à quelle distance d'interaction sont-elles l'une par rapport à l'autre ?

Pour répondre à cette question, intéressons-nous à l'évolution des distances de répulsion suivant  $x$  et  $y$ , illustrée sur les Figure C-32 et Figure C-33 pour différentes vitesses de décompression. Nous rappelons que ce paramètre du covariogramme décrit statistiquement, la distance moyenne entre cavités. Les valeurs des distances de répulsion varient entre 50 et 400  $\mu\text{m}$  suivant  $x$  et entre 300 et 4000  $\mu\text{m}$  suivant  $y$  durant les 200 premières secondes de nucléation des cavités. Cette dispersion de mesures s'explique par l'apparition aléatoire de cavités de petites tailles et en faible nombre. Dans cet intervalle de temps, la distance de répulsion n'a pas

encore une représentativité statistique. Passé ce délai, les distances de répulsion se stabilisent et deviennent faibles :  $D_r(x) \approx 10 \mu\text{m}$  et  $D_r(y) \approx 45 \mu\text{m}$ , aucune influence de la vitesse de décompression n'étant observée. Comme dans les conditions de référence, il apparaît que les cavités sont plus proches suivant l'axe  $x$  que suivant  $y$ . Ces résultats restent valables pour des pressions de saturation inférieures à 9 MPa avec une décompression constante de 2,5 MPa/min :  $D_r(x)$  et  $D_r(y)$  se stabilisent respectivement à 10 et à 45  $\mu\text{m}$ .

Pour de plus grandes valeurs de pression, lors des 200 premières secondes de nucléation, les distances de répulsion varient entre 40  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  suivant  $x$  et entre 150 et 6000  $\mu\text{m}$  suivant  $y$ . Deux cent secondes après  $t_{cav}$ , les distances de répulsion sont de l'ordre de 110  $\mu\text{m}$  suivant  $x$  et de 240  $\mu\text{m}$  suivant  $y$ . Ces valeurs restent très grandes comparées aux distances de répulsion obtenues pour de faibles pressions de saturation. Dans ce cas, du fait de l'apparition de la seconde population de cavités proches des cavités, le covariogramme n'estime plus statistiquement la distance moyenne d'interaction entre cavités mais plutôt celle entre les clusters ou groupements formés de cavités primaires et secondaires (voir les propriétés du covariogramme au chapitre B). Ces clusters sont donc plus proches suivant  $x$  que suivant  $y$ . En faisant le lien avec l'évolution des distances de corrélation et de la fraction surfacique des cavités, pour des pressions de saturation élevées, le *VER* ne contient pas au minimum 2 cavités mais 2 clusters de cavités. Cette situation particulière ouvre deux voies par rapport à la modélisation dans ses conditions:

- (1) Considérer les 2 clusters comme 2 grosses cavités voisines à l'intérieur du *VER*. Ceci permet de ne pas tenir compte du nombre et de la taille des cavités secondaires et de leur distance d'interaction. Dans ce cas, il est important de connaître la taille et la forme des clusters.
- (2) Prendre les 2 clusters tels qu'ils sont (cavités primaires + cavités secondaires) à l'intérieur du *VER*. Dans ce cas, tous les paramètres négligés en (1) doivent être estimés.

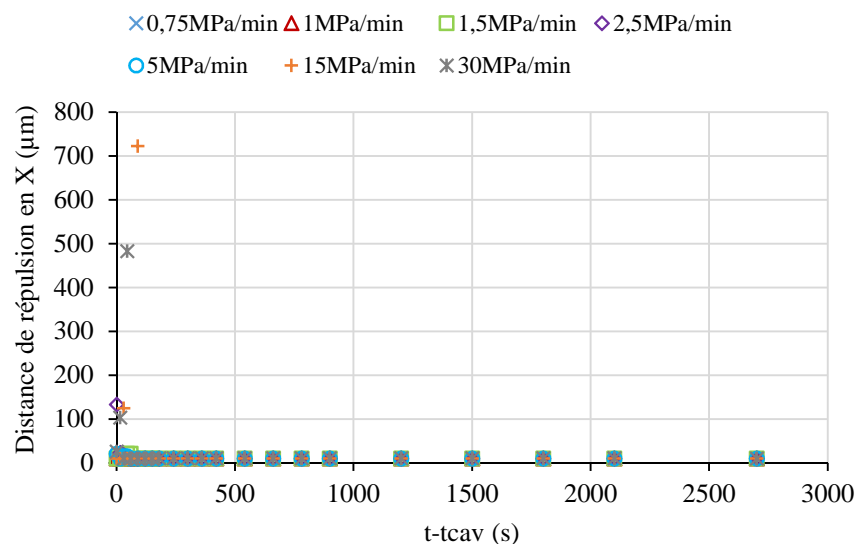


Figure C-32 : Evolution de la distance de répulsion suivant  $x$  pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante de 9 MPa de  $\text{H}_2$  pendant 1 h



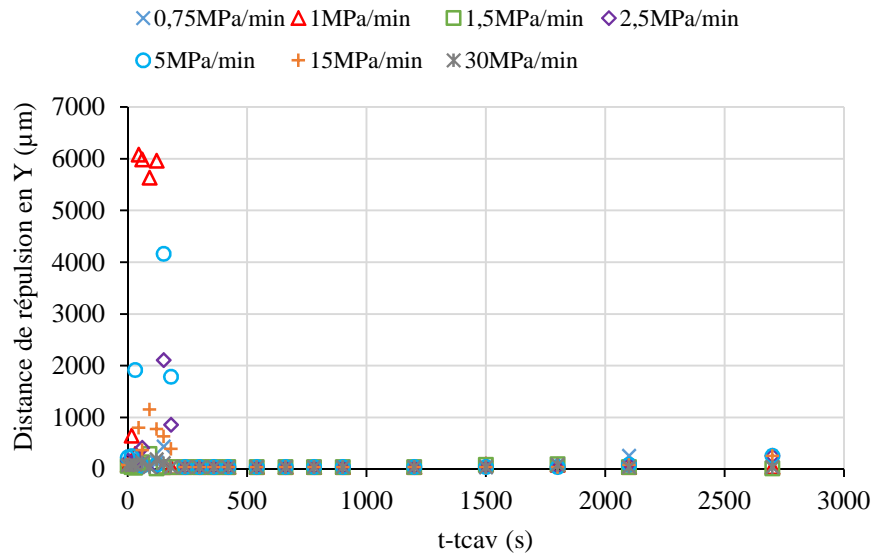


Figure C-33 : Evolution de la distance de répulsion suivant  $y$  pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante de 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h

### C.2.2 Synthèse des résultats

En définitive, cette étude démontre que les conditions de chargement en hydrogène ont un effet sur la morphologie de la cavitation de cet EPDM.

D'abord, avec le protocole de traitement d'images dont nous disposons, quelles que soient les conditions de chargement, aucun endommagement n'est observable pendant la mise en pression et la saturation des échantillons. Et pour des temps longs de décompression, correspondant à des vitesses de décompression faibles ( $\dot{P} < 2,5$  MPa/min) ou à des pressions de saturation élevées ( $P_{sat} > 9$  MPa), les premiers signes d'endommagement apparaissent pendant la décompression et dans le cas contraire, les cavités apparaissent bien après la fin de la décompression. Plus les conditions de chargement sont sévères, plus le nombre de cavités et leur taille sont importants. L'épaisseur de couche non endommagée diminue avec l'augmentation des conditions de chargement en pression. Les cinétiques de nucléation et de croissance des cavités restent néanmoins plus rapides que celles de leur décroissance et de leur fermeture.

Ensuite, à l'échelle *macroscopique*, nous avons vu que l'isotropie de l'endommagement est fonction du temps et que la distribution spatiale des champs de cavités n'est homogène que durant les premières phases de nucléation et les phases avancées de décroissance et de fermeture des cavités. En effet, l'isotropie *macroscopique* est perdue dans les phases de fortes nucléations où les cavités apparaissent à des temps décalés. Durant ces phases, la probabilité d'intercepter des cavités est plus importante suivant  $x$  que suivant  $y$ . Cependant, pour des conditions élevées de chargement ( $P_{sat} > 9$  MPa), l'apparition de la seconde population de cavités entraîne une équiprobabilité des 2 évènements. Par conséquent, la répartition spatiale des champs de cavités devient totalement homogène et l'isotropie *macroscopique*, indépendante du temps.

Enfin, à l'échelle *locale*, l'isotropie de l'endommagement demeure indépendante du temps avec des cavités plus proches suivant  $x$  dans le *VER*. Le *VER* est un carré qui augmente avec les conditions de chargement en pression. Par contre, nous avons remarqué que cette augmentation se faisait suivant deux familles de tailles de *VER* distinctes:

- *VER1* pour de faibles conditions de décompression ( $\dot{P} < 2,5$  MPa/min et  $P_{sat} < 9$  MPa) avec en moyenne une cavité ;
- *VER2*, plus grand que le précédent, pour des conditions de chargement sévères ( $\dot{P} > 2,5$  MPa/min et  $P_{sat} > 9$  MPa) avec en moyenne 2 cavités.

L'appartenance d'une condition de chargement à une des 2 familles dépend de l'instant d'apparition des cavités (pendant ou à la fin de la décompression) mais aussi du nombre de cavités nucléées et de leur taille. Toujours est-il qu'avec l'apparition de la seconde population de cavités, l'endommagement devient *localement* anisotrope avec une distance de corrélation plus grande suivant  $y$ . Dans ce cas, au lieu de 2 cavités, le *VER* contient 2 clusters de cavités.

## Conclusions

Ce chapitre nous a permis de confirmer certains résultats déjà vu dans la littérature. D'abord, il confirme que les premières cavités apparaissent pendant ou après la fin de la décompression, aucun endommagement n'étant visible pendant la mise en pression et la saturation des échantillons (*Gent, 1990; Jaravel, 2011; Yamabe, 2011*). Ensuite, les résultats obtenus montrent la possibilité de retarder ou d'éviter la cavitation pour des vitesses de décompression et des pressions de saturation faibles (*Jaravel, 2012; Koga, 2012*). Enfin, les différents essais réalisés pour évaluer l'effet des conditions de chargement en hydrogène vérifient, sur un autre élastomère, l'impossibilité de prédire la cavitation avec un critère uniquement basé sur une pression critique de gaz (*Jaravel, 2012*), comme vu dans la littérature (*Gent, 1969*). Il s'agit d'un problème diffusio-mécanique couplé.

D'après Yamabe, l'apparition des cavités s'explique, à l'échelle moléculaire, par des régions à forts gradients de concentration en hydrogène, dans le volume de l'échantillon. Ces régions sont moins denses que le reste de l'échantillon (volume libre important, densité de réticulation faible), d'où leur forte concentration en molécules d'hydrogène. Les gradients de concentration sont propices à la formation de cavités (*Yamabe, 2009*) qui, en grossissant, passent d'une échelle nanoscopique à une échelle microscopique. Cette phase de la nucléation de cavités ne peut pas être détectée par notre dispositif expérimental. La croissance des cavités est supposée dépendre de la taille, de la concentration et de la pression interne en  $H_2$  des régions à forts gradients. Nous pouvons supposer que cette dépendance de la croissance des cavités avec les conditions de chargement demeure lorsque les cavités atteignent le seuil visible de détection (26  $\mu\text{m}$ ).

Quelle que soit l'échelle d'observation ou de détection, les cavités apparaissent dans des conditions transitoires complexes. Premièrement, elles peuvent apparaître à une échelle optiquement visible au moment où l'échantillon est encore sous pression ou à la fin de la décompression. Le retour à la pression atmosphérique dans l'enceinte n'implique pas implicitement que la concentration en  $H_2$  dans l'éprouvette est nulle. L'échantillon peut encore

contenir de l'hydrogène, avec une distribution spatiale hétérogène. Deuxièmement, la désorption de l'hydrogène peut changer localement la concentration en hydrogène de l'éprouvette, en particulier autour des cavités naissantes. Dans les 2 cas, à l'échelle de la cavité, la mécanique et la diffusion de gaz sont entièrement couplées.

Dans quelle mesure le nombre de cavités observées optiquement peut-il être relié à cette hétérogénéité de concentration en  $H_2$  ? Plusieurs mécanismes peuvent affecter *localement* la distribution d'hydrogène dans le volume de l'éprouvette. Les études ont montré que l'endommagement augmente avec la pression de saturation. Cela peut être vu comme une conséquence logique de la concentration élevée en  $H_2$  de l'échantillon à la saturation. Mais, nous avons vu que le nombre et la taille moyenne des cavités dépendent faiblement de la pression de saturation pour  $P_{sat} < 9$  MPa avec une vitesse de décompression constante de 2,5 MPa/min. Cela signifie que si le nombre et la taille des cavités étaient directement liés aux gradients de concentration en  $H_2$ , ces gradients seraient indépendants de toutes  $P_{sat} < 9$  MPa. Le nombre et la taille moyenne des cavités augmentent également avec la vitesse de décompression, pour des conditions de saturation identiques pour l'ensemble des tests. Cela suggère que la morphologie de l'endommagement à l'échelle optiquement visible n'est pas seulement liée à l'hétérogénéité initiale de la teneur en  $H_2$  de l'échantillon. Cet état initial peut être modifié par la vitesse de décompression.

Le temps a une influence de premier ordre sur le processus de nucléation. Lors des essais à très longues durées de décompression (vitesses de décompression faibles ou pressions de saturation élevées), les cavités apparaissent bien après le début de la décompression alors que la pression dans l'enceinte est encore non négligeable. Dans ces cas, le nombre et la taille des cavités sont très limités durant la décompression. Cependant, elles atteignent leur taille maximale et/ou leur nombre maximal après la fin de la décompression. Ceci montre que la pression a un effet de confinement sur la nucléation et la croissance des cavités.

Pour des conditions de décompression sévères (par exemple vitesses de décompression rapides ou pressions de saturation élevées), la morphologie de l'endommagement passe de cavités simples « indépendantes » à un processus de moussage, de telle sorte qu'il ne soit plus possible de discuter les mécanismes comme précédemment. En effet, une seconde population de cavités plus petites apparaît en retard autour des cavités primaires. L'existence des cavités satellites a déjà été rapportée dans la littérature (*Denecour, 1968*). La plupart des études étant réalisées sous hautes pressions de saturation et vitesses de décompression rapide, ces cavités satellites pourraient être considérées comme une caractéristique générale de l'endommagement. La présente étude a montré que leur apparition n'est pas systématique. Les champs de cavités contenant un très grand nombre de cavités, parfois proches les unes des autres, ne sont pas nécessairement associés statistiquement à une double population de cavités.

Du point de vue statistique, l'introduction du covariogramme permet d'enrichir la description de la morphologie de l'endommagement, en ne se limitant pas seulement au nombre et à la taille des cavités. La construction des covariogrammes 2D a permis d'évaluer la répartition spatiale des champs de cavités aux échelles *macroscopique* et *locale*. Elle permet de définir la taille du *VER*, le nombre de cavités impliquées ainsi que leur distance d'interactions,

des paramètres qui peuvent s'avérer importants à connaître dans le cadre d'une simulation numérique par exemple.

A l'échelle *macroscopique*, l'isotropie et l'homogénéité de la distribution spatiale des champs de cavités dépendent du temps, avec une probabilité d'intercepter une cavité suivant  $x$  plus grande que suivant  $y$ . Tandis qu'à l'échelle *locale*, cette distribution demeure isotrope avec 2 tailles de *VER* qui sont fonction des conditions de chargement :

- pour de faibles vitesses de décompression et pressions de saturation,  $VER1 \approx 500 \times 500 \mu\text{m}^2$  avec une cavité en moyenne ;
- pour de fortes vitesses de décompression,  $VER1 \approx 2000 \times 2000 \mu\text{m}^2$  avec 2 cavités en moyenne.

Cependant, pour de fortes pressions de saturation, l'apparition de la seconde population de cavités est telle qu'à l'échelle *locale*, le *VER* devient anisotrope avec  $D_c(x) \times D_c(y) \approx 1000 \times 6000 \mu\text{m}^2$ . La distance de répulsion estimée par le covariogramme devient la distance moyenne d'interaction entre 2 clusters de cavités. Dans ces conditions, les dimensions du *VER* approchent le quart de celles de l'échantillon. Cela pose un problème par rapport à la modélisation : comment dimensionner une structure, type joint d'étanchéité de l'ordre de 1 à 15 mm de diamètre, si le *VER* fait  $12 \times 2 \text{ mm}^2$  ? Dans ce sens, le *VER* devient incompatible et suggère d'autres alternatives pour une modélisation macroscopique.

Les covariogrammes mettent en évidence une plus ou moins forte interaction entre cavités voisines en fonction des conditions de décompression. Par contre, ils ne renseignent pas sur la nature même de cette interaction, ni sur la manière dont les échanges de gaz s'effectuent entre les cavités, ni sur l'influence de champs mécaniques proches. De plus, le moyen expérimental à notre disposition ne nous permet pas d'avoir accès à la valeur de la concentration en un point matériel dans le volume de l'échantillon. Et même si c'était possible, étant donné que les cavités apparaissent aléatoirement, il serait difficile, voire impossible, de pouvoir anticiper l'endroit de l'échantillon où positionner un capteur pour mesurer la pression à l'instant d'apparition de la 1<sup>ère</sup> cavité.

Le chapitre suivant a pour objectif d'éclairer ces mécanismes par la simulation numérique, sur la base d'un modèle construit à partir des paramètres du covariogramme, les distances de corrélation et de répulsion en particulier.

## **Chapitre D**

# **Modélisation diffuso-mécanique de la croissance d'une cavité / Effet d'interaction entre cavités voisines**

Les études réalisées sur les conditions d'apparition des cavités dans un EPDM en faisant varier les conditions de chargement (pression de saturation et/ou vitesse de décompression) ont mis en évidence le rôle de la présence de gaz dans le matériau et de la pression mécanique du gaz sur la morphologie de l'endommagement. Parallèlement, le traitement statistique effectué sur les champs de cavités montre une interaction non négligeable entre cavités lorsqu'elles sont proches. Cependant, le dispositif expérimental ne permet pas de mesurer la concentration en gaz dans le volume de l'éprouvette pendant la décompression et encore moins d'estimer les champs locaux. Le recours à la modélisation numérique est une piste à explorer pour apporter un éclairage complémentaire sur ces résultats expérimentaux. En effet, la modélisation permet :

- D'une part, de donner les paramètres (concentration et/ou pression partielle en gaz) moteurs de la croissance et de la décroissance des cavités, mais aussi les paramètres qui entrent en jeu dans les interactions entre cavités ;
- D'autre part, de fournir les bases prédictives pour un modèle d'endommagement en conditions couplées diffuso-mécaniques.

Comme énoncé dans le chapitre bibliographique, quelques travaux se sont intéressés à la cavitation des élastomères soumis à une décompression de gaz. Les approches numériques développées dans la littérature visent à reproduire le phénomène de cavitation à l'échelle d'une cavité unique préexistante ; l'objectif final étant de proposer un critère de cavitation (*Jaravel, 2012; Stewart, 1970*). En revanche, même si les modèles numériques proposés permettent de mieux comprendre le rôle de la mécanique et des échanges gazeux à l'échelle locale d'une cavité, ils ne prennent pas en compte les interactions entre cavités. A cela s'ajoute le fait que le *VER* utilisé pour ces simulations est souvent arbitraire : la seule précaution prise est de choisir la taille du *VER* de telle sorte que la cavité ne voie pas les effets de bords. Aucune démarche n'a été mise en œuvre pour choisir la taille optimale du *VER*. La modélisation numérique de la cavitation sous décompression de gaz n'est donc pas triviale.

Dans ce chapitre, nous proposons un modèle numérique Eléments Finis (*EF*) qui vise d'une part, à dresser la cartographie des contraintes et des échanges gazeux à l'échelle locale d'une cavité et, d'autre part, à estimer les interactions entre cavités voisines. La simulation *EF* est faite à partir de cavités préexistantes qui sont supposées être des cavités primaires apparues expérimentalement à une échelle inférieure à notre seuil de détection i.e. 26  $\mu\text{m}$ . Il va de soi que le modèle n'a pas pour but de prédire l'instant d'apparition des cavités mais plutôt, de permettre de mieux comprendre comment les cavités évoluent dans la matrice élastomère soumis à différentes conditions de chargement. Néanmoins, sa nouveauté réside dans le choix du *VER* optimal et de la distance moyenne entre cavités. Ces paramètres du modèle ont été préalablement estimés expérimentalement à partir du covariogramme.

## **D.1. Description générale des modèles**

Dans un premier temps, le modèle 3D vise à étudier la réponse d'une cavité sphérique préexistante au cœur d'un échantillon macroscopique soumise à différentes conditions de chargement. Dans un second temps, il permet de mettre en évidence les interactions entre cavités (contraintes locales et concentration locale en gaz).

### D.1.1. Conditions aux limites et maillage

Le modèle est un système constitué d'une ou de 2 cavités sphérique(s) placée(s) au centre d'un cube d'élastomère. La cavité est placée au centre du modèle car elle est plus facilement sujette à un endommagement qu'une cavité en proche paroi où la désorption du gaz est plus rapide et débute plus tôt. Le *VER* est estimé à partir des distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$  obtenues à partir des covariogrammes 2D, soit  $D_{cor}(x) = D_{cor}(y) = 500 \mu\text{m}$ . Nous supposons que la répartition spatiale des cavités dans la troisième dimension est la même que celles en  $x$  et  $y$ . De ce fait, la distance de corrélation suivant  $z$  est supposée égale à  $500 \mu\text{m}$ . Cette approche, basée sur la croissance d'une cavité préexistante, requiert le choix d'une taille initiale de défaut. Les cavités initiales traitées ont un rayon compris entre 5 et  $10 \mu\text{m}$ . Ces valeurs sont en accord avec la littérature : entre 0,5 et  $10 \mu\text{m}$  (*Dollhofer, 2004*),  $14 \mu\text{m}$  de taille de défauts (*Yamabe, 2009*). Néanmoins, ces valeurs demeurent tout aussi arbitraires que les nôtres.

Les concentrations en gaz dans le matériau et dans la cavité sont initialement nulles. La pression partielle en hydrogène, rapportée à la concentration en gaz imposées sur la surface externe du cube d'élastomère sont reliées par la loi d'Henry (*équation A.4*). A cette condition limite s'ajoute la pression mécanique que le gaz exerce sur la surface de l'échantillon. Nous supposons que cette pression mécanique est instantanément transmise à la surface du matériau. Expérimentalement, la pression autour des échantillons est régulée et le cycle en pression d'hydrogène imposé se décompose en une phase de mise en pression, de saturation et d'une décompression (*Figure B-3*). Numériquement, la pression imposée est la même que celle de l'expérience, mais idéalisée. En effet, les vitesses de mise en pression et de décompression ainsi que les maintiens en pression sont des rampes ou des paliers parfaits. Les calculs par éléments finis en diffusion pure ont été réalisés sous Abaqus/CAE ® en utilisant le formalisme de diffusion de chaleur, gouverné par les mêmes équations que la diffusion de masse. La diffusion de gaz est supposée isotrope dans tout le volume du modèle et le processus est décrit par la loi de Fick (*Fick, 1995*), qui s'exprime par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D\Delta C = 0 \quad (\text{D.1})$$

$$CI \rightarrow C(x, y, z, 0) = 0 \quad (\text{D.2})$$

$D$  étant le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'élastomère.

Le problème de mécanique est résolu simultanément au problème de diffusion. Le changement de volume de l'élastomère consécutif à la diffusion de gaz dans le matériau est le principal couplage entre le problème de mécanique et de diffusion. En raison des symétries du modèle, seuls le 1/8 du cube et de la cavité sont pris en compte pour le calcul EF : le modèle est bloqué en translation par 3 plans fixes suivant une direction (*Figure D-1b*). Cela permet de réduire les temps de calcul qui sont en moyenne de 5 jours pour une saturation à 9 MPa et il faut compter un jour pour une décompression à 2,5 MPa/min. La machine de calcul comporte 2300 cœurs pour une puissance totale de 55 Tflops et chaque cœur possède 3,2 Go de RAM.

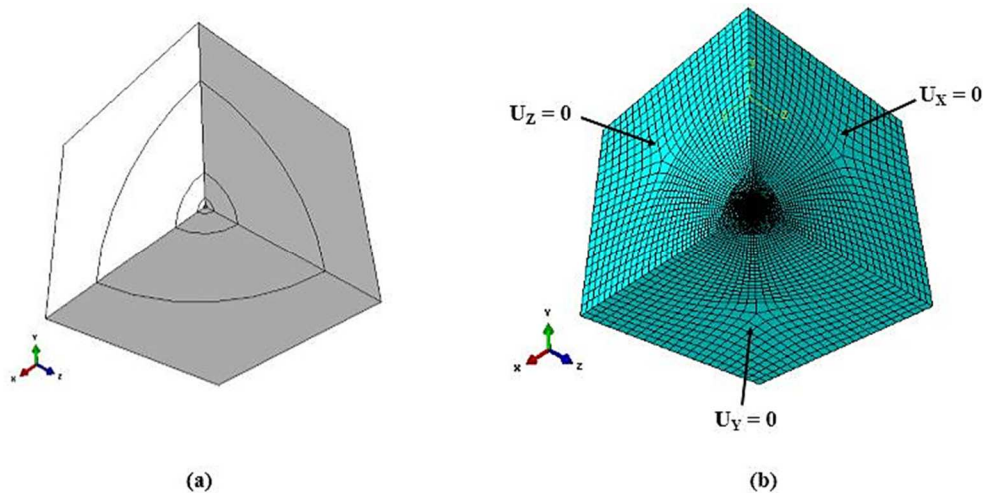


Figure D-1 : Partition (a) et maillage (b) du modèle

Seules la cavité et l'interface cavité-élastomère sont très finement maillées. Afin d'assurer la convergence du maillage, plusieurs partitions sont faites sur le modèle (Figure D-1a). Le modèle à une cavité compte 54748 éléments et celui à deux cavités a 563825 éléments. Tous les éléments sont hexaédriques, linéaires de type C3D8HT. La formulation variationnelle hybride (H) a été choisie du fait de l'incompressibilité supposée du matériau. L'utilisation de ce type d'éléments est aussi justifiée par la possibilité de traiter la mécanique et la diffusion de gaz dans la simulation.

### D.1.2. Paramètres du modèle

Les paramètres importants à renseigner pour le calcul EF sont le module de Young, le coefficient de Poisson, les coefficients de transport de gaz (diffusion et solubilité) et le coefficient de dilatation volumique du matériau dû à la présence de gaz.

#### D.1.2.1. Identification des paramètres du VER EPDM

Dans le cadre de la modélisation, le comportement de l'EPDM est supposé élastique linéaire, isotrope et incompressible. Son module de Young  $E$  est de 2,75 MPa avec un coefficient de Poisson  $\nu$  de 0,499. Cette valeur de module a été déterminée par des essais de DMA à l'Université de Kyushu (Japon).

Les coefficients de transport de gaz dans l'EPDM ont été mesurés par une analyse de désorption thermique ou Thermal Desorption Analysis (TDA) au Japon. L'analyse est faite sur des échantillons saturés pendant plus de 24 h à 30 MPa d'hydrogène, à température ambiante. Les coefficients de diffusion et de solubilité mesurés sont respectivement de  $1,457 \cdot 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>/s et de 9,945 nmol/mm<sup>3</sup>/MPa. La TDA permet aussi d'estimer l'augmentation de volume de l'échantillon due à la présence d'hydrogène. Ce paramètre est estimé à 0,01372 MPa<sup>-1</sup>.

Nous supposons que la présence des molécules d'hydrogène dans la matrice ne modifie pas le comportement mécanique de l'élastomère.



### D.1.2.2. Modélisation de la cavité et indentification des paramètres

Du point de vue de la physique, il peut être supposé qu'initialement la cavité est « vide » (i.e. contenant de l'air à la pression atmosphérique), donc aucune condition limite n'est imposée à l'interface cavité-élastomère. Au cours du processus de diffusion, l'équilibre de la paroi de la cavité dépend à la fois de la concentration en gaz dans l'élastomère et de l'évolution du nombre de molécules qui remplissent la cavité. Ce mécanisme impose des conditions de convergence très sévères pour gérer les échanges gazeux à l'interface cavité-élastomère. Plus précisément, les calculs ne convergent que pendant la mise en pression et la saturation du matériau en gaz et il n'est pas possible de simuler la décompression. Ces difficultés avaient déjà été mises en avant dans la thèse de Jaravel (*Jaravel, 2012*). Ce sont les distorsions dans la cavité « vide » qui sont à l'origine de la divergence des calculs durant la phase de décompression et ceci pour toutes les conditions de décompression simulées.

Pour pallier à ce problème numérique, le modèle de la cavité « vide » est remplacé par un modèle avec une cavité « solide ». Dans ce contexte, l'enjeu est de trouver des propriétés mécaniques réalistes à affecter aux domaines internes de(s) cavité(s). Il est à souligner que la tension superficielle à l'interface cavité-élastomère n'est pas prise en compte dans ce travail. La littérature montre un effet non négligeable de la tension de surface pour des tailles de cavités suffisamment faibles (*Ball, 1982*). C'est un manquement qu'il faudra intégrer dans l'analyse à venir et dans les travaux futurs pour mieux appréhender les premières phases de la croissance de la cavité (rayon faible).

#### ➤ Module de Young

En considérant l'air comme un gaz parfait, la relation liant la pression de l'air ( $P_0$ ) à son volume ( $V_0$ ) dans les conditions isothermes d'équilibre est donnée par :

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{P_0}{V_0} \quad (\text{D.3})$$

Dans ces conditions, le coefficient de compressibilité isotherme de l'air s'écrit sous la forme :

$$\chi_T = \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \times \frac{\partial V}{\partial P} \quad (\text{D.4})$$

K étant le module d'élasticité isostatique de l'air qui est de 0,1 MPa, d'après l'Association Française de l'Hydrogène (AFH<sub>2</sub>) avec:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (\text{D.5})$$

En faisant le lien entre les équations D.3 et D.4, il apparaît que :

$$K = P_0 \quad (\text{D.6})$$

Le module de Young de la cavité « solide » s'écrit alors :

$$E = 3P_0(1 - 2\nu) \quad (D.7)$$

Cette relation permet de lier simplement la rigidité de la cavité « solide » à sa pression partielle de gaz durant la simulation. Pour un coefficient de Poisson compris entre 0 et 0,4 le module d'Young initial de la cavité varie entre 0,06 et 0,3 MPa. Compte tenu de cette plage de valeurs possibles de rigidité pour la cavité, nous avons choisi le module aussi faiblement que possible. Comme des problèmes numériques apparaissent pour un module de 0,06 nous avons recherché la valeur minimale qui assure une convergence de calcul. Nous avons obtenu un module d'Young initial de la cavité « solide » de 0,1 MPa. Etant donné que la pression partielle de gaz dans la cavité évolue en fonction de la diffusion, la valeur du module d'Young de la cavité « solide » est mise à jour à chaque pas de temps en utilisant l'équation D.7.

Les Figure D-2 et Figure D-3 montrent la dépendance de la rigidité de la cavité « solide » avec le coefficient de Poisson et la pression partielle de gaz.

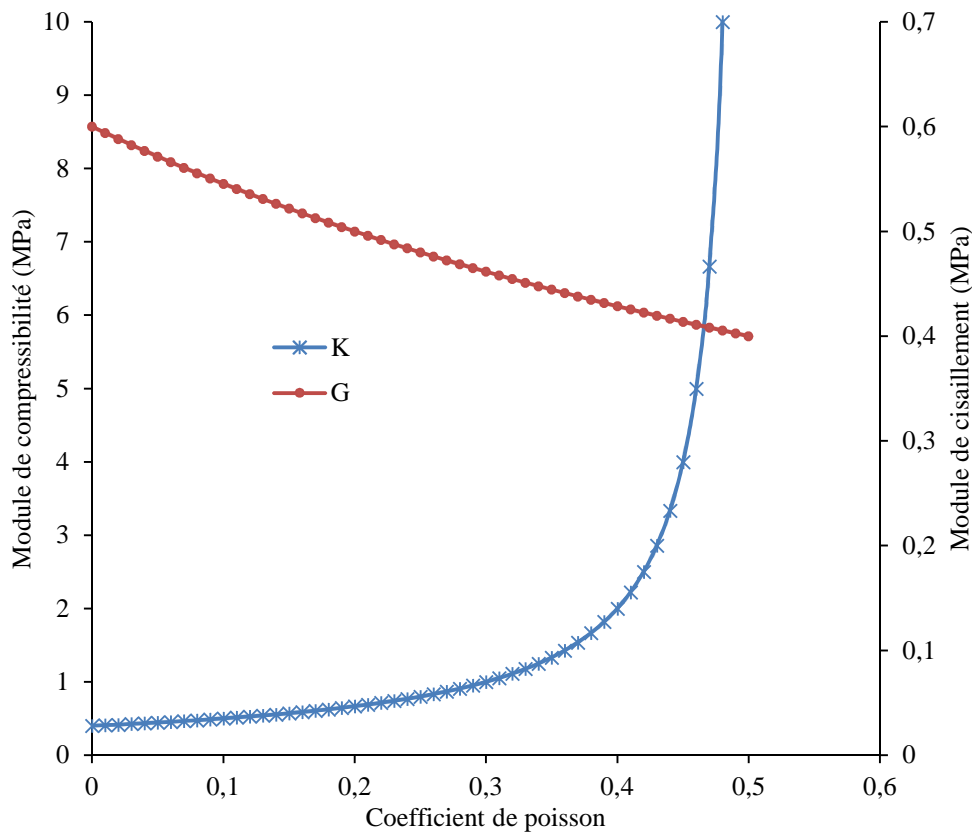


Figure D-2 : Evolution des modules de compressibilité isostatique et de cisaillement en fonction du coefficient de Poisson de la cavité « solide »

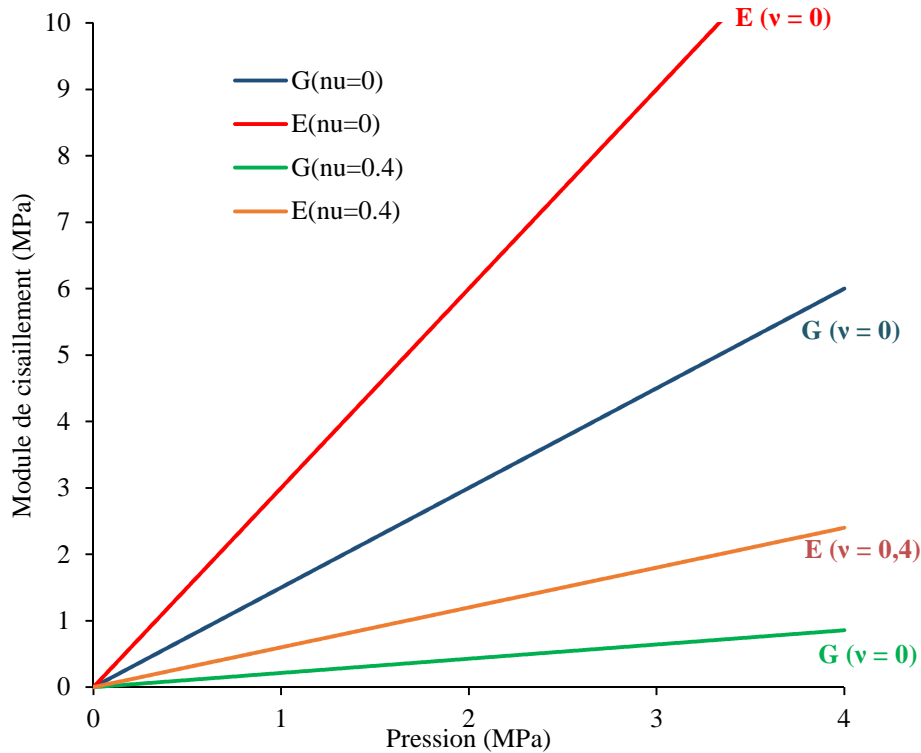


Figure D-3 : Evolution des modules d'Young et de cisaillement en fonction de la pression partielle de gaz dans la cavité « solide »

Nous remarquons que le module de Young augmente avec la pression partielle de gaz dans la cavité mais cette augmentation est moins marquée lorsque le coefficient de Poisson est plus important. Comme l'air est compressible, le coefficient de Poisson de la cavité « solide » est choisi de manière à assurer la convergence des calculs et permettre de représenter grossièrement un changement de volume.

Sur un modèle 2D, l'effet de ce paramètre a été évalué en le faisant varier de 0 à 0,4. La Figure D-4 présente l'évolution du rayon de la cavité, pendant la saturation à 9 MPa, pour les 2 valeurs extrêmes du coefficient de Poisson dans la cavité « solide ».

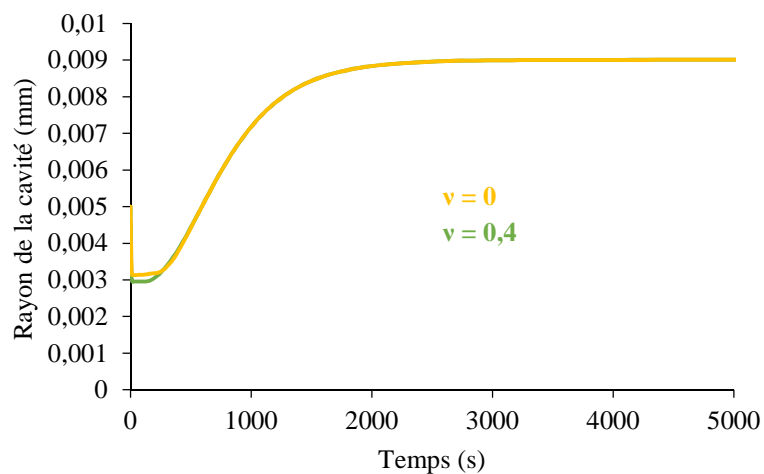


Figure D-4 : Influence du coefficient de Poisson de la cavité « solide » sur l'évolution de son rayon pendant une saturation à 9 MPa d'hydrogène

Mis à part une faible différence de compression pendant la phase de mise en pression de l'échantillon, il s'avère que l'influence du coefficient de Poisson est limitée. Pour des raisons de stabilité de calcul, la valeur de 0,4 a été choisie. En conséquence, le changement de volume est principalement porté par le paramètre de couplage : le gonflement en fonction de la concentration.

➤ Coefficients de transport

En supposant l'air comme étant un gaz parfait, la concentration de gaz dans la cavité est donnée par l'équation D.8 où  $P$  est la pression partielle de gaz dans la cavité,  $T$  la température ambiante (296,15 K) et  $R$  la constante universelle des gaz parfaits de l'ordre de 8,3144621 J/K/mol.

$$C = \frac{P}{R \times T} \quad (\text{D.8})$$

En faisant le rapport entre cette équation et la loi de Henry ( $C = P \times S_g$ ), la solubilité de l'hydrogène dans la cavité « solide » s'écrit :

$$S_g = (R \times T)^{-1} \quad (\text{D.9})$$

Le calcul donne un coefficient de solubilité de l'hydrogène dans la cavité de 415 nmol/MPa/mm<sup>3</sup>.

Quant au coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'air, il est de 61 mm<sup>2</sup>/s (source AFH<sub>2</sub>).

➤ Coefficient de dilatation volumique

L'augmentation de volume consécutive à la diffusion d'hydrogène dans la cavité s'écrit :

$$\varepsilon^{vol} = \frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_g \times \Delta C \quad (\text{D.10})$$

La loi des gaz parfaits permet de relier la variation de concentration d'hydrogène à la variation de volume de la cavité par la relation suivante :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{R \times T}{P} \Delta C \quad (\text{D.11})$$

Le coefficient de dilatation volumique dû à la présence d'hydrogène dans la cavité s'écrit alors :

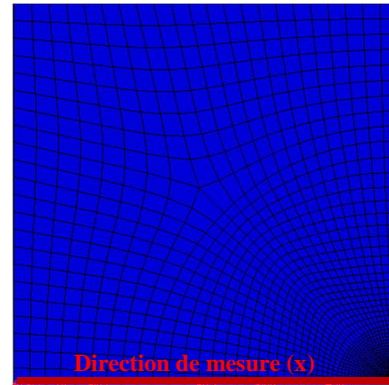
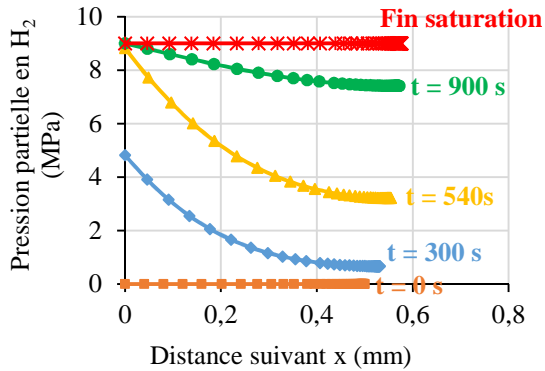
$$\alpha_g = \frac{R \times T}{P} \quad (\text{D.12})$$

Pour une pression de 9 MPa, le calcul donne un coefficient de 0,114 MPa<sup>-1</sup>.

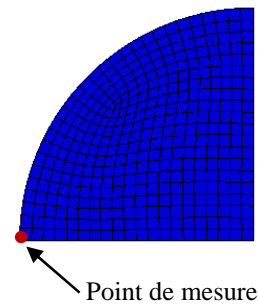
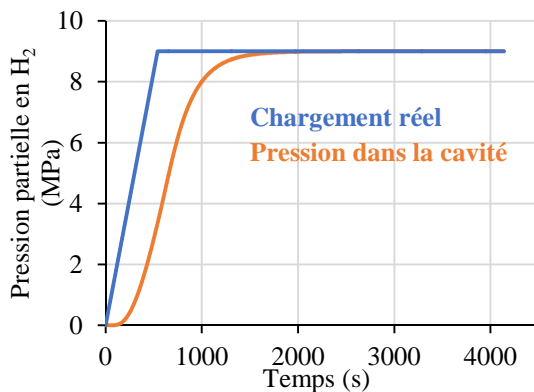
## D.2. Cinétiques de croissance et de décroissance d'une cavité (Modèle A)

La donnée principale fournie par le calcul EF est l'évolution de la concentration d'hydrogène dans le matériau et dans la cavité au cours d'un cycle de pression. Nous rappelons

que la concentration en  $H_2$  est liée à la pression partielle de gaz par la loi de Henry. De ce fait, connaissant la pression partielle en gaz en un point du modèle (soit dans le matériau, soit dans la cavité), il est possible de calculer la concentration en  $H_2$  en ce point matériel. Au passage de l'interface élastomère-cavité « solide », la pression est transmise par le maillage continu. De ce fait, les concentrations s'équilibrent de part et d'autre en fonction des solubilités respectives.



(a)



(b)

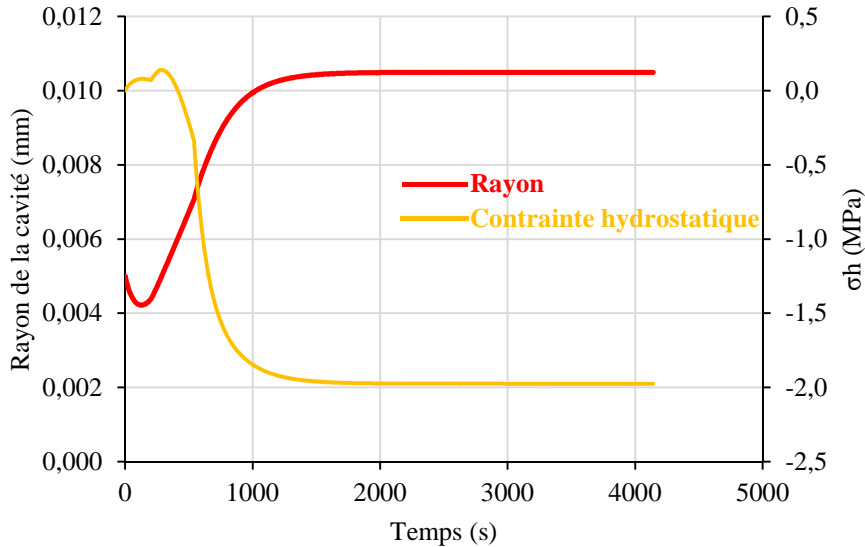
Figure D-5 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène dans le volume de l'élastomère (a) et dans la cavité (b) pour une saturation d'1h à 9 MPa

La Figure D-5 présente l'évolution de la pression partielle de gaz dans le matériau et dans la cavité au cours du temps pour une saturation en hydrogène d'une heure à 9 MPa de pression extérieure imposée. Sur la Figure D-5a est reproduite la diffusion des couches en peau vers les couches à cœur du matériau jusqu'à la saturation. A la fin de la mise en pression ( $t = 540$  s), la pression partielle de gaz est de 9 MPa en peau alors qu'à cœur du matériau, elle est inférieure à 4 MPa. Ce résultat se confirme sur la Figure D-5b où la saturation de la cavité intervient bien après la fin de la mise en pression, à environ 30 min après la fin de la mise en pression.

Ces résultats permettent de quantifier les temps caractéristiques de la diffusion d'hydrogène dans ce VER. De la Figure D-5, il apparaît que l'échantillon est complètement saturé après 1 h. Nous pouvons aussi remarquer une faible augmentation du volume de

l'échantillon après saturation, soit environ 13 %. Ces résultats demeurent inchangés lorsque les mesures sont réalisées dans les directions  $y$  et  $z$ .

La *Figure D-6* présente l'évolution du rayon de la cavité et de sa contrainte hydrostatique au cours de la saturation.



*Figure D-6 : Evolution du rayon et de la contrainte hydrostatique de la cavité au cours de la saturation*

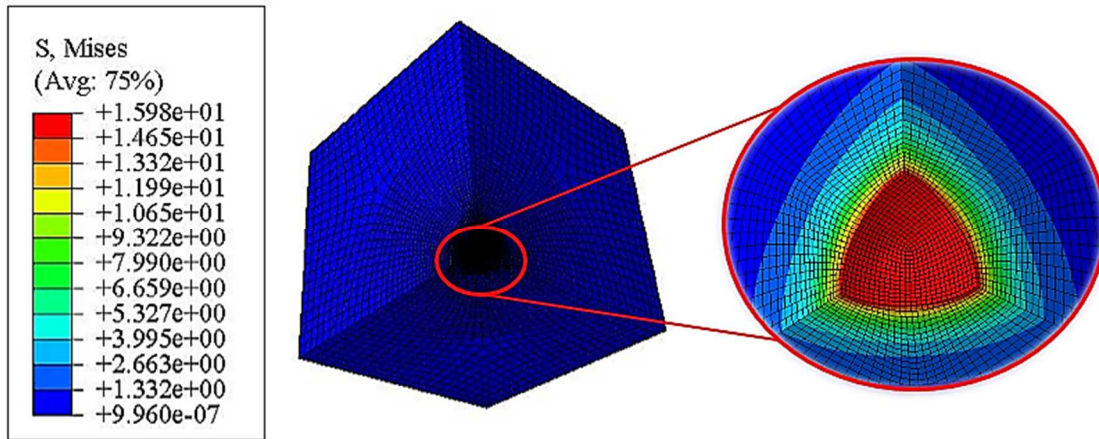
Nous tenons à préciser que cette évolution du rayon de la cavité est la même dans toutes les directions (déplacements isotropes). Cette figure fait apparaître trois phases dans la croissance de la cavité.

D'abord, pendant la mise en pression, la pression partielle de gaz est par définition instantanément transmise à la surface du matériau. Elle augmente linéairement alors que la pression partielle de gaz dans la cavité reste nulle, le temps que la diffusion s'installe dans l'élastomère. Le chargement mécanique induit par la pression de gaz ainsi que la faible rigidité de la cavité « solide », entraînent une contraction de la cavité (environ 1 % de déformation volumique). La contrainte hydrostatique est positive dans cette phase.

Ensuite, lorsque le gaz commence à diffuser dans la cavité, l'évolution de la cavité est marquée par la compétition entre deux processus. D'une part, le gaz diffusant induit une pression interne dans la cavité qui a tendance à ouvrir la cavité. Dans ce cas, l'augmentation de volume de la cavité est consécutive à l'augmentation de sa pression partielle en hydrogène. Etant donné que la rigidité de la cavité « solide » est liée à sa pression partielle de gaz, la cavité s'ouvre et devient de plus en plus rigide. La contrainte hydrostatique devient alors négative. D'autre part, l'augmentation de volume de la cavité est limitée par la pression mécanique.

Enfin, le volume de la cavité ainsi que la contrainte hydrostatique se stabilisent avec la saturation de la cavité. Pour un rayon initial de 5  $\mu\text{m}$ , la cavité prend la taille de 0,01 mm à la fin de la saturation. La pression mécanique couplée à la diffusion d'hydrogène pilote donc la croissance de la cavité.

Par ailleurs, la cartographie des contraintes localisées à l'interface cavité-élastomère montre que les contraintes autour de la cavité sont très élevées à la fin de la saturation (*Figure D-7*). La cavité « solide » n'est pas représentée sur cette figure. Les contraintes maximales sont observées sur les éléments formant l'interface cavité-élastomère.

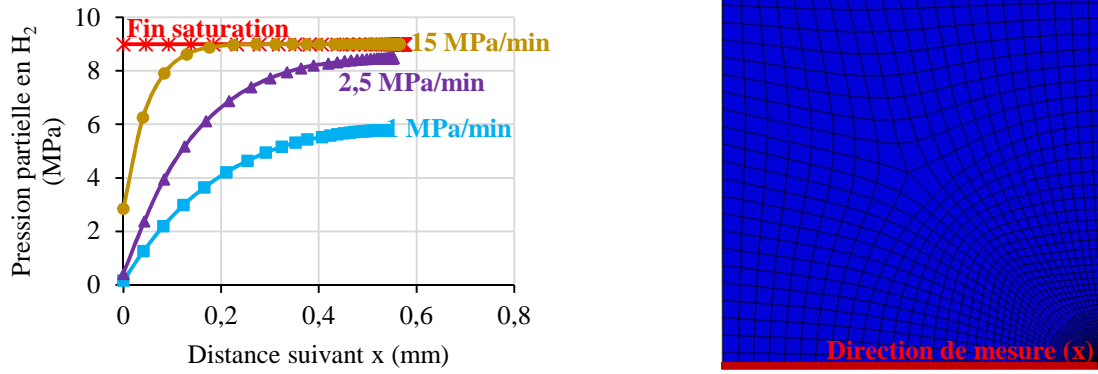


*Figure D-7 : Cartographie des contraintes locales autour de la cavité à la fin de la saturation à 9 MPa*

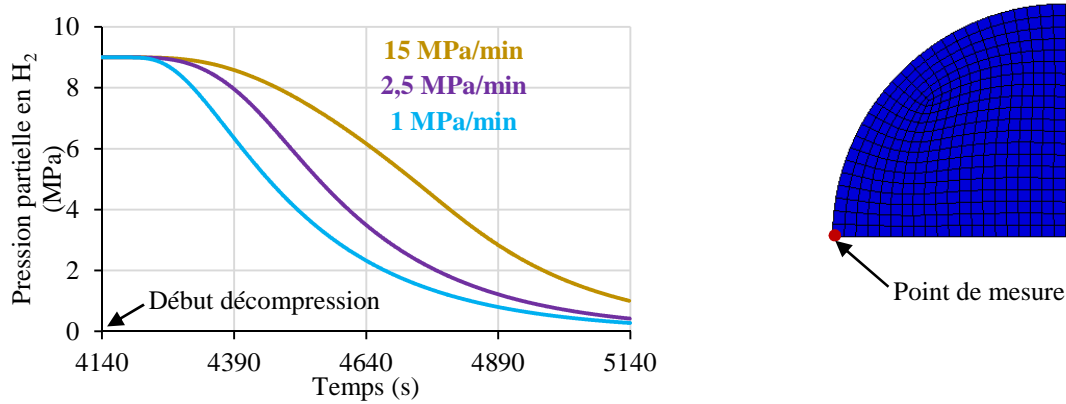
### **D.2.1. Effets de la vitesse de décompression**

Une heure après la fin de la saturation à 9 MPa de gaz, la décompression est appliquée à des vitesses variant entre 1 et 15 MPa/min. La *Figure D-8* présente l'évolution de la pression partielle de gaz dans le matériau et dans la cavité au cours du temps pour différentes vitesses de décompression. Nous remarquons que les pressions partielles en hydrogène dans le matériau et dans la cavité ne sont pas nulles à la fin de la décompression. En effet, quelle que soit la vitesse de décompression, la pression partielle de gaz reste supérieure à 6 MPa à cœur à la fin de la décompression pour une saturation à 9 MPa.

Lorsque la vitesse de décompression est supérieure à 2,5 MPa/min, la pression partielle à cœur à la fin de la décompression équivaut à la valeur de la pression partielle à la saturation (*Figure D-8a*). Ces résultats quantifient l'effet la vitesse de décompression sur la cinétique de désorption d' $H_2$ . Plus précisément, à 0,2 mm d'épaisseur, la pression partielle en gaz à la fin de la décompression est de 4 MPa pour  $P = 1$  MPa/min alors qu'elle est de 7 et 9 MPa pour des vitesses de décompression respectivement de 2,5 et 15 MPa/min. En conséquence, plus la vitesse de décompression est élevée, plus la concentration en hydrogène dans le matériau à la fin de la décompression est élevée. Cette tendance est en phase avec les évolutions de la pression partielle en gaz observée dans la cavité (*Figure D-8b*).



(a)



(b)

Figure D-8 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène dans le volume de l'élastomère à la fin de la décompression (a) et dans la cavité durant la décompression (b), pour différentes vitesses de décompression

La Figure D-9 présente l'évolution du rayon de la cavité au cours du temps pour différentes vitesses de décompression. Pour chacune d'elles, les courbes sont tracées à partir de la fin de la saturation. Pendant la décompression, la pression mécanique imposée à la surface du matériau diminue progressivement en fonction de la vitesse de décompression, ce qui entraîne une augmentation du volume de la cavité. Cette augmentation est d'autant plus importante que la vitesse de décompression est élevée. Par exemple, pour des vitesses de décompression allant de 1 à 15 MPa/min, la déformation volumique (notée  $\varepsilon_v$ ) varie de 0,8 à 7,8 %. En faisant le rapport avec l'évolution de la concentration en H<sub>2</sub> dans la cavité (Figure D-8b) et celle de son rayon, il apparaît que plus la vitesse de décompression augmente, plus la cavité est grande. Ce résultat avait déjà été observé expérimentalement au chapitre C (Figure C-1). La concentration en gaz dans le matériau durant la décompression a donc un effet sur la taille de la cavité : plus elle est élevée à cœur du matériau à la fin de la décompression, plus la cavité est grande. En revanche, la cinétique de décroissance de la cavité semble très peu influencée par la vitesse de décompression. Toutefois il faut souligner que la décroissance de



la cavité intervient juste après la fin de la décompression mis à part le cas où la décompression est à 1 MPa/min où la décroissance s'initie dès le début de la chute de pression.

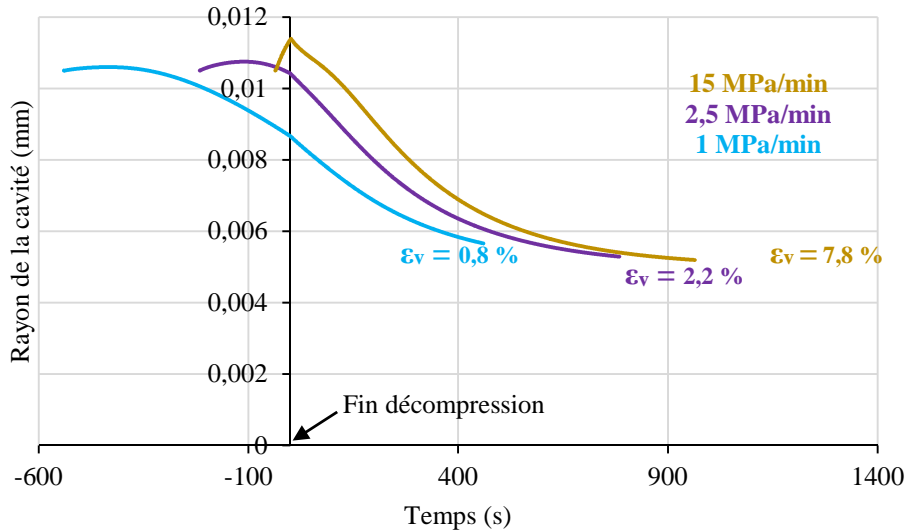


Figure D-9 : Evolution du rayon de la cavité en fonction du temps pour différentes vitesses de décompression

Expérimentalement, nous avons vu que la croissance des cavités se fait au-delà de 10 min après la fin de la décompression et que les cavités atteignent en moyenne des tailles de 300  $\mu\text{m}$  pour une saturation à 9 MPa et une décompression à 2,5 MPa/min (Figure C-2). Pour les mêmes conditions d'essai, les simulations numériques montrent une durée de croissance très faible (moins de 2 min) et une taille maximale de cavité de 11  $\mu\text{m}$ . Le modèle numérique ne reproduit donc pas ces aspects de la croissance de la cavité. Ceci peut provenir du choix du rayon initial de la cavité (5  $\mu\text{m}$ ) et de certains paramètres négligés dans la mise en place du modèle à savoir:

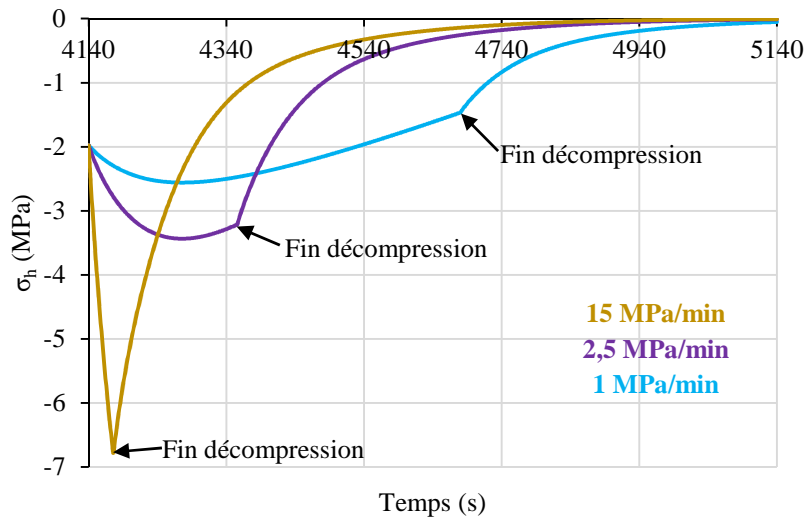
- La tension de surface à l'interface cavité-élastomère qui, lorsque la cavité est petite, tend à la refermer et par conséquent à retarder son ouverture. Ce retard sera comblé lorsque la pression mécanique à la surface de l'échantillon deviendra nulle ; d'où une augmentation du rayon de la cavité.

- Les conditions aux limites du VER ne sont pas représentatives de l'essai expérience. En effet, on applique les conditions aux limites macroscopiques expérimentales à un VER locale. Il faudrait donc situer le VER dans l'échantillon macroscopique et calculer les temps caractéristiques de la diffusion aux limites du VER.

Numériquement, la cinétique de croissance des cavités est plus rapide que celle de décroissance comme cela a été observé expérimentalement par le suivi de cavités isolées dans le volume de l'éprouvette (Figure C-3). Ce résultat montre toutefois que le modèle permet de capter les cinétiques d'évolution de la cavité de la matrice élastomère.

Par ailleurs, la Figure D-10 présente l'évolution de la contrainte hydrostatique en fonction du temps pour différentes vitesses de décompression. Quelle que soit la vitesse de décompression, la contrainte hydrostatique augmente en valeur absolue durant la décompression. Elle est en valeur absolue maximale à l'instant où la cavité atteint sa taille maximale et est d'autant plus grande que la vitesse de décompression est élevée. Par exemple,

en valeur absolue, la contrainte maximale est d'environ 6,9 MPa pour  $\dot{P} = 15$  MPa/min alors qu'elle n'est que de 1,5 MPa pour  $\dot{P} = 1$  MPa/min. Nous remarquons aussi sur la *Figure D-10* que pour  $\dot{P} = 15$  MPa/min, la contrainte hydrostatique est en valeur absolue maximale à la fin de la décompression alors que pour les autres vitesses, elle est atteinte pendant la décompression. En effet, étant donné que la pression mécanique induit par le gaz à la surface du matériau diminue avec la vitesse de décompression, la cavité est de moins en moins contrainte par le chargement extérieur. Ceci entraîne une augmentation en valeur absolue de la pression hydrostatique consécutivement à l'augmentation de volume de la cavité. Par la suite, la pression hydrostatique diminue progressivement avec la diminution de volume de la cavité. Cette diminution est plus rapide après la fin de la décompression, comme spécifié sur la *Figure D-10*. L'état initial de contrainte hydrostatique nulle est retrouvé bien après la fin de la décompression, lorsque la pression partielle en  $H_2$  dans la cavité tend vers la pression atmosphérique. A ce moment, la cavité retrouve sa taille initiale.



*Figure D-10 : Evolution de la contrainte hydrostatique en fonction du temps pour différentes vitesses de décompression*

La *Figure D-11* illustre la cartographie des contraintes locales autour de la cavité à la fin de la saturation et à la fin de la décompression. La cavité « solide » n'est pas représentée sur cette figure. Les contraintes maximales sont portées par les éléments formant l'interface cavité-élastomère. Ces contraintes sont induites par la compétition entre l'effet de la pression d'hydrogène imposée à la surface du matériau qui comprime la cavité et l'effet du gonflement de la cavité induit par la diffusion de gaz. Durant la décompression, la relaxation de ces contraintes se fait plus rapidement lorsque la vitesse de décompression est faible (*Figure D-11*). En effet, une décompression lente implique un temps long de décompression, ce qui laisse le temps aux molécules d'hydrogène de désorber hors du matériau.

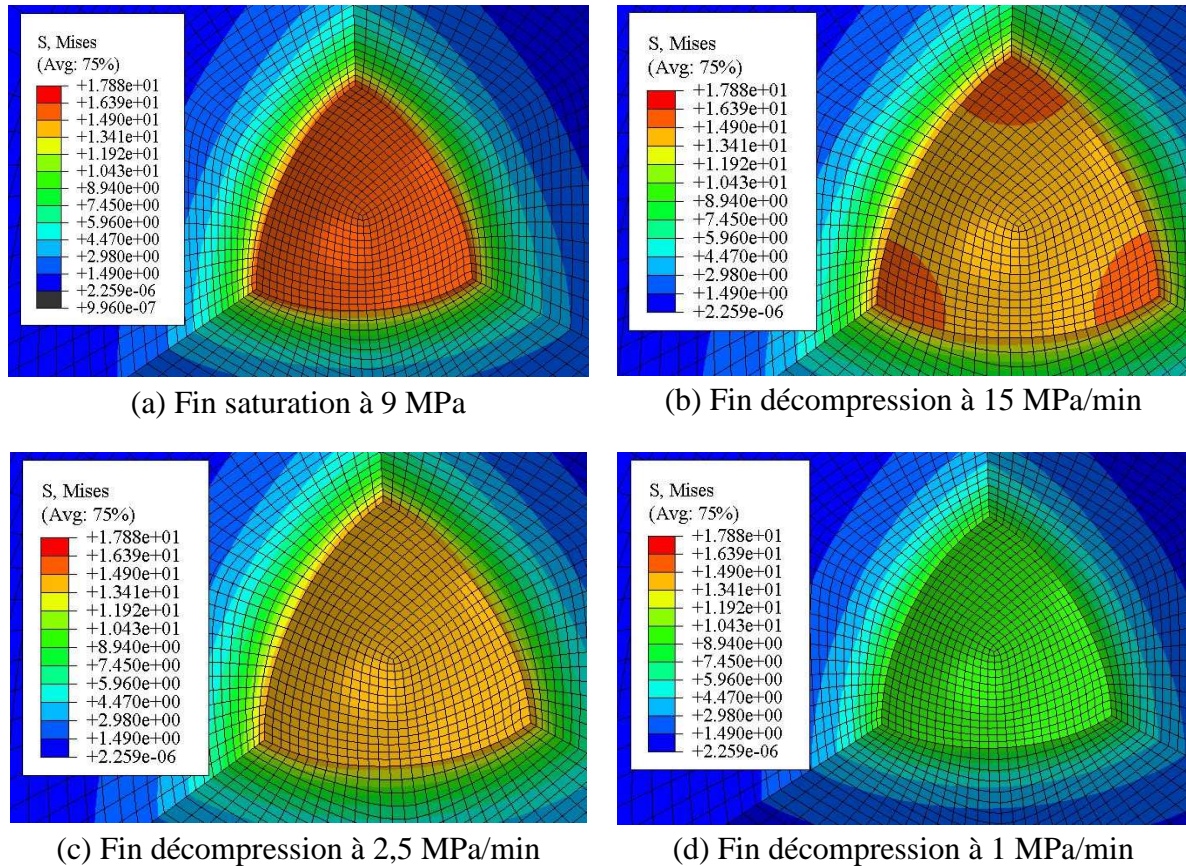


Figure D-11 : Cartographies des contraintes à la fin de la saturation et de la décompression suivant plusieurs vitesses de décompression

### D.2.2. Effets de la pression de saturation

Afin d'étendre les conditions de validation du modèle, pour une décompression constante à 2,5 MPa/min, des simulations ont été faites à partir d'un échantillon préalablement saturé à des pressions allant de 3 à 15 MPa.

Comme observé au précédent paragraphe, la saturation s'effectue des couches en peau vers les couches à cœur. La saturation complète de l'échantillon (matériau et cavité) intervient, quelle que soit le niveau de pression de saturation, bien après la fin de la mise en pression. Comme illustré sur la Figure D-12, le temps de saturation varie en fonction de la pression de saturation imposée. Par exemple, l'état saturé est atteint en 25 min après le début de la mise en pression pour une pression de saturation à 3 MPa alors qu'il faudra attendre 20 min de plus pour une saturation à 15 MPa. Quoiqu'il en soit, pour la gamme de pression testée, l'échantillon (cavité comprise) est saturé une heure avant le temps imparti.

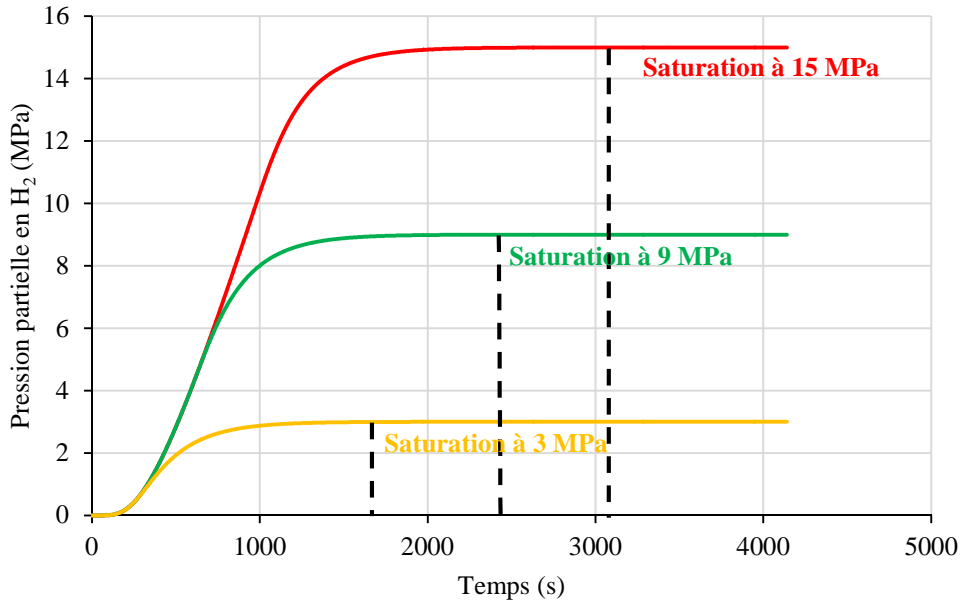


Figure D-12 : Evolution de la pression partielle de gaz dans la cavité sous différentes pressions de saturation

La forme de la courbe d'évolution de la contrainte hydrostatique en fonction du temps (Figure D-6) reste inchangée lorsque la pression de saturation augmente. Nous retrouvons les 3 phases dans la croissance de la cavité à savoir : la compression, l'ouverture et la stabilisation de sa taille pendant la saturation. Cependant, l'ouverture de la cavité durant la mise en pression et la saturation est fonction du niveau de pression de saturation (Figure D-13). Il va de soi qu'à la saturation, plus la pression de saturation est élevée, plus l'augmentation de volume de la cavité est grande.

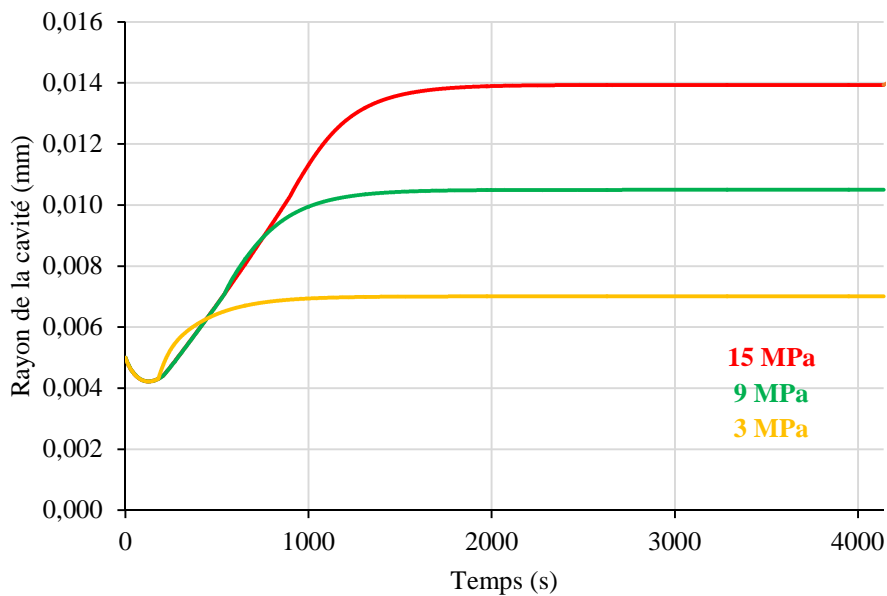
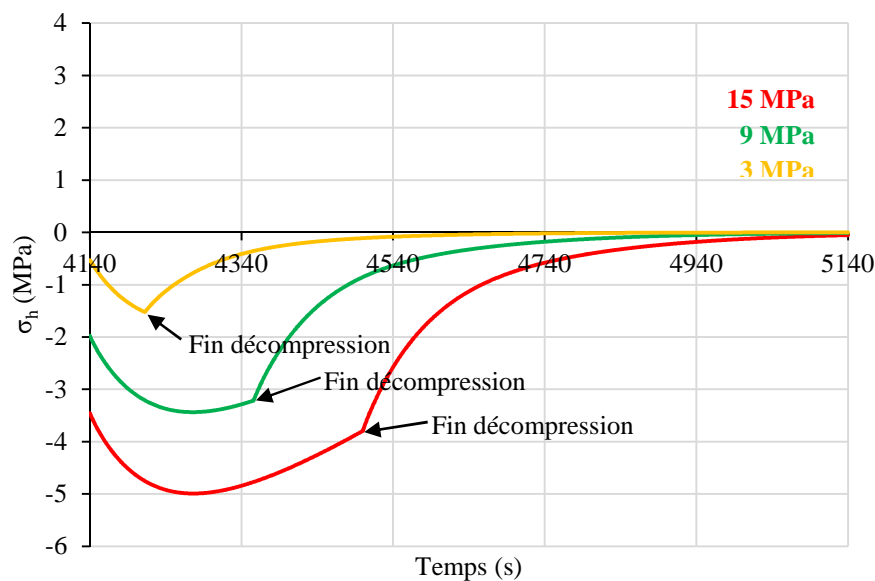


Figure D-13 : Evolution du rayon de la cavité durant la saturation pour différentes pressions de saturation

La *Figure D-14* illustre l'évolution de la contrainte hydrostatique dans la cavité pour différentes pressions de saturation. De la même manière que pour les calculs faits en faisant varier la vitesse de décompression, la contrainte hydrostatique maximale en valeur absolue est atteinte pendant la décompression. Elle est aussi en valeur absolue d'autant plus grande que la pression de saturation est élevée : 5 MPa pour une saturation à 15 MPa contre 1,5 MPa pour une saturation à 3 MPa. La diminution de la contrainte est plus rapide après la fin de la décompression. La cavité retrouve son équilibre (contrainte nulle) plus vite pour de faibles pressions de saturation bien après la fin de la décompression (*Figure D-14*). La contrainte hydrostatique maximale est relevée à l'interface cavité-élastomère.



*Figure D-14 : Evolution de la contrainte hydrostatique dans la cavité après la décompression pour différentes pressions de saturation*

Le rayon de la cavité évolue très faiblement durant la décompression (*Figure D-15*). Même si la taille de la cavité reste plus grande lorsque la pression de saturation augmente, l'augmentation de volume de la cavité est plus importante pour de faibles pressions de saturation. Par exemple, durant la décompression, une augmentation de volume de la cavité de 7,2 % est obtenue pour une saturation à 3 MPa alors que cette augmentation est seulement de 1,1 % pour 15 MPa de saturation en gaz. Ce résultat est en désaccord avec les observations expérimentales qui montrent des cavités plus grandes lorsque la pression de saturation augmente (*Figure C-4*). Le modèle ne reproduit pas l'effet de la pression de saturation sur la croissance des cavités. Cet effet inverse de la pression de saturation peut provenir de la loi matériau de la cavité « solide ». Le problème principal du modèle vient de la schématisation du milieu gaz dans la cavité. La dépendance de la raideur de la cavité avec la pression partielle est très approximative et une surestimation de cette raideur doit sous-estimer la croissance réelle des cavités sous de très fortes concentrations. En effet, pour de fortes pressions de saturation, le volume de la cavité à la fin de la saturation est proche de celui qu'elle aurait sans contrainte extérieure. Ceci n'est pas propice à une forte croissance de son rayon sous l'effet d'une pression interne. Rappelons que le modèle ne prend pas en compte la tension de surface, qui est fortement



non linéaire en fonction de la taille initiale de la cavité, effet qui doit aussi jouer un rôle dans l'équilibre de la pression interne dans la cavité.

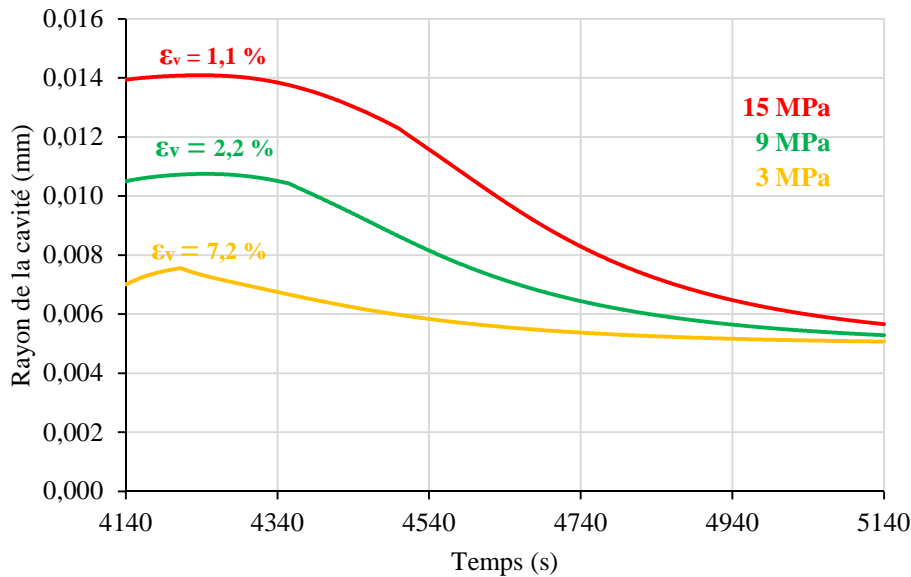


Figure D-15 : Evolution du rayon de la cavité à partir de la décompression pour différentes pressions de saturation

### D.3. Effets d'interaction entre cavités voisines (Modèle B)

La résolution numérique du problème couplé diffuso-mécanique en 3D permet de traiter la question des interactions entre cavités. Pour le problème traité, cette tentative de modélisation est complètement nouveau par rapport à la littérature.

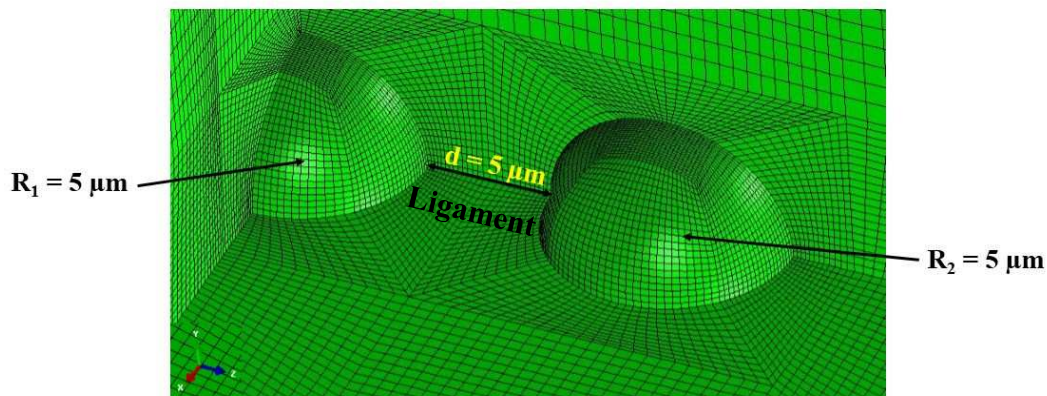


Figure D-16 : Zoom sur les deux cavités du calcul Eléments Finis en condition diffuso-mécanique

La taille du VER reste inchangée ( $500 \times 500 \mu\text{m}$ ). Une première cavité ( $R_1 = 5 \mu\text{m}$ ) est placée au centre du VER et une seconde ( $R_2 = 5 \mu\text{m}$ ) en proche voisinage. Comment déterminer la plage de variation de la distance ( $d$ ) entre cavités (Figure D-16) ?

Au chapitre C, l'analyse statistique faite sur les champs de cavités dans les conditions de référence (pression de saturation à 9 MPa et vitesse de décompression à 2,5 MPa/min) a montré une distance moyenne entre cavités de 10  $\mu\text{m}$  suivant l'axe  $x$  (Figure C-5). Cette valeur est estimée au moment où le nombre et la taille moyenne des cavités sont à leur maximum, soit 300  $\mu\text{m}$  de diamètre. Du point de vue numérique, le diamètre initial de la cavité est très faible (10  $\mu\text{m}$ ). Compte tenu de cela, nous avons choisi comme distance initiale entre parois 5  $\mu\text{m}$  (Figure D-1). Les 2 cavités sont donc éloignées d'une distance ( $d$ ) égale à leur rayon. Un objectif futur est de faire évoluer cette distance vers 10  $\mu\text{m}$ .

Etant donné que le modèle est symétrique, le VER contient finalement 3 cavités. Le calcul est toujours couplé diffuso-mécanique pour une saturation d'une heure à 9 MPa et une décompression à 2,5 MPa/min.

Pour pouvoir quantifier les effets d'interaction, 3 points de mesure sont choisis sur chaque cavité (Figure D-17). Ces nœuds sont suivis durant tout le cycle en pression de l'échantillon. Nous nous sommes aussi intéressés au ligament (ou bande d'élastomère) à la frontière des deux cavités.

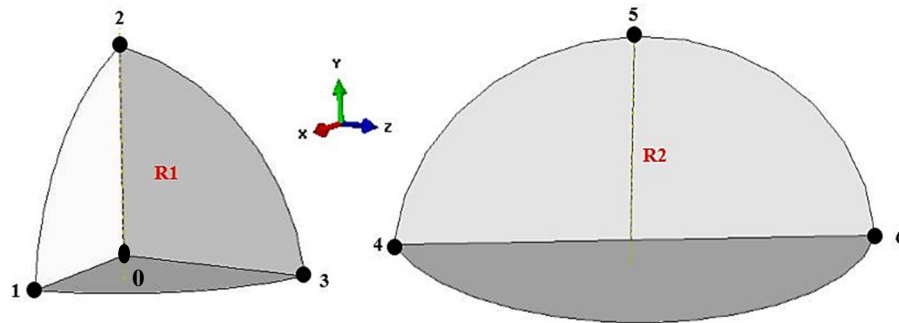


Figure D-17 : Choix des nœuds de calcul autour des cavités

La Figure D-18 présente l'évolution de la pression partielle en  $\text{H}_2$  en fonction du temps pour un chemin reliant la cavité  $R_1$  (nœuds 0 à 3), le ligament d'élastomère (nœuds 3 à 4), la cavité  $R_2$  (nœuds 4 à 6) et un bout d'élastomère de 2,5  $\mu\text{m}$  (juste après le nœud 6).

D'abord, nous tenons à préciser que quel que soit le nœud de calcul dans chacune des cavités, l'évolution de la pression partielle demeure identique en fonction du temps. Ce résultat souligne que la diffusion d'hydrogène du matériau vers la cavité et vice-versa, est isotrope (pas de direction privilégiée de diffusion). Ensuite, étant donné que la saturation s'effectue des couches en peau vers les couches à cœur, la cavité  $R_2$  sature plus vite que la cavité  $R_1$  (Figure D-18). La présence des 2 cavités en proche voisinage à cette échelle n'a pas d'effets sur la cinétique globale de saturation. Aucune direction privilégiée de flux de gaz n'est aussi observée au niveau du ligament entre les 2 cavités. Il est à remarquer que les flux de gaz entre les 2 cavités s'effectuent à des échelles relativement faibles. Par exemple, à la fin de la mise en pression, la pression partielle de gaz dans la cavité  $R_1$  est de 3,355 MPa alors qu'elle est de 3,358 MPa dans la cavité  $R_2$ .

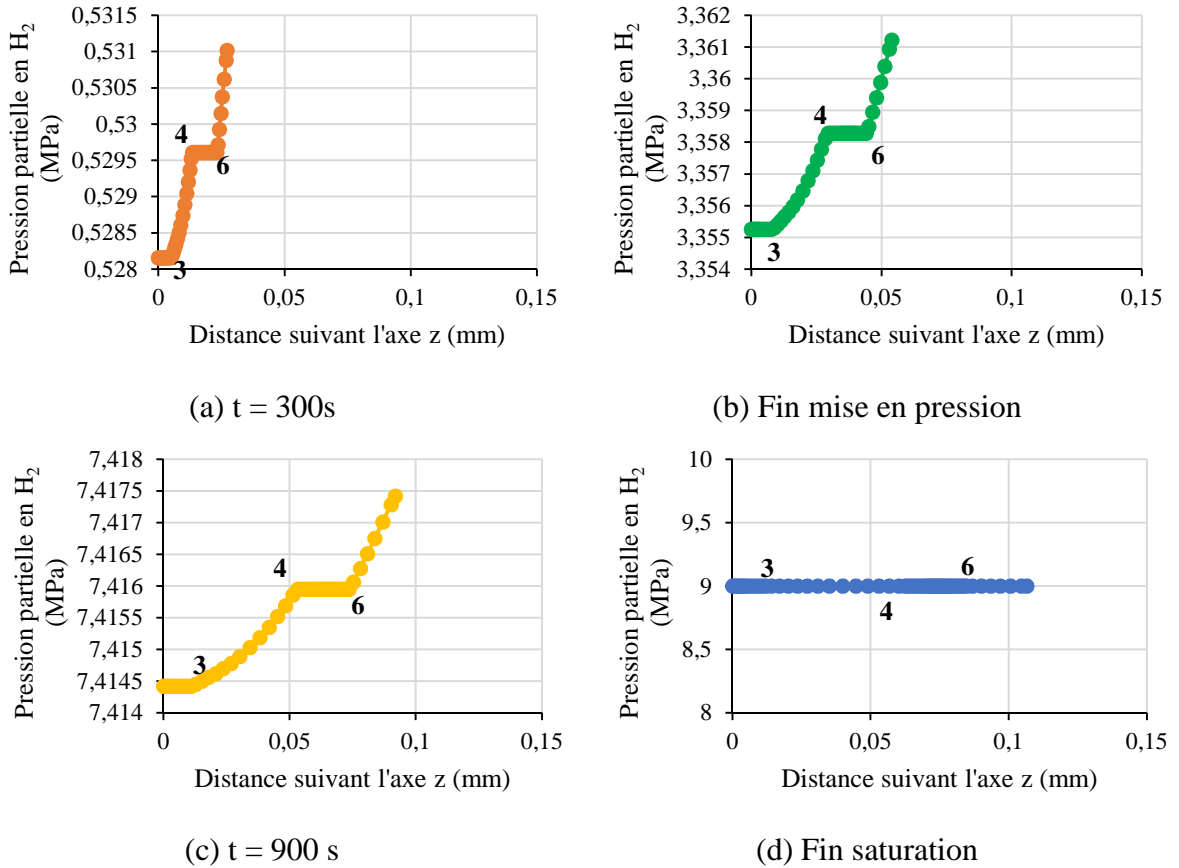


Figure D-18 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène reliant sur un chemin reliant les nœuds 0 à 6 pendant la mise en pression, la saturation et la décompression

La Figure D-19 illustre l'évolution de la différence de pression partielle de gaz entre les 2 cavités ( $P_2 - P_1$ ) après le début de la décompression. Sur cette même figure, la pression partielle de gaz dans la cavité  $R_1$  du modèle B est comparée à celle du modèle A ( $P_A - P_B$ ), le but étant de voir si la cavité garde les mêmes cinétiques de désorption en présence d'une autre cavité.

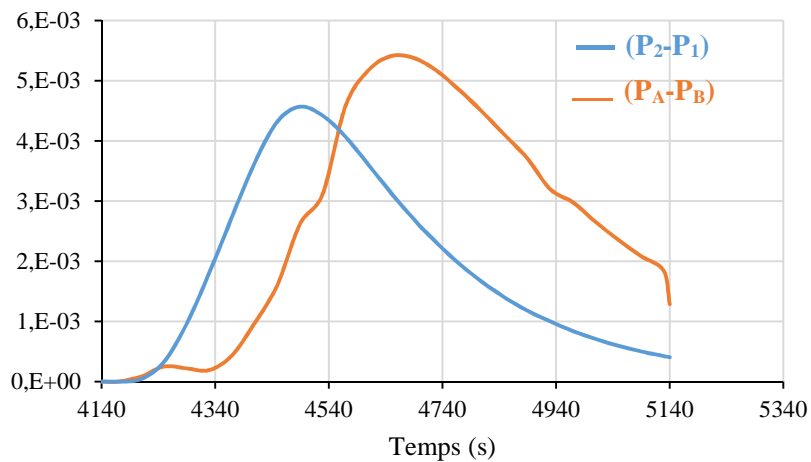


Figure D-19 : Evolution de la pression partielle de gaz dans les 2 cavités après le début de la décompression



Nous rappelons que la cavité  $R_1$  a la même taille et occupe la même position dans le VER des modèles A et B, les conditions de chargement en pression étant identiques. La différence ( $P_A - P_B$ ) est maximale après la fin de la décompression et diminue par la suite avec la désorption de l'échantillon. Cette différence montre que la désorption de la cavité  $R_1$  du modèle B se fait plus rapidement, comparé à celle du modèle A. Cela signifie que la présence de la seconde cavité  $R_2$  en proche voisinage influence la désorption de gaz dans la cavité  $R_1$ .

La différence ( $P_2 - P_1$ ) est maximale après la fin de la décompression et diminue avec la désorption de l'échantillon. Le modèle A a montré que la désorption se fait, de la même manière que la saturation, des couches en peau vers les couches à cœur de l'échantillon (*Figure D-8a*). Il apparaît sur la *Figure D-19* que la désorption de la cavité  $R_1$  est plus rapide que celle de la cavité  $R_2$ . En faisant le lien avec l'évolution de la différence ( $P_A - P_B$ ), ce résultat suggère que les 2 cavités interagissent : durant la désorption, une partie des molécules de gaz de la cavité  $R_1$  passe dans la cavité  $R_2$ . Autrement dit, la cavité  $R_2$  pompe dans la cavité  $R_1$ .

D'ailleurs, une nette différence est notée dans l'évolution de la contrainte hydrostatique au sein du ligament d'élastomère (*Figure D-20*). Nous pouvons observer deux tendances :

- Avant la fin de la mise en pression, la contrainte hydrostatique est minimale au centre du ligament d'élastomère. Ceci laisse présager une compression des nœuds 3 et 4 appartenant respectivement aux cavités  $R_1$  et  $R_2$ .
- Après la fin de la mise en pression jusqu'à la saturation de l'échantillon, elle devient maximale au centre du ligament, ce qui peut être dû aux déplacements des nœuds 3 et 4 consécutifs au gonflement des 2 cavités.

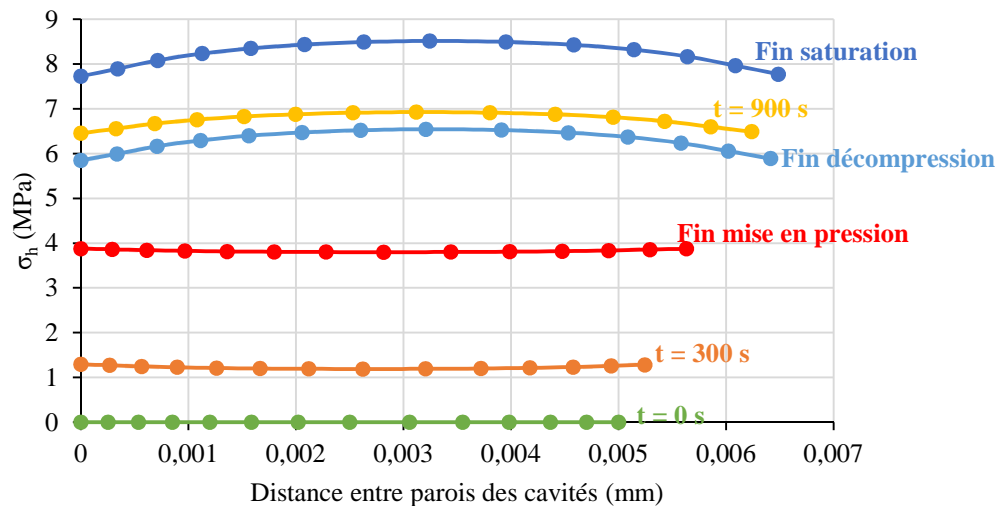
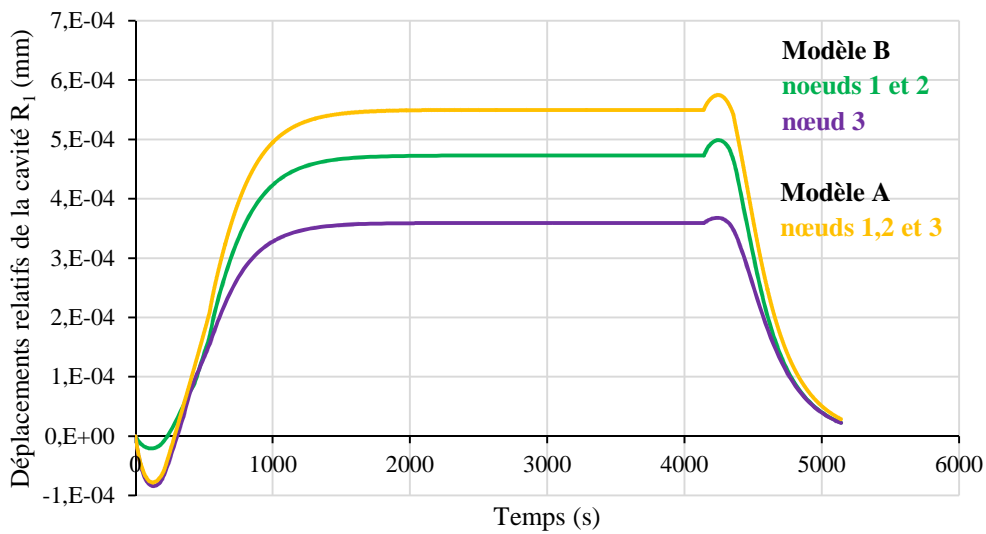


Figure D-20 : Evolution de la contrainte hydrostatique au ligament séparant les 2 cavités

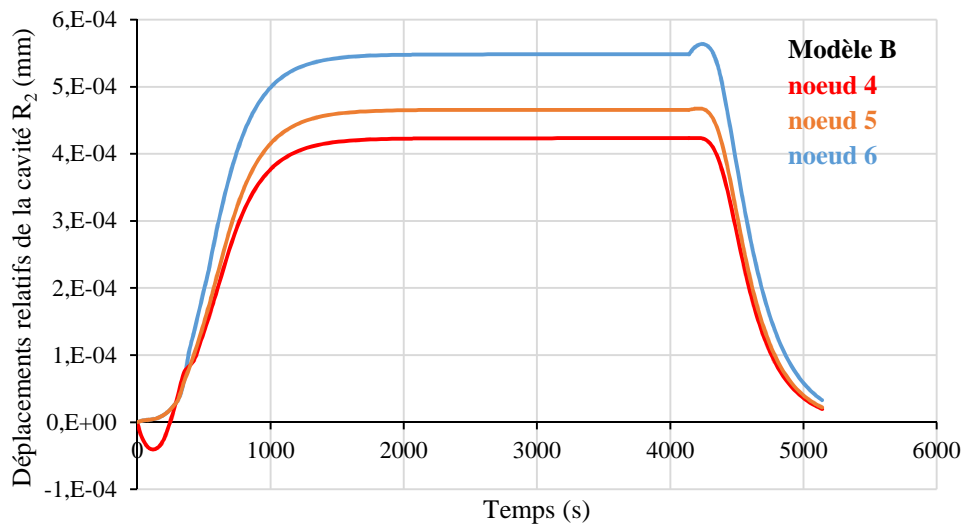
Afin de vérifier ces hypothèses, les *Figure D-21* et *Figure D-22* présentent le déplacement de 3 nœuds choisis autour de chacune des cavités en fonction du temps.

Avant de regarder comment les 2 cavités en proche voisinage évoluent dans la matrice élastomère, intéressons-nous à la cavité centrale  $R_1$  et comparons son évolution avec celle du modèle à cavité unique. La *Figure D-21* présente le déplacement de la cavité centrale pour le

modèle A (cavité unique) et le modèle B (3 cavités). Nous rappelons que pour le modèle à cavité unique, les déplacements relatifs des nœuds 1, 2 et 3 sont identiques (déplacements isotopes). La forme des courbes est la même mais le déplacement de la cavité diffère d'un modèle à l'autre. D'une part, les déplacements des nœuds 1 et 2 du modèle B sont moins importants que ceux du modèle A. D'autre part, pour le même modèle B, les déplacements de ces nœuds 1 et 2 ne sont pas les mêmes que celui du nœud 3. Le fait qu'une autre cavité soit au voisinage de la cavité centrale  $R_1$  introduit donc une anisotropie dans son déplacement. Ceci montre que la cavité  $R_1$  subit non seulement la pression mécanique extérieure imposée mais aussi la compression induite par le gonflement des cavités voisines. Ce résultat vérifie les tendances notées à la *Figure D-20* sur l'évolution de la contrainte hydrostatique dans le ligament d'élastomère séparant les deux cavités.



*Figure D-21: Déplacements de la cavité  $R_1$  en fonction du temps pour un modèle à cavité unique et un modèle à 3 cavités*



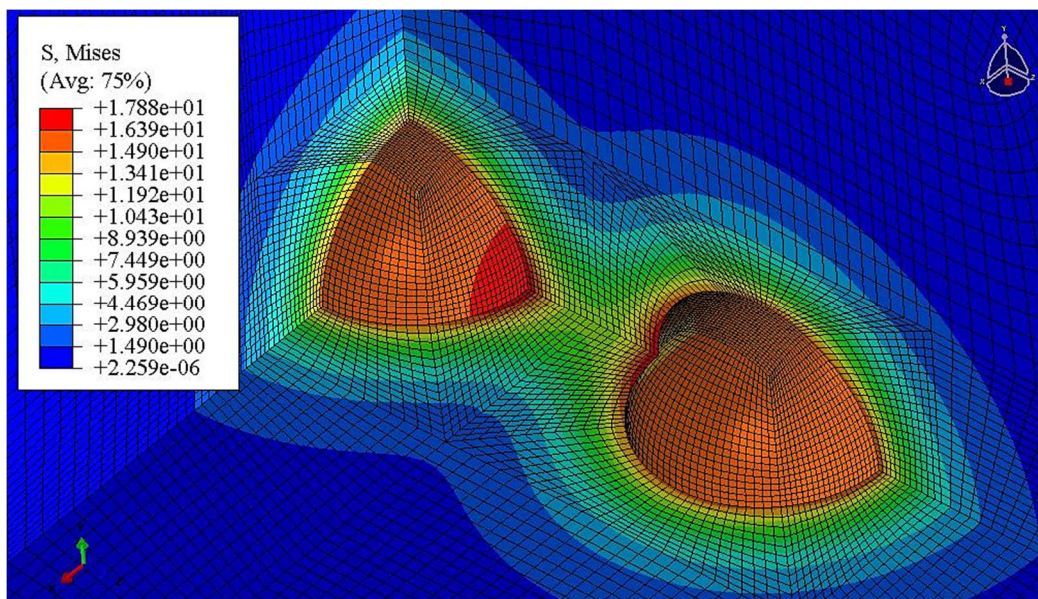
*Figure D-22: Déplacement de la cavité  $R_2$  en fonction du temps*

Regardons maintenant comment les 2 cavités  $R_1$  et  $R_2$  interagissent dans la matrice élastomère. L'analyse comparative des *Figure D-21* et *Figure D-22* montre :

- un niveau de compression durant la mise en pression plus grand pour les nœuds 3 et 4 situés de part et d'autre des parois respectives des cavités  $R_1$  et  $R_2$ ;
- un déplacement moins important des nœuds 3 et 4 pendant la saturation comparé aux autres nœuds de chacune des cavités ;
- un déplacement plus important de la cavité  $R_2$  comparé à  $R_1$  durant la saturation;
- un déplacement plus important de la cavité  $R_1$  durant la décompression.

Cette analyse montre que les cinétiques de croissance et de décroissance des 2 cavités en proche voisinage sont dépendantes. En effet, même s'il reste faible (inférieur à 1 %), le niveau de compression des cavités durant la mise en pression n'est pas la même suivant les nœuds de mesure. Le déplacement des nœuds 3 et 4, appartenant respectivement aux cavités  $R_1$  et  $R_2$ , est limité du fait de la compression que les 2 cavités exercent l'une sur l'autre. Durant la saturation, le déplacement de ces 2 nœuds dépend de deux processus en compétition. D'une part, la diffusion de molécules d'hydrogène dans les cavités entraîne une augmentation de leur pression interne et de leur volume. Les cavités sont donc soumises, en plus de la pression mécanique extérieure du gaz, à une contrainte de compression induite par leur prise de volume respective. Par conséquent, les contraintes de compression aux nœuds 3 et 4 augmentent comme illustré sur les *Figure D-23* et *Figure D-24*. D'autre part, la diffusion d'hydrogène entraîne une prise de volume de la matrice élastomère, donc du ligament d'élastomère entre les 2 cavités. Cela permet de relâcher une partie des contraintes de compression localisées sur ce ligament.

Du fait de cette interaction locale induisant un déplacement anisotrope, les 2 cavités perdent leurs formes sphériques qu'elles retrouvent bien après la fin de la décompression. Ceci montre une forte interaction entre cavités lorsqu'elles sont éloignées d'une distance équivalente à leur rayon.



*Figure D-23 : Cartographie des contraintes locales à la fin de la saturation à 9 MPa d'hydrogène*



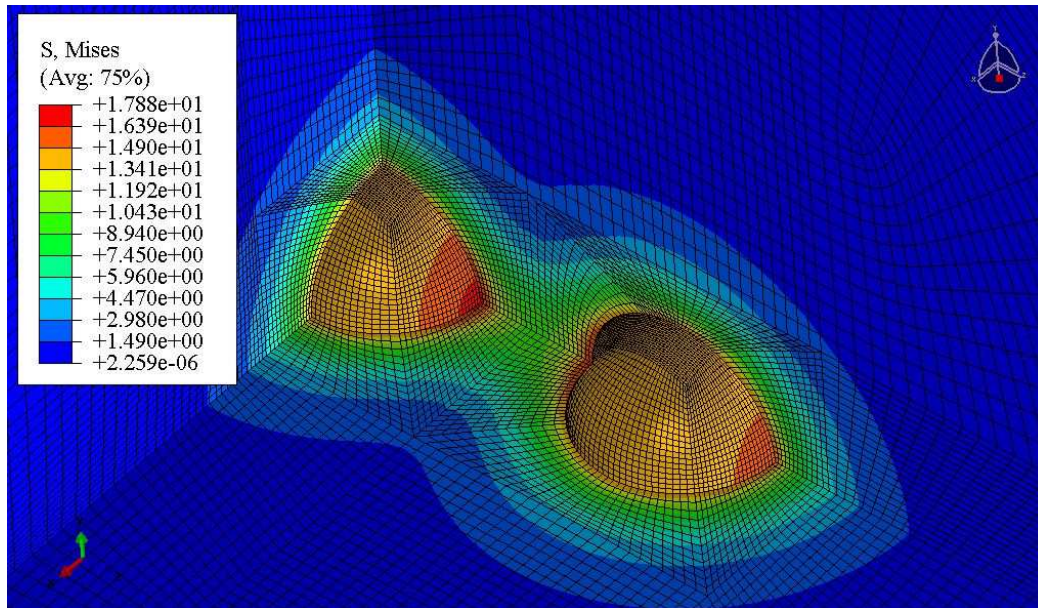


Figure D-24 : Cartographie des contraintes locales à la fin de la décompression à 9 MPa d'hydrogène

## Conclusions

Un modèle EF en conditions couplées diffuso-mécanique a été choisi pour modéliser au mieux :

- d'une part, la cinétique de diffusion d'hydrogène dans un élastomère et les cinétiques de croissance/décroissance de cavité (s) préexistante (s) dans la matrice élastomère ;
- d'autre part, l'interaction entre 2 cavités de même taille dont leurs parois respectives sont éloignées d'une distance égale à leur rayon.

En condition diffuso-mécanique, les simulations EF préalablement faites sur un modèle avec une cavité « vide » ne convergent pas. L'équilibre de la paroi de la cavité impose des conditions de convergence très sévères pour gérer les échanges gazeux à l'interface cavité-élastomère. Par la suite, la cavité est considérée comme un « solide » à lequel des propriétés dégradées lui sont affectées. Elle est placée au centre du VER.

Les simulations réalisées ont montré que le temps de saturation varie en fonction de la pression de gaz imposée : plus la pression de saturation est élevée, plus la durée de la saturation est longue. Pour la gamme de pression de saturation testée (entre 3 et 15 MPa), les résultats montrent une saturation complète de l'échantillon après 1 h. La concentration en hydrogène à cœur du matériau est non nulle à la fin de la décompression : elle est de la même valeur que la concentration à la fin de la saturation. Cette concentration à cœur est d'autant plus élevée à la fin de la décompression que la vitesse de décompression et/ou la pression de saturation est grande.

A l'échelle d'une cavité, le modèle A vérifie que l'évolution de la cavité au sein du matériau est pilotée à la fois par la pression mécanique et la diffusion de gaz. Cependant, la diffusion devient prédominante devant la pression mécanique à la fin de la décompression. Dans ce cas, l'évolution du rayon de la cavité dépend en majorité de la concentration en hydrogène

de l'échantillon à la fin de la décompression. Comme observé expérimentalement, le modèle reproduit le fait que la taille de la cavité augmente avec la vitesse de décompression mais aussi le fait que la croissance de la cavité soit plus rapide que la décroissance. Les simulations font état aussi de contraintes locales élevées à l'interface cavité-élastomère pendant la décompression. Ces contraintes sont induites par la compétition entre la pression imposée à la surface du matériau qui contraint la cavité à se fermer et le gonflement induit par la diffusion de gaz dans la cavité. Durant la décompression, le modèle EF montre que la relaxation des contraintes locales est plus rapide pour des durées longues de décompression.

A l'échelle des interactions entre cavités (modèle B), la présence des 2 cavités en proche voisinage n'a pas d'effet sur leurs cinétiques globales de saturation, ce qui n'est pas le cas pendant la désorption. Les calculs éléments finis suggèrent que la cavité centrale désorbe, en partie, dans la seconde cavité. A la fin de la saturation, les contraintes locales autour des cavités ne sont plus homogènes. Les contraintes maximales sont localisées entre les cavités. Ces contraintes sont induites par la pression imposée à la surface de l'élastomère mais aussi à la compression induite par le gonflement des cavités. Ces contraintes sont telles que les cavités perdent leur forme sphérique (déplacements anisotropes). Elles sont relâchées après la décompression, avec la diminution progressivement de la pression extérieure de gaz et la prise de volume de l'élastomère et des cavités. Le modèle B montre donc une forte interaction entre cavités de même taille lorsque la distance entre leur paroi est égale à leur rayon.

Le modèle présente des limites. Expérimentalement, nous avons observé que la pression de saturation a un effet sur la taille des cavités : plus elle est élevée, plus les cavités sont grandes à la décompression. Le modèle ne reproduit pas cet effet et sous-estime la taille des cavités. Cela peut provenir de la non prise en compte de la tension de surface, de la loi matériau de la cavité « solide » et même du fait que le comportement de l'élastomère soit supposé comme élastique linéaire. Le modèle est donc à améliorer afin de pouvoir capter au mieux les cinétiques expérimentales.

Parallèlement, il serait intéressant de faire varier la taille initiale des cavités et/ou la distance entre parois pour mieux définir la distance minimale d'interaction entre cavités qui, est à comparer avec les résultats expérimentaux. En dehors des interactions, un deuxième phénomène mettant en jeu la rupture du ligament entre cavités existantes peut également se produire. Ce phénomène appelé coalescence intervient lorsque :

- la distance initiale entre les 2 cavités est très faible ;
- les cavités atteignent de grandes tailles dans leur phase de croissance au point de rompre le ligament constituant leur paroi respective.

Dans ce cas, il est important d'introduire un critère de rupture de l'élastomère.

**Chapitre E**  
**Evolution de l'endommagement au cours de**  
**cycles en pression**

Les deux chapitres précédents ont permis de caractériser l'endommagement par cavitation d'un EPDM soumis à différentes conditions de chargement en pression d'hydrogène au cours d'un cycle, constitué d'une phase de mise en pression, de saturation pendant 1 h, d'une décompression et d'une période d'observation de l'endommagement de 2 h après retour à pression atmosphérique. Or, dans le cadre d'une application, un joint d'étanchéité en EPDM sous pression d'hydrogène est soumis, en fonctionnement, à des cycles en pression de gaz. Le but de ce chapitre est de voir comment l'endommagement évolue au cours des cycles lorsque toutes les molécules d'hydrogène n'ont pas totalement désorbées de l'échantillon préalablement saturé. Dans le cas où l'endommagement devient plus important au cours des cycles, le cyclage peut permettre de mieux définir les conditions de transition d'un endommagement localisé vers une fissuration.

Pour ce chapitre, nous détaillerons d'abord le principe des essais de cyclage et les résultats obtenus par rapport à une condition de cyclage de référence. Ensuite, nous montrerons comment ces résultats évoluent lorsque les conditions de cyclage sont modifiées.

## E.1. Principe et méthode d'analyse d'un essai de cyclage

### E.1.1. Principe

Le dispositif Hycomat permet de réaliser des essais de cyclage en pression de gaz sur une même éprouvette. Le principe reste identique à celui décrit dans le chapitre B concernant les différentes étapes d'un cycle en gaz. Le même échantillon est soumis à plusieurs cycles de chargement en pression. Compte tenu du temps nécessaire pour la réalisation d'un cycle de chargement en hydrogène (environ 2 h) et de la mémoire limitée du dispositif de stockage des images, 5 cycles de chargement en pression d'hydrogène ont été appliqués. Les échantillons EPDM utilisés pour cette campagne d'essai sont carrés. Les conditions de chargement sont représentées sur la *Figure E-1*.

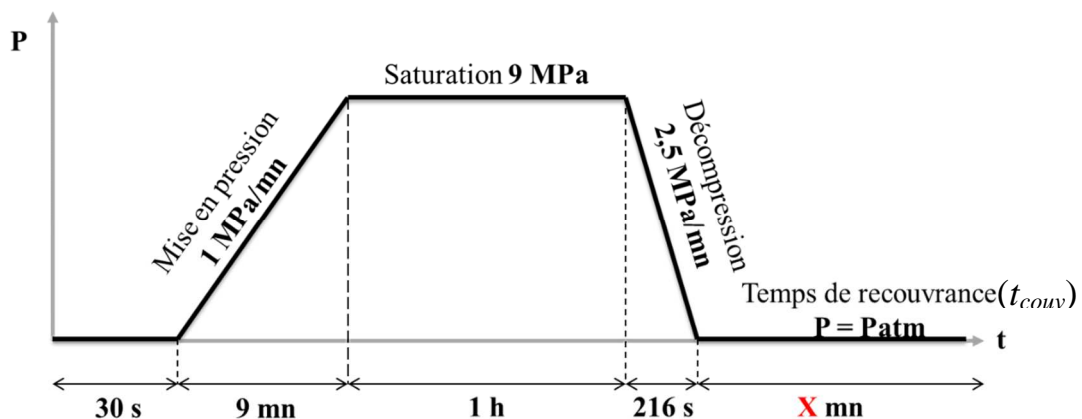


Figure E-1: Chargement en pression d'hydrogène pour chaque cycle

Entre deux cycles consécutifs de chargement en gaz, est défini un temps de recouvrance ( $t_{\text{couv}}$ ) correspondant à la durée d'observation du phénomène de cavitation après la fin de la décompression (*Figure E-1*). Pour un essai de cyclage donné, ce temps de recouvrance reste le même et précède chaque début de cycle.

L'étude de l'effet des conditions de décompression sur la morphologie d'endommagement faite au chapitre C a montré que 1 h après la fin de la décompression, la plupart des cavités étaient dans leur dernière phase de décroissance et de fermeture pour certaines. Cet état correspond à un faible niveau de concentration et de pression en gaz dans la cavité. De ce fait,  $t_{cov}$  a été d'abord calibré à 1 h. L'étude a aussi montré qu'entre 20 et 30 min après la fin de la décompression, les cavités atteignent leur plus grande taille et débute leur phase de décroissance. A cet instant, la concentration et la pression en gaz dans la cavité sont encore élevées. Une nouvelle mise en pression a pour conséquence de contraindre les cavités à se refermer plus vite. C'est la raison pour laquelle, dans un autre test de cyclage,  $t_{cov}$  a été réduit à 30 min d'intervalle.

### ***E.1.2. Méthodes d'analyse***

Pour l'analyse morphologique, le traitement d'images décrit au chapitre B est de nouveau appliqué aux images obtenues lors des essais de cyclage. Pour chaque cycle en pression, la première image de référence correspond à l'instant d'apparition de la 1<sup>ère</sup> cavité et la dernière est prise juste avant la mise en pression du cycle suivant. Les intervalles de temps de prises des autres images sont conformes au protocole de sélection décrit au chapitre B.

A la suite de cette première analyse, les données recueillies sur chaque image sont utilisées pour le tracé des covariogrammes dynamiques 2D correspondant.

## **E.2. Analyse d'un essai de cyclage sous hydrogène**

L'essai de cyclage présenté sur ce paragraphe est celui ayant le plus long temps de recouvrance après la fin de la décompression (environ 1 h). Cette durée de recouvrance semble assez longue pour permettre à la plupart des molécules d'hydrogène de désorber hors du matériau. Dans ce cas, la fin de la recouvrance coïncide avec les dernières phases de décroissance et de fermeture des cavités. Les paramètres de chargement en gaz restent constants et identiques pour les cinq cycles de chargement à savoir une vitesse de pressurisation de 1 MPa/min, une saturation à 9 MPa pendant 1 h, une vitesse de décompression de 2,5 MPa/min suivie d'un temps de recouvrance de 1 h.

De manière ponctuelle, l'effet de la diminution du temps de recouvrance à 30 min sur la statistique de répartition des champs de cavités au cours des cycles, sera aussi étudié et discuté dans les paragraphes ci-après.

### ***E.2.1. Instant d'apparition des cavités***

Aucune cavité n'est apparue pendant les phases de mise en pression et de saturation des échantillons pour tous les cycles de chargement en hydrogène. Les cavités apparaissent pendant la décompression et pour la majorité, pendant la période de recouvrance correspondant au retour à la pression atmosphérique dans l'enceinte. La *Figure E-2* présente l'évolution de l'instant d'apparition des premières cavités en fonction du nombre de cycles pour différents temps de recouvrance ( $t_{cov}$ ). Les lignes verte et rouge indiquent respectivement le début et la fin de la décompression, la durée totale de la décompression étant de 216 s.



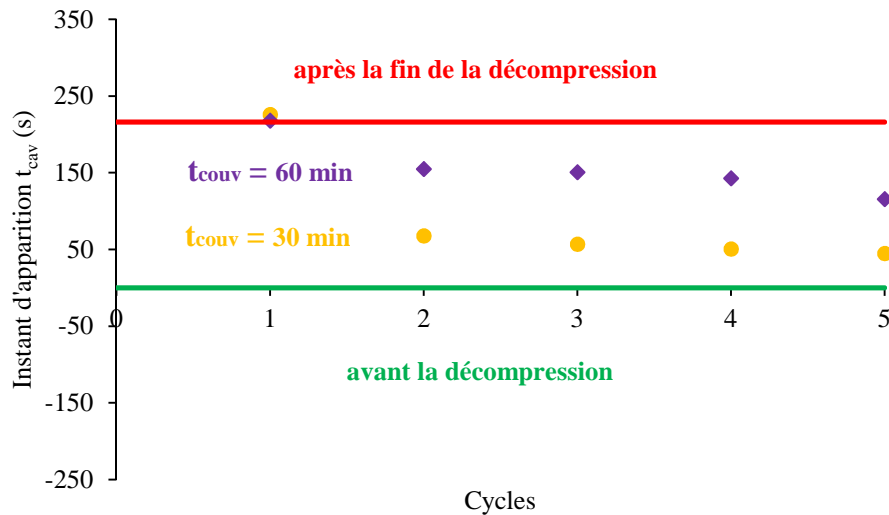


Figure E-2 : Instant d'apparition des premières cavités détectables en fonction du nombre de cycles en pression  $H_2$  pour différents  $t_{couv}$

De manière générale, l'apparition de l'endommagement évolue en fonction des cycles : les cavités apparaissent plus vite au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Néanmoins, cette diminution de  $t_{cav}$  n'est pas linéaire et s'avère plus importante entre le premier et le second cycle de chargement en hydrogène (environ 245 s pour  $t_{couv} = 60$  min). Quel que soit le cycle concerné, la réduction du temps de recouvrance entraîne une apparition de cavités beaucoup plus rapide. Par exemple, au 2<sup>ème</sup> cycle en pression, les cavités apparaissent 68 s après le début de la décompression pour  $t_{couv} = 30$  min alors que pour  $t_{couv} = 60$  min, elles apparaissent 155 s après le début de la décompression, soit une diminution de  $t_{cav}$  de 87 s. La fermeture prématurée et forcée des cavités par une nouvelle mise en pression influence donc la cinétique d'apparition des cavités.

La diminution de  $t_{cav}$  avec le cyclage entraîne notamment l'augmentation de la pression d'hydrogène ( $P_{cav}$ ) mesurée dans l'enceinte à l'instant d'apparition de l'endommagement (Figure E-3). Cela implique, lorsque le temps de recouvrance des cavités diminue, une apparition des cavités à des pressions ( $P_{cav}$ ) de plus en plus proche de la pression dans l'enceinte au début de la décompression. Néanmoins, il faut reconnaître que de manière générale,  $P_{cav}$  tend à se stabiliser lorsque le nombre de cycles augmente.

Ces résultats soulignent de nouveau qu'il est difficile de définir un critère en pression critique de cavitation et que ce phénomène pourrait également résulter d'un effet induit par le gradient de concentration en hydrogène dans l'élastomère relative à la décompression. L'apparition prématurée des cavités aux cycles suivants suggère que l'endommagement généré au 1<sup>er</sup> cycle soit partiellement au moins irréversible. De plus, il n'est pas évident que la première cavité apparue dans le volume de l'éprouvette à un cycle quelconque soit aussi la première à se manifester au cycle suivant. Pour discuter ce point, il faudrait savoir si ce sont les mêmes cavités qui s'ouvrent à chaque cycle. Ceci sera étudié au paragraphe suivant.

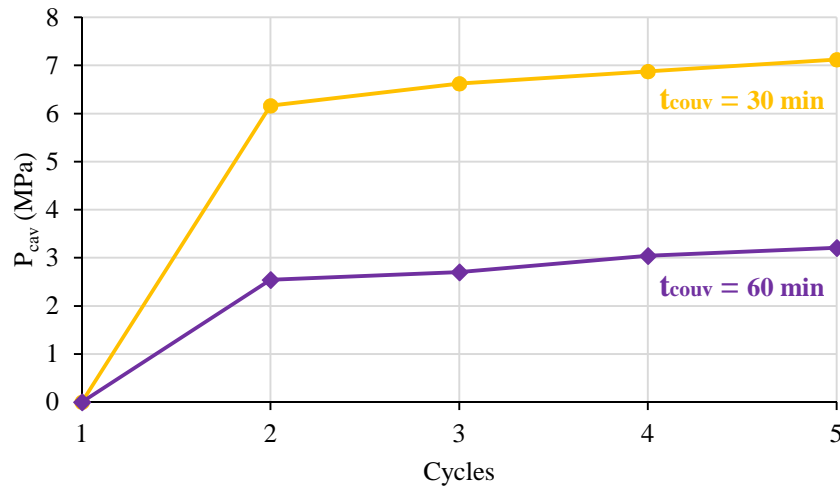
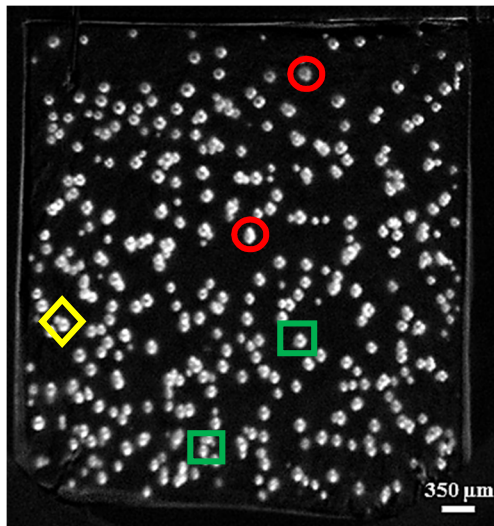


Figure E-3 : Niveau de  $P_{cav}$  correspondant à  $t_{cav}$  pour 5 cycles consécutifs de chargement en pression d'hydrogène pour différents  $t_{couv}$

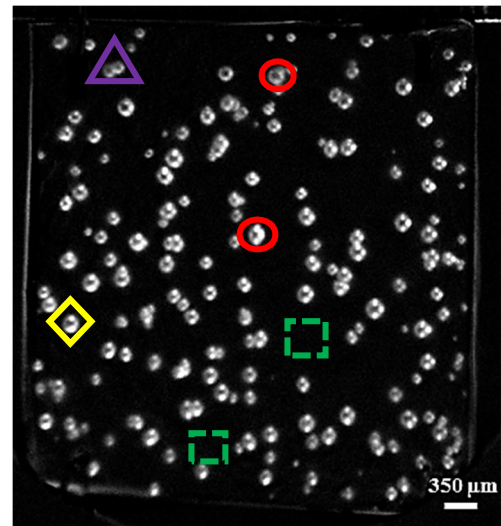
### E.2.2. Nombre et tailles des cavités

Nous tenons d'abord à préciser que pour l'ensemble des cycles testés, aucune coalescence de cavités n'a été observée. A la première décompression, les cavités apparaissent aléatoirement dans le volume de l'échantillon, aucune cavité n'étant observée proche des bords où la désorption est plus rapide. La Figure E-4 illustre l'endommagement observé pour chaque cycle, les images étant prises au moment où le nombre de cavités est maximal (cet instant est déduit à partir de la Figure E-5 représentant l'évolution du nombre de cavités en fonction du temps écoulé depuis le début de chaque décompression).

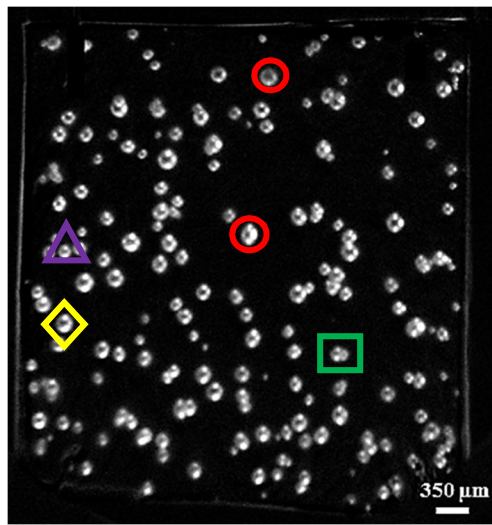
Un premier résultat visible sur ces images est la diminution du nombre de cavités au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Visiblement, cette diminution paraît plus importante lors du passage du cycle 1 au cycle 2 (Figure E-4a et Figure E-4b). Cette observation qualitative de l'endommagement au cours des cycles reste valable lorsque le temps de recouvrement des cavités diminue. La diminution du nombre de cavités est confirmée quantitativement par le nombre de cavités maximal (Figure E-5) qui, entre le premier cycle et le dernier cycle, est passé d'environ 300 à moins de 130 cavités (à peu près 50 %).



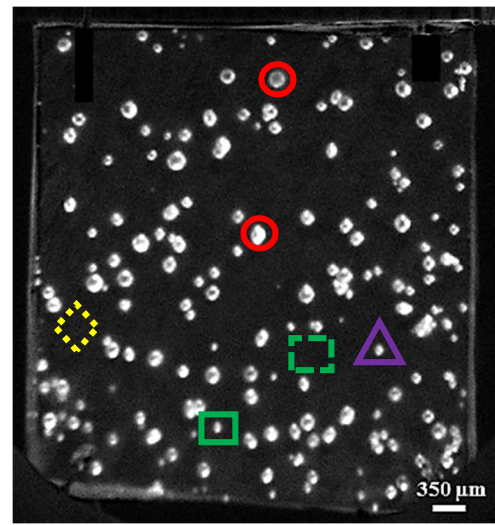
(a) Cycle 1



(b) Cycle 2



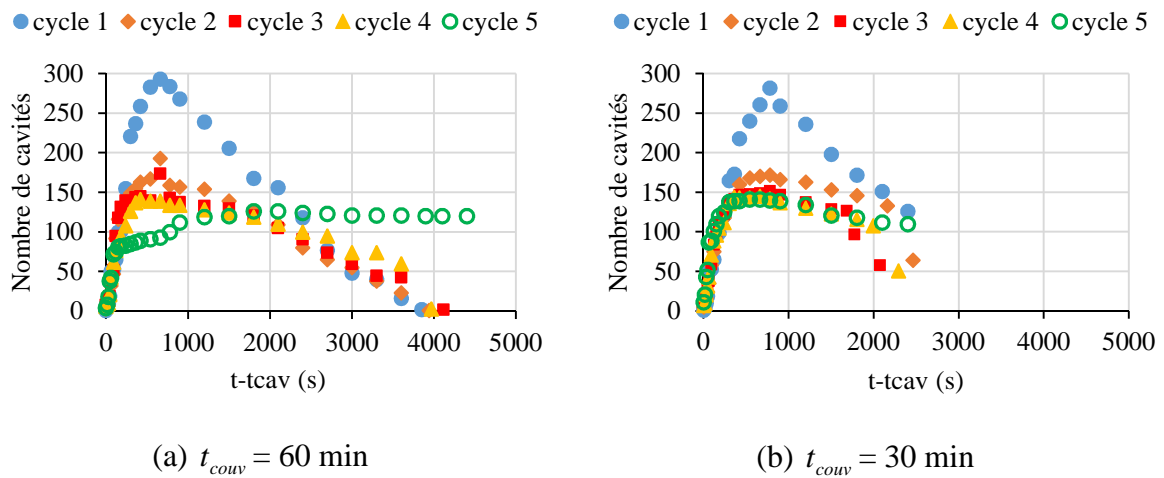
(c) Cycle 4



(d) Cycle 5

Figure E-4 : Morphologie d'endommagement d'un EPDM soumis à 5 cycles de chargement en pression de  $H_2$  ( $P_{sat} = 9$  MPa, vitesse de décompression à 2,5 MPa/min et  $t_{couv} = 60$  min); cavités récurrentes (cercle), nouvelles cavités (triangle), cavités n'apparaissant que pour certains cycles (carré et losange)

La *Figure E-5* présente l'évolution du nombre de cavités en fonction du temps pour chaque cycle de chargement en H<sub>2</sub> et pour différents temps de recouvreance des cavités. Quel que soit le cycle concerné, la densité de cavité est de 1 cavité/mm<sup>2</sup>.



*Figure E-5 : Evolution du nombre de cavités en fonction du temps pour les 5 cycles de chargement en hydrogène et pour différents  $t_{couv}$*

D'une part, le nombre maximum de cavités est atteint pour chaque cycle bien après la fin de la décompression. Mais dans la mesure où les cavités apparaissent plus vite avec le cyclage (*Figure E-2*), le nombre de cavités apparues pendant la décompression augmente avec les cycles. Ceci peut avoir un effet sur la statistique de répartition des cavités (à confirmer par les covariogrammes 2D). D'autre part, le cyclage semble ne pas affecter la vitesse de nucléation des cavités qui reste identique. Ceci pose la question à savoir ce qui se passe aux échelles inférieures, avant le seuil de détection de l'endommagement. En effet, le nombre de cavités diminue avec les cycles et pourtant la vitesse à laquelle elles apparaissent à l'échelle optiquement visible ne change pas. Cela suggère que l'effet du cyclage influence la distribution aux échelles inférieures (diminution du nombre de cavités) mais pas leur croissance.

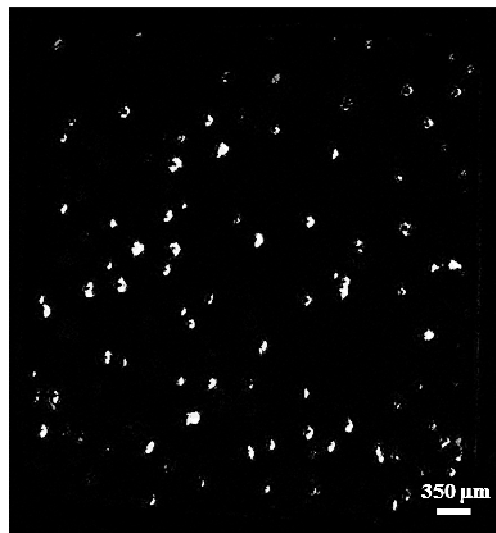
Par contre, au regard de la *Figure E-5*, la forme des courbes est commune aux cycles 1 à 4 sauf pour le dernier cycle. L'endommagement résiduel (nombre de cavités avant remise en pression de l'échantillon) augmente surtout pour le dernier cycle où le nombre total de cavités demeure presque le même durant toute la période de recouvreance ( $t_{couv}$ ). Cela suggère un endommagement constitué de grosses cavités avec une cinétique de décroissance beaucoup plus lente qu'aux cycles précédents.

La comparaison de l'évolution du nombre de cavités en fonction des cycles des *Figure E-5a* et *Figure E-5b* fait état d'un nombre de cavités indépendant de  $t_{couv}$  lorsque ce dernier a une durée plus longue que la durée de nucléation des cavités sur chaque cycle.

Au-delà du nombre global, les populations de cavités présentes à chaque cycle ne sont pas identiques et ceci quelle que soit la durée de recouvreance des cavités ( $t_{couv}$ ). Il ne s'agit pas d'un « cumul » classique de cavités. Les différents phénomènes observés sont illustrés à partir de la *Figure E-4*, le suivi des cavités étant fait avec une précision de  $\pm 1$  pixel. D'abord,

certaines cavités nucléées au 1<sup>er</sup> cycle n'apparaissent pas forcément aux cycles suivants (en carré sur la *Figure E-4*). Et dans le cas où elles réapparaissent, c'est parfois avec un décalage d'au moins un cycle. Par exemple, parmi les 2 cavités repérées au 1<sup>er</sup> cycle par un carré sur la *Figure E-4*, l'une réapparaît au 4<sup>ème</sup> cycle tandis que l'autre n'est revue qu'au dernier cycle. D'autres cavités sont présentes dans tous les cycles. Elles seront qualifiées par la suite de cavités récurrentes (en cercle sur la *Figure E-4*). Enfin, malgré le fait que le nombre global de cavités diminue avec le cyclage, de nouvelles cavités sont observées sur chaque cycle (cavités marquées en triangle sur la *Figure E-4*). Nous allons plus particulièrement nous intéresser à la population de cavités récurrentes.

Afin d'évaluer la part de cavités récurrentes, une opération booléenne AND est appliquée aux images de la *Figure E-4*, l'image du 1<sup>er</sup> cycle étant choisi comme référence. Nous rappelons que ces images sont prises au moment où le nombre de cavités est maximal. L'opération booléenne AND consiste à comparer deux ou plusieurs images et à fournir en sortie les objets ou éléments communs à ces images. De ce fait, en appliquant cette opération à nos images, nous obtenons après traitement une image avec toutes les cavités récurrentes (*Figure E-6*). Plus de détails sur cette opération AND sont donnés en *annexe E*.



*Figure E-6 : Cavités récurrentes à tous les cycles après application de l'opération AND aux images*

Au regard de la *Figure E-6*, il ne semble pas y avoir de zone privilégiée de localisation des cavités récurrentes.

La *Figure E-7a* présente sous forme d'histogrammes, le nombre total de cavités de chaque cycle comparé au nombre de cavités récurrentes pour  $t_{couv} = 60$  min. Un tableau comparatif plus détaillé sur chaque cycle est fourni en *annexe E*. Le nombre de cavités récurrentes évolue très peu d'un cycle à un autre : il demeure inférieur à 100 cavités pour un total d'environ 300 cavités nucléées au 1<sup>er</sup> cycle. Il diminue très légèrement mais augmente significativement en proportion des cavités totales. Par contre pour  $t_{couv} = 30$  min, les 2 premiers cycles écoulés, le nombre total de cavités ne varie presque plus aux cycles suivants : moins de 10 cavités en moyenne par cycle (*Figure E-5*). La *Figure E-7b* montre que ces cavités sont très vite quasi-exclusivement des cavités récurrentes. Il ressort donc qu'une fermeture prématurée

des cavités au 1<sup>er</sup> cycle n'augmente pas le nombre total de cavités aux prochains cycles mais favorise la réouverture de ces mêmes cavités.

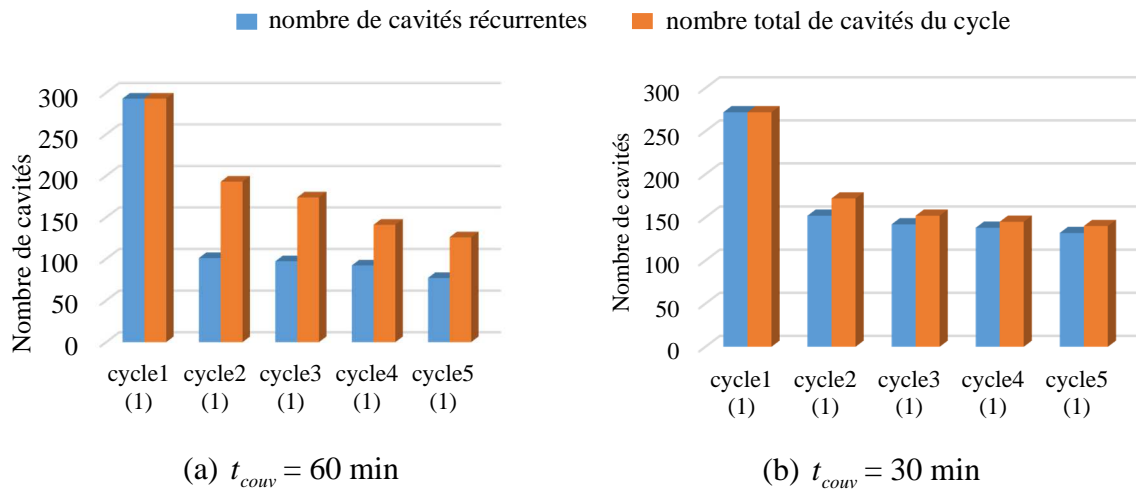


Figure E-7 : Comparaison entre le nombre total de cavités de chaque cycle et du nombre de cavités récurrentes, le signe # informe sur la nature de la comparaison

Nous nous sommes interrogés par la suite sur l'existence d'une taille critique conduisant systématiquement à la réouverture de la même cavité. Pour cela, il est intéressant ici de voir comment la taille des cavités et surtout celle des cavités récurrentes évolue en fonction des cycles. La Figure E-8 représente l'évolution de la taille moyenne des cavités en fonction du temps, pour les 5 cycles de chargement et pour différents  $t_{couv}$ . Contrairement à leur nombre, la taille des cavités augmente avec le cyclage. Cette tendance est observable visuellement sur la Figure E-4.

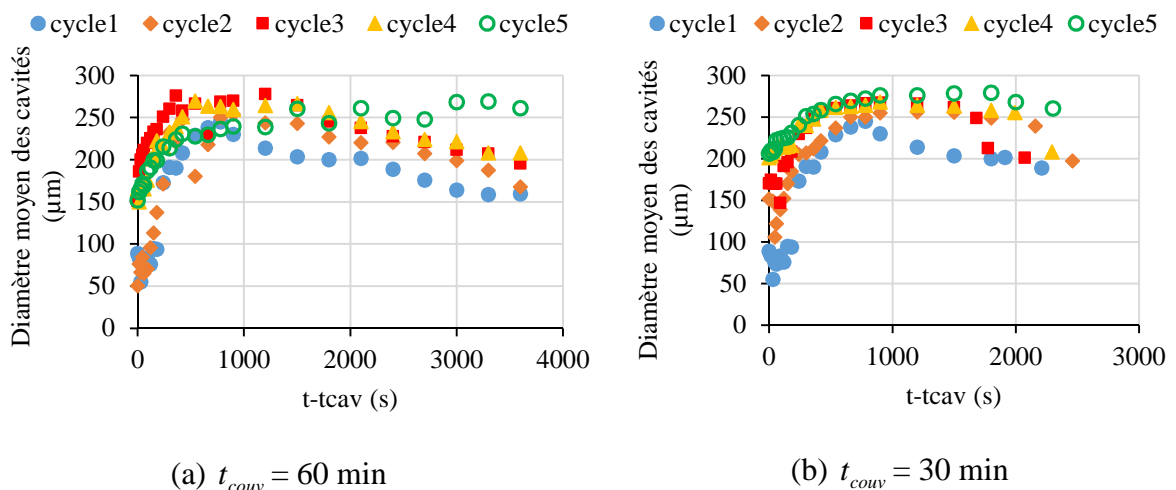


Figure E-8 : Evolution de la taille moyenne des cavités en fonction du temps pour les 5 cycles de chargement en hydrogène

Au regard de la Figure E-8, à l'échelle de la détection i.e. à  $t_{cav}$ , les cavités ont une taille initiale moyenne de 26  $\mu\text{m}$  aux cycles 1 et 2. Pour les cycles suivants, leur taille moyenne minimale à la détection est de 150  $\mu\text{m}$ . Donc, lorsque les cavités sont visibles, elles sont en

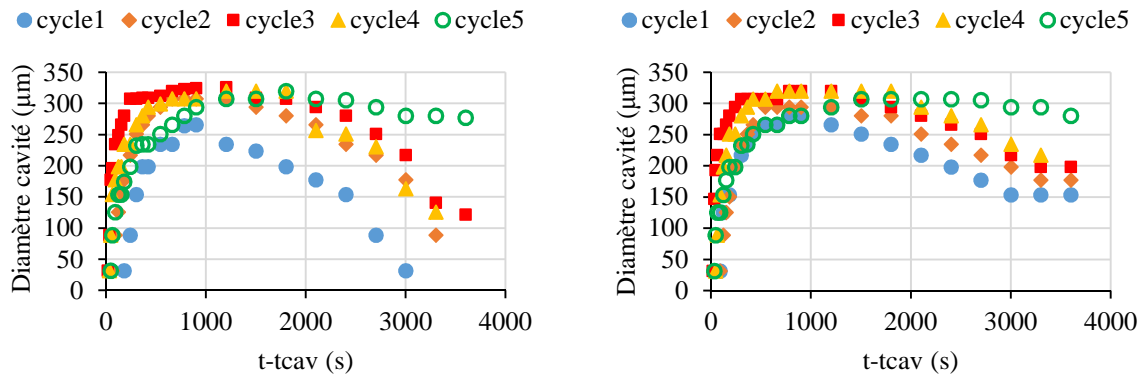
moyenne très grosses, contrairement aux premiers cycles. Ceci signifie que la croissance (en particulier avant la détection) est plus rapide au bout de quelques cycles. Par ailleurs, les cinétiques de décroissance des cavités paraissent très peu varier avec les cycles. Elles restent très lentes comparées aux cinétiques de croissance. Il apparaît que l'endommagement résiduel, après une heure de recouvrance, est constitué en majorité de cavités récurrentes dont la taille augmente avec les cycles.

Parallèlement, le suivi de la taille moyenne des cavités de chaque cycle (*Figure E-8b*) n'a montré aucun effet de la fermeture forcée des cavités sur la cinétique de croissance et sur la taille maximale moyenne. Par contre, la décroissance semble plus lente que dans le cas d'un long temps de recouvrance.

Pour mieux appréhender l'effet du cyclage sur la taille des cavités, 5 cavités récurrentes isolées ont été choisies aléatoirement dans le volume de l'échantillon et suivies durant tous les cycles (*Figure E-9*). La taille des cavités récurrentes augmente avec le cyclage dans des proportions voisines de la population totale dont elles représentent une proportion significative. De plus, les cavités ont presque la même taille. Au dernier cycle, leur taille reste pratiquement la même durant  $t_{couv}$ . Après avoir établi que la population de cavités récurrentes est homogène en taille, venons-en à la notion de taille critique pour expliquer leur persistance.

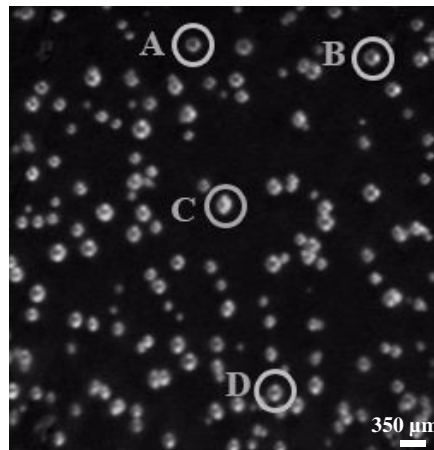
Pour répondre à cette question, nous avons sélectionné l'image au cycle 1 correspondant à l'instant où la taille des cavités est en moyenne à son maximum (*Figure E-8a*) pour  $t_{couv} = 60$  min. Connaissant la position des cavités récurrentes grâce à leur barycentre, nous avons comparé la taille de ces cavités avec celles n'ayant pas réapparu aux cycles suivants. Il ressort de cette comparaison que la majorité des cavités ayant un diamètre maximal au 1<sup>er</sup> cycle supérieur à 190  $\mu\text{m}$  apparaissent irréversiblement aux cycles suivants. Ce critère est aussi valable, par exemple, pour une cavité ayant apparue pour la première fois au second cycle. Ce résultat confirme l'hypothèse auparavant faite uniquement à partir de l'évolution de  $t_{cav}$ , sur le caractère irréversible de l'endommagement cumulé au premier cycle. D'autant plus qu'à l'exception du 1<sup>er</sup> cycle, la première cavité apparue aux cycles suivants fait partie des cavités récurrentes.

Cette opération de suivi optique des cavités récurrentes a aussi été appliquée aux images des essais de cyclage pour  $t_{couv} = 30$  min. Il apparaît que plus de la moitié des cavités atteignent la taille critique de 190  $\mu\text{m}$  au 2<sup>nd</sup> cycle lorsque leur fermeture est forcée au premier cycle de chargement en pression. Ces cavités deviennent donc récurrentes pour tous les cycles suivants et sont en majorité les seules à réapparaître.

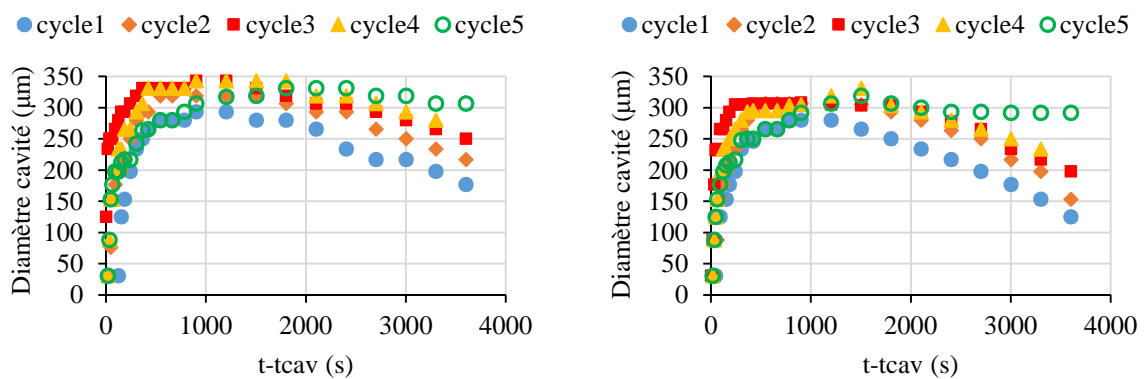


(a) Cavité A

(b) Cavité B



(c) Choix des cavités



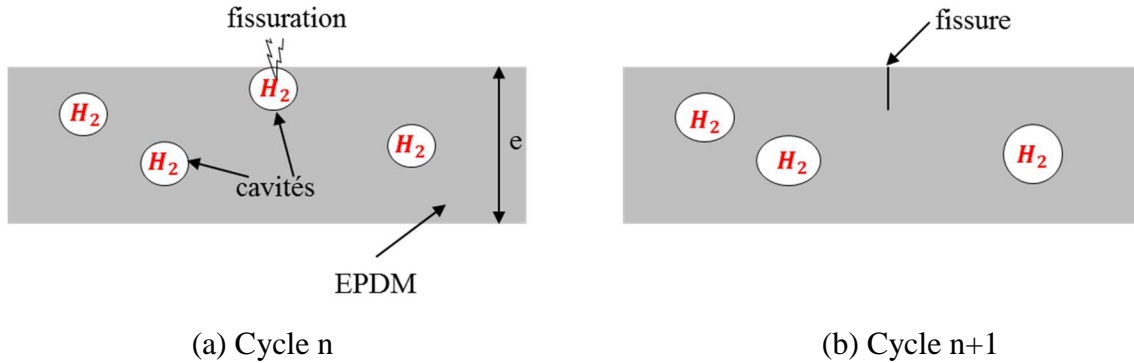
(d) Cavité C

(e) Cavité D

Figure E-9 : Evolution du diamètre de 5 cavités récurrentes isolées dans un EPDM soumis à 5 cycles de chargement en pression d'hydrogène, pour  $t_{couv} = 60 \text{ min}$

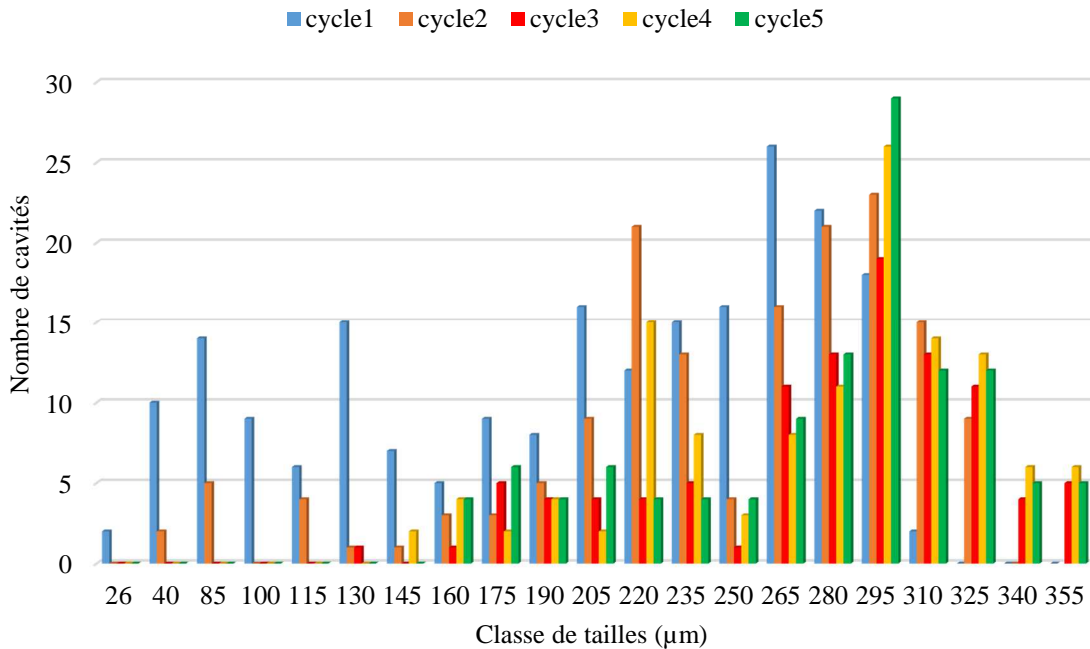


Toutefois, des exceptions ont été observées pour certaines cavités récurrentes et ceci quelle que soit la durée de recouvrance des cavités. En effet, comme spécifié en losange sur la *Figure E-4*, cette cavité par exemple est présente sur tous les cycles sauf au dernier. Vraisemblablement, la paroi de la cavité a dû se fissurer au contact avec la surface de l'échantillon. Cette transition de l'endommagement d'une cavité vers une fissure a déjà été observée dans des élastomères (*Campion, 1990; Embury, 2004; Jaravel, 2012*). Une représentation schématique est donnée à la *Figure E-10*,  $e$  étant l'épaisseur de l'échantillon.



*Figure E-10 : Représentation schématique du passage de la cavité à la fissure*

Toujours pour discuter la notion d'un critère en taille, la *Figure E-11* présente pour  $t_{couv} = 60$  min, les histogrammes de classes des cavités nucléées pour chaque cycle de chargement, au moment où leur taille moyenne est maximale.



*Figure E-11 : Histogrammes de tailles des cavités pour différents cycles de chargement en pression au moment où le diamètre des cavités est maximal, pour  $t_{couv} = 60$  min*

Ces histogrammes résument la plupart des résultats précédemment obtenus à savoir la diminution du nombre et l'augmentation de la taille des cavités avec le cyclage. La taille des cavités est inférieure à 300 µm au 1<sup>er</sup> cycle. Les plus grandes tailles de cavités sont notées à

partir du cycle 3. L'information de plus que nous pouvons en tirer est une proportion de petites cavités plus importante aux deux premiers cycles qu'aux cycles suivants. Ces petites cavités sont celles qui n'apparaissent pas dans les cycles suivants. La fermeture forcée des cavités au 1<sup>er</sup> cycle permet d'inhiber l'apparition de ces petites cavités aux cycles suivants (*Figure E-5b*) : très peu de nouvelles cavités apparaissent sur chaque cycle.

Le fait que certaines cavités ne réapparaissent pas aux cycles suivants, pose la question suivante : l'apparition de cavités dans les élastomères, peut-elle toujours être assimilée à un endommagement au sens irréversible du terme ? En effet, en admettant l'existence d'un lien étroit entre l'organisation des chaînes macromoléculaires du matériau et son endommagement par cavitation (*Campion, 1975; Haward, 1970*), un réarrangement du réseau de chaînes et/ou une rupture irréversible de chaînes macromoléculaires peuvent être à l'origine de l'apparition d'une cavité. Il est donc probable que ces cavités n'aient pas atteint la taille requise (critère à 190  $\mu\text{m}$ ) dans leur phase de croissance au point de rompre les chaînes macromoléculaires autour de leur paroi. Ceci n'exclut pas un réarrangement du réseau de chaînes conséquent à la formation des cavités, ce qui impliquerait probablement un lien avec la densité de points de réticulation.

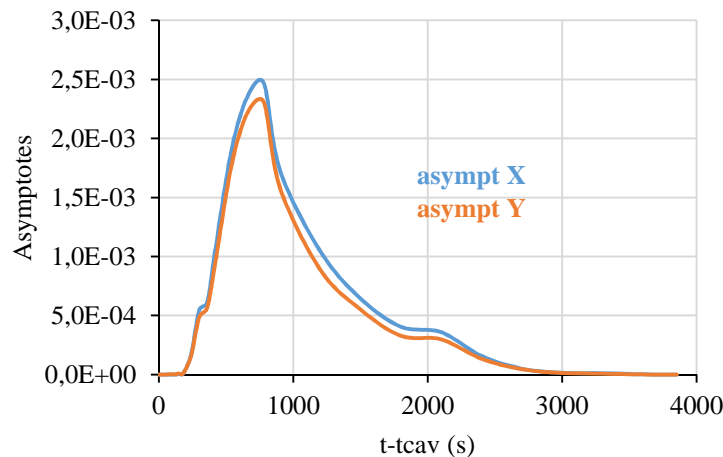
Les cavités récurrentes apparaissent comme étant des fissures internes au matériau avec comme origine la rupture des chaînes moléculaires. Et comme précédemment observé (*Figure E-8 et Figure E-9*), leur taille augmente avec le cyclage. La littérature ne fait pas état de l'influence du cyclage en pression sur l'endommagement par cavitation des élastomères soumis à une décompression de gaz, a fortiori sur l'évolution de la taille des cavités avec le cyclage. Néanmoins, des études existent sur l'influence de la fatigue des élastomères soumis à un chargement triaxial (*Chagnon, 2004; Li, 2008, 2007*). Ces travaux ont montré que toutes les cavités n'apparaissent pas durant tous les cycles de charge-décharge et que l'effet Mullins était non négligeable sur la croissance et la taille des cavités. En effet, lorsque le matériau est soumis à un chargement de traction cyclique, un adoucissement du matériau est observé. Il s'avère que le chargement appliqué initialement pour déformer l'élastomère jusqu'à un niveau donné demeure supérieur à celui nécessaire pour atteindre le même niveau de déformation aux cycles suivants (*Mullins, 1969, 1948*). Par conséquent, pour des cycles de charge-décharge constants, l'effet Mullins a pour conséquence d'ouvrir plus vite les cavités et donc, d'accroître leur taille. Dans ce sens, en considérant le chargement en pression de gaz comme étant l'opposé de la contrainte hydrostatique dans l'échantillon (*Jaravel, 2012*), ces résultats peuvent permettre d'expliquer l'ouverture rapide et l'augmentation de la taille des cavités récurrentes avec le cyclage. Cependant, cette tentative d'explication reste discutable. Dans notre étude, le chargement en pression d'hydrogène est tel que la cartographie de concentration locale en gaz autour de la cavité (surtout lorsqu'elle est encore ouverte) est susceptible de changer d'un cycle à l'autre. Il est donc difficile de justifier les résultats obtenus sur le cyclage en pression de gaz à partir de considérations uniquement basées sur un chargement purement mécanique. La viscosité du matériau peut avoir aussi un effet sur la taille des cavités. Elle a tendance à retarder l'ouverture des cavités et leur croissance. Mais son effet semble négligeable devant l'effet Mullins sauf au 1<sup>er</sup> cycle.

### E.2.3. Analyse statistique de la répartition spatiale des cavités

Les données recueillies (nombre, taille et distribution des cavités) à partir du traitement des images de chaque cycle de chargement vont faire l'objet d'une analyse statistique par le tracé de covariogramme dynamique 2D. Nous rappelons que la première image correspond à l'instant d'apparition de la première cavité et la dernière est prise juste avant la mise en pression du cycle suivant.

#### E.2.3.1. Echelle macroscopique

La *Figure E-12* présente l'évolution de la valeur des asymptotes en fonction du temps suivant les directions  $x$  et  $y$  pour le premier et le dernier cycle de chargement en pression.



*Figure E-12 : Evolution à l'échelle macroscopique de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées au 1<sup>er</sup> et au dernier cycle de chargement en hydrogène pour  $t_{couv} = 60$  min*

L'évolution des asymptotes en fonction du temps au premier cycle (*Figure E-12*) rappelle celle observée au chapitre C dans les mêmes conditions de chargement en hydrogène, sur des éprouvettes rectangulaires (*Figure C-8*). Nous retrouvons les 2 zones isotropes où les asymptotes suivant  $x$  et  $y$  se superposent et la zone centrale marquée par des valeurs d'asymptotes suivant  $x$  supérieures à celles en  $y$ . L'écart est moins important : environ 15 %, soit 8 % moins que précédemment.

La *Figure E-13* superpose aux données de la *Figure E-12* l'évolution temporelle de ces mêmes grandeurs pour les cycles suivants. De manière générale, nous observons cette tendance précédemment décrite des asymptotes suivant  $x$  et  $y$  aux cycles 2, 3 et 4 mais avec des valeurs d'asymptotes plus petites et une réduction de l'écart entre les deux asymptotes (zone anisotrope) qui est en moyenne de 4 % par cycle. Pour ces mêmes cycles, le nombre de cavité diminue d'un cycle à l'autre alors que les valeurs des asymptotes restent presque identiques. Cela signifie que pour les cycles 2, 3 et 4, l'effet de la taille des cavités sur l'évolution des asymptotes est prépondérant devant celui de leur nombre global. De la même manière que précédemment observé sur la *Figure E-5* montrant l'évolution du nombre de cavités en fonction du temps pour chaque cycle, la forme de la courbe au cycle 5 diffère de celle des cycles antérieurs. Les valeurs prises par les asymptotes se stabilisent à environ  $5 \times 10^{-4}$  durant toute la période de recouvrance, ce qui n'est pas le cas aux cycles antérieurs. Ceci montre à nouveau qu'au cours du cyclage,

l'endommagement est constitué en majorité de grosses cavités (forte proportion de cavités récurrentes) avec de faible cinétique de décroissance. Pour ce dernier cycle, l'écart maximal entre les asymptotes en x et y est inférieur à 2 %. L'endommagement tend donc vers une isotropie *macroscopique* lorsque le nombre de cycles en pression augmente.

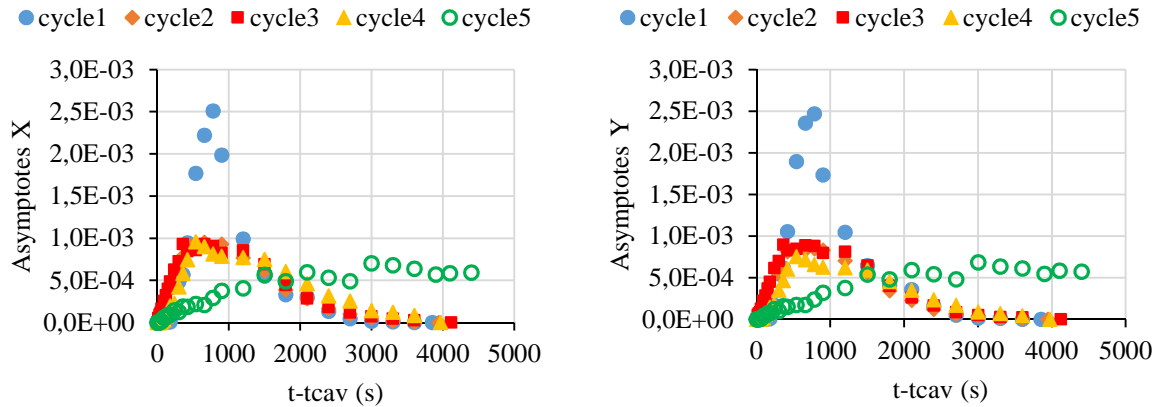


Figure E-13: Evolution à l'échelle macroscopique des asymptotes suivants x et y pour les différents cycles de chargement en hydrogène

Comparée aux essais de cyclage pour  $t_{couv} = 60 \text{ min}$ , la décroissance forcée des cavités par une remise en pression de l'échantillon ( $t_{couv} = 30 \text{ min}$ ) montre peu d'effets sur l'isotropie *macroscopique* de l'endommagement. Par contre, les deux premiers cycles écoulés, l'isotropie *macroscopiquement* de la répartition des cavités s'établit très vite avec une proportion de cavités récurrentes plus importante.

Parallèlement, afin de déterminer si le cyclage a un effet sur l'homogénéité de distribution des cavités, les valeurs des asymptotes sont comparées à la fraction surfacique au carré  $(FS)^2$  des cavités pour chaque cycle (Figure E-14).

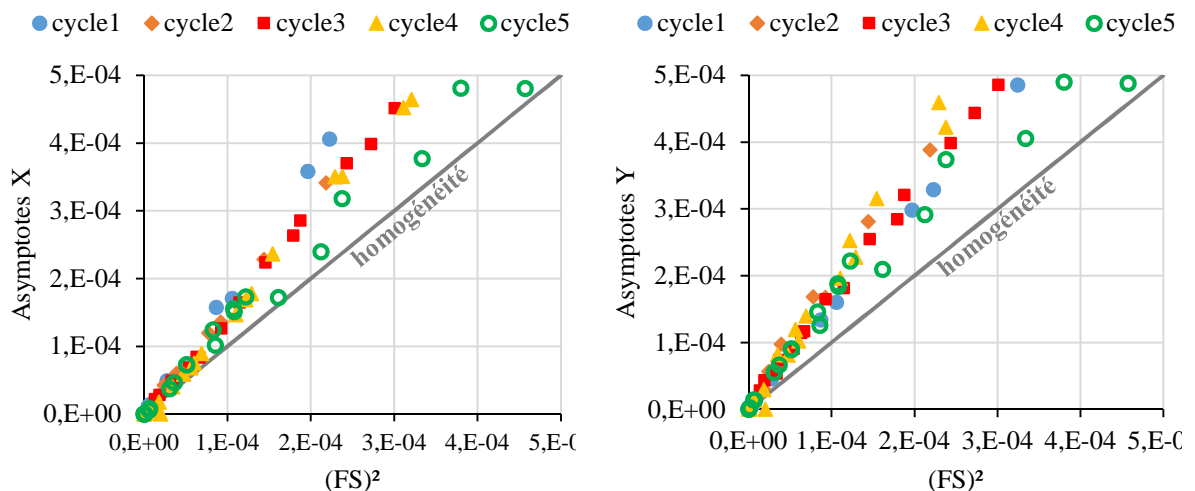


Figure E-14 : Evolution des asymptotes en fonction de  $(FS)^2$  pour chaque cycle de chargement en hydrogène, pour  $t_{couv} = 60 \text{ min}$

La droite grise correspond à la droite d'homogénéité parfaite, i.e. la droite passant par les points où les valeurs des asymptotes sont égales à  $(FS)^2$ . Pour des raisons d'échelle d'axe, liées au fait que la fraction surfacique des cavités au cycle 1 est beaucoup plus grande comparée aux autres cycles, seules les 45 premières minutes après  $t_{cav}$  de chaque cycle sont représentées.

Cette figure montre qu'à l'exception des premières phases de nucléation (environ 540 s après  $t_{cav}$ ), les valeurs de  $(FS)^2$  sont inférieures à celles des asymptotes quels que soient la direction de mesure et le cycle concerné. Par conséquent, la répartition spatiale des cavités est inhomogène. En effet, le fait que les valeurs de  $(FS)^2$  soient inférieures à celles des asymptotes implique que l'analyse statistique est faite à une échelle d'observation insuffisante pour être *macroscopiquement* représentatif. Cela signifie que la majorité des cavités restent corrélées entre elles (forte interaction) sur de longues distances et qu'il faut augmenter la taille de l'échantillon pour retrouver une répartition spatiale de cavités homogène dans tout le volume. Cependant, il faut remarquer que les valeurs des asymptotes s'approchent de celles de  $(FS)^2$  lorsque le nombre de cycles augmente. Ceci signifie que le cyclage en pression tend à homogénéiser la répartition spatiale des cavités. Ce résultat montre aussi la représentativité des cavités récurrentes par rapport à l'endommagement observé au cours des cycles puisqu'elles deviennent prédominantes de par leur taille et leur nombre sur le nombre total de cavités (*Figure E-5* et *Figure E-8*).

Ces résultats restent valables lorsque le temps de recouvrance des cavités est réduit ( $t_{couv} = 30$  min). Par contre, les valeurs des asymptotes sont plus éloignées de la droite d'homogénéité que celles pour  $t_{couv} = 60$  min. Par conséquent, la fermeture forcée des cavités par une remise en pression induit une inhomogénéité de distribution des champs de cavités à l'échelle *macroscopique*.

### E.2.3.2. Echelle locale

Les *Figure E-15* et *Figure E-16* présentent l'évolution des distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$  pour chaque cycle de chargement en pression. L'analyse de ces courbes montre :

- une augmentation des distances de corrélation en fonction du cyclage, augmentation plus importante lors du passage du cycle 1 au cycle 2 (environ 50  $\mu\text{m}$ ) ;
- des distances de corrélation suivant  $x$  sensiblement égales aux distances de corrélation suivant  $y$  quel que soit le cycle considéré.

Il ressort de cette analyse que malgré le cyclage en pression, le *VER* reste isotrope. Puisque le nombre de cavités diminue en fonction des cycles, l'augmentation des distances de corrélation apparaît de ce fait comme étant le résultat de l'augmentation de tailles des cavités et notamment de celle des cavités récurrentes. Nous rappelons que pour l'ensemble des cycles testés dans les mêmes conditions de chargement, les 1ères cavités sont apparues pendant la décompression. Dans le paragraphe sur l'évolution du nombre et de la taille de cavités, nous avons émis l'hypothèse d'un possible effet de l'augmentation du nombre de cavités apparues pendant la décompression sur la statistique de répartition des champs de cavités.

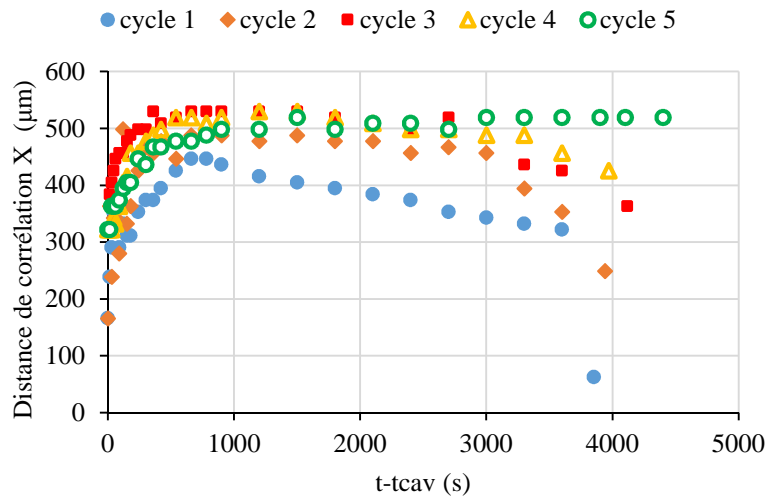


Figure E-15 : Evolution de la distance de corrélation suivant  $x$  pour différents cycles de chargement en pression d'hydrogène pour  $t_{couv} = 60$  min

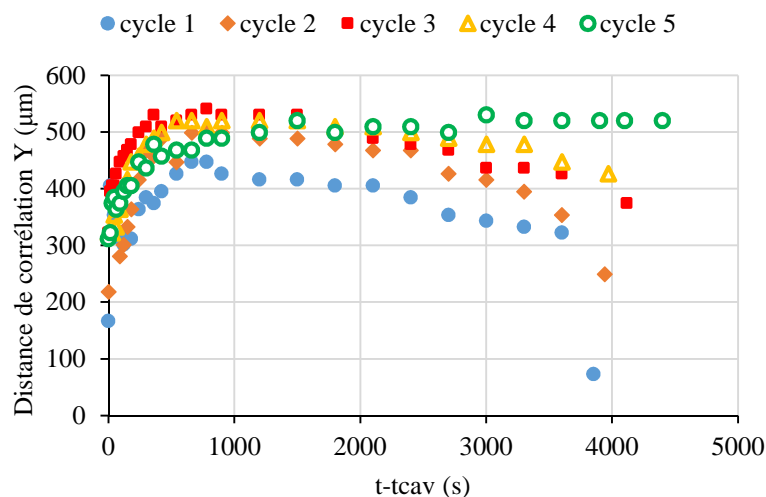


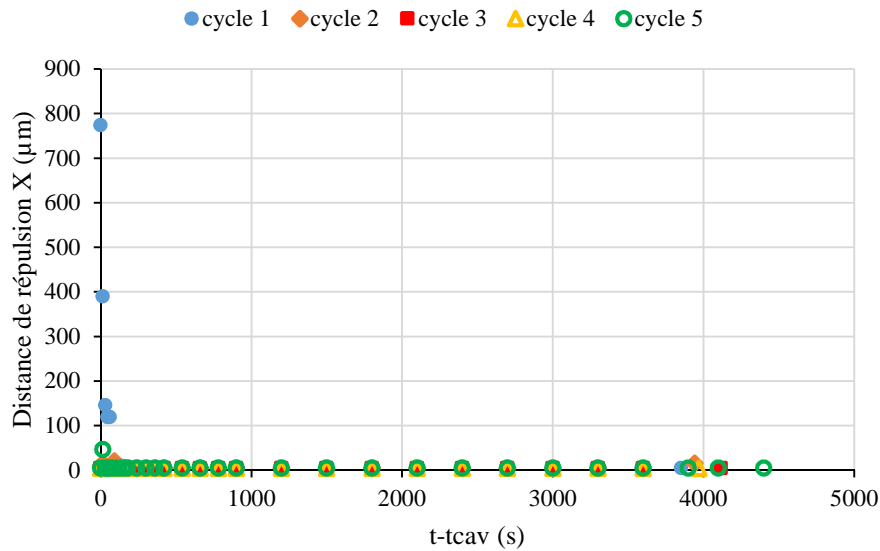
Figure E-16 : Evolution de la distance de corrélation suivant  $y$  pour différents cycles de chargement en pression d'hydrogène pour  $t_{couv} = 60$  min

D'une part, cette hypothèse se confirme sur les Figure E-15 et Figure E-16 : les distances de corrélation initiales suivant  $x$  et  $y$  passent de  $150 \mu\text{m}$  au double, soit  $300 \mu\text{m}$ , entre les cycles 1 et 5. D'autre part, au chapitre C montrant l'effet de la vitesse de décompression et de la pression de saturation, l'analyse statistique faite sur les champs de cavités nucléées a montré deux familles de tailles de  $VER$  fonction de l'instant d'apparition de l'endommagement (pendant ou après la fin de la décompression). En faisant le rapport avec les résultats obtenus avec le cyclage, il apparaît que la taille de  $VER$  obtenue pour chaque cycle ( $D_c(x) = D_c(y) \approx 500 \mu\text{m}$ ) est du même ordre de grandeur que le  $VER_I$  obtenu au chapitre C,  $VER_I$  correspondant aux conditions de chargement où les cavités sont apparues pendant la décompression. Cela confirme le lien étroit entre la taille du  $VER$  et l'instant d'apparition de l'endommagement.

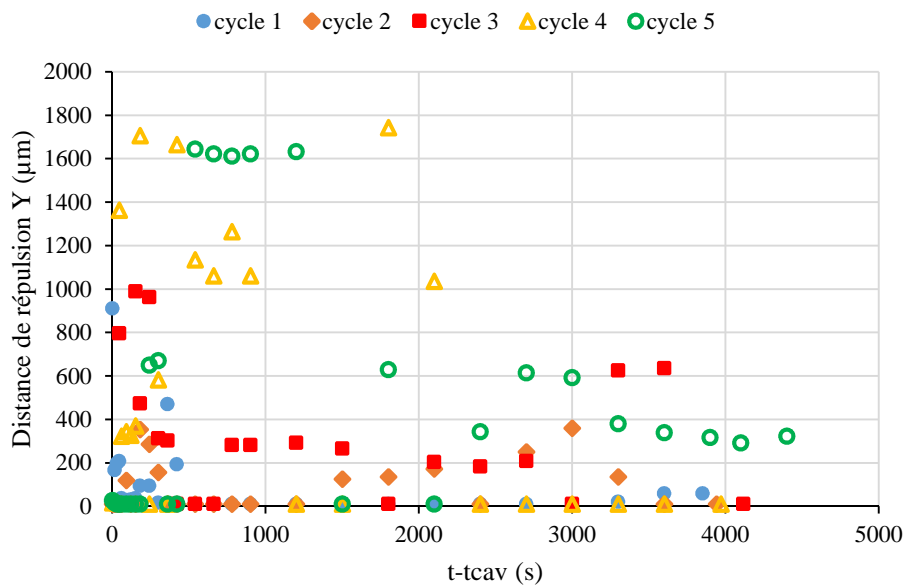
De manière générale, la fermeture forcée des cavités ( $t_{couv} = 30$  min) ne modifie pas à l'échelle locale la répartition spatiale de l'endommagement qui demeure isotrope et caractérisée

majoritairement par les cavités récurrentes. Ce résultat suggère que lorsqu'on laisse les cavités recouvrir sur de longues durées, la prochaine remise en pression réinstalle une cartographie de concentration en gaz dans le matériau telle qu'il est aussi facile de créer une cavité à un autre endroit (sauf si elle a atteint une taille critique au premier chargement).

Si nous nous intéressons aux distances moyennes entre cavités, les *Figure E-17* et *Figure E-18* présentent l'évolution des distances de répulsions suivant  $x$  et  $y$  en fonction du temps pour différents cycles de chargement en hydrogène.



*Figure E-17 : Evolution de la distance de répulsion suivant  $x$  pour différentes cycles de chargement en pression d'hydrogène*



*Figure E-18 : Evolution de la distance de répulsion suivant  $y$  pour différentes cycles de chargement en pression d'hydrogène*

La distance de répulsion en  $x$  apparaît instable durant les 200 premières secondes au premier cycle de chargement en hydrogène et varie entre 15 et 800 µm. Cette instabilité, déjà observée

au chapitre C, peut s'expliquer par l'apparition aléatoire des cavités. Toutefois, ce temps écoulé, la distance de répulsion se stabilise en moyenne à 10  $\mu\text{m}$  et ceci pour tous les cycles suivants. Cela montre que certaines cavités nucléées au 1<sup>er</sup> cycle sur la direction  $x$ , apparaissent en moyenne à la même position aux cycles suivants. Ce résultat n'est pas évident au regard des images prises de l'endommagement au cours des cycles (*Figure E-4* et *Figure E-6*). Par contre, suivant  $y$ , la distance de répulsion demeure instable quel que soit le cycle considéré. Elle varie entre 10 et 1800  $\mu\text{m}$ . En faisant le parallèle avec la distance de répulsion en  $x$ , il ressort que les nouvelles cavités apparaissent dans leur majorité suivant la direction  $y$ .

De la même manière que les distances de corrélation, la fermeture forcée des cavités par une remise en pression de l'échantillon ( $t_{cov} = 30$  min) n'a pas d'effets sur la distance moyenne entre cavités. Néanmoins, les fluctuations observées sur la distance de répulsion en  $y$  sont moins importantes (entre 10 et 900  $\mu\text{m}$ ). Ceci est probablement dû à la diminution du nombre de nouvelles cavités apparaissant sur chaque cycle lorsque  $t_{cov} = 30$  min.

## Conclusions et discussion

Cette étude a été réalisée sur une éprouvette carrée soumise à 5 cycles de chargement identique en pression d'hydrogène avec pour chaque cycle : une mise à pression à 1 MPa/min, une saturation à 9 MPa pendant 1 h, une décompression à 2,5 MPa/min jusqu'à la pression atmosphérique, avec des temps de recouvrance entre cycles variables. Elle vise à quantifier l'effet du cyclage en pression de gaz mais aussi l'effet du temps de maintien entre deux cycles consécutifs, sur la morphologie de l'endommagement et sur la statistique de répartition des champs de cavités.

Le cyclage a montré que le nombre de cavités apparues durant la première décompression ne peut pas être le seul paramètre à rendre compte du niveau d'endommagement de l'échantillon testé. Le nombre de cavités diminue avec le cyclage. Par contre, leur taille augmente et lorsque les cavités atteignent une taille critique de 190  $\mu\text{m}$  à leur 1<sup>ère</sup> apparition, elles sont susceptibles d'apparaître dans tous les cycles avec de plus grandes tailles. L'analyse statistique faite sur les champs de cavités souligne que ces cavités récurrentes sont en proportion représentatives de l'endommagement. Ce sont donc ces cavités qui, de par leur nombre et leur taille, caractérisent le niveau d'endommagement.

A l'échelle *macroscopique*, pour  $30 \text{ min} < t_{cov} < 60 \text{ min}$ , la répartition des champs de cavités nucléées tend vers une isotropie avec le cyclage. Le fait que les valeurs de (FS)<sup>2</sup> soient inférieures à celles des asymptotes quel que soit le cycle considéré révèle que les cavités restent corrélées entre elles (interactions fortes) sur de longues distances, ce qui signifie que l'échelle d'observation du phénomène est insuffisante et qu'il faut augmenter la taille de l'échantillon pour obtenir une répartition spatiale de cavités homogène. Bien que la répartition spatiale des cavités demeure de manière générale inhomogène, une durée de recouvrance des cavités longue tend à homogénéiser plus rapidement l'endommagement avec les cycles.

A l'échelle *locale*, l'analyse statistique a montré que même si les distances de corrélation suivant  $x$  et  $y$  augmentent avec le cyclage, le *VER* demeure isotrope. La fermeture forcée des cavités n'a pas d'effets sur la taille du *VER* (qui reste isotrope), ni sur la distance d'interactions



entre les cavités : les cavités récurrentes demeurent, en proportion, représentatives de l'endommagement tandis que la majorité des nouvelles cavités sur chaque cycle se présente suivant la direction  $y$ .

En outre, cette étude repose une question déjà posée au chapitre C, à savoir comment retarder, voire éviter, l'endommagement d'un élastomère soumis à un cyclage en pression d'hydrogène. Pour tenter de répondre à cette question par rapport à un essai de cyclage, nous avons privilégié deux voies: soit forcer les cavités à se refermer par une remise en pression pour éviter leur propagation, soit inhiber les conditions d'apparition des cavités en effectuant des décompressions partielles.

La fermeture forcée des cavités consécutive à une mise en pression de l'échantillon dans leur première phase de décroissance, n'a pas d'effet sur le nombre de cavités et ne modifie pas globalement leur répartition spatiale. Cependant, les cavités apparaissent plus vite. De plus, cette fermeture forcée accentue la présence des cavités récurrentes de par leur nombre et leur taille, et freine l'apparition de nouvelles cavités au cours des cycles. La fermeture forcée des cavités n'est donc pas le meilleur moyen de retarder la cavitation.

Quelques essais de cyclage effectués sous décompression partielle ont mis en évidence la possibilité de retarder et d'éviter l'endommagement de l'échantillon. Pour cela, la décompression ne doit pas se faire jusqu'à la pression atmosphérique, mais à une pression supérieure à  $P_{cav}$ . Autrement dit, la pression minimale en décompression partielle doit être choisie de sorte à être ni loin ni proche des conditions réelles de cavitation. En effet, sur 5 essais de cyclage en décompression partielle, aucune cavité n'est optiquement apparue. Les cavités apparaissent lors d'un 6<sup>ème</sup> cycle où la décompression est faite jusqu'à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, les cavités sont de petite taille comparées à des cavités ayant subi 6 cycles de décompression complète. Les décompressions partielles montrent que la concentration *locale* en gaz du matériau joue un rôle important dans le processus d'apparition de l'endommagement : plus la concentration est homogène, plus la probabilité de créer des cavités est faible. Il serait donc intéressant d'orienter l'étude vers des essais sous décompressions partielles.

## **Conclusion Générale**

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont dédiés à l'analyse de la morphologie d'endommagement d'un EPDM non chargé soumis à différentes conditions de décompression en H<sub>2</sub>. Cette analyse s'est faite à deux échelles : à l'échelle de cavités indépendantes et à l'échelle des champs de cavités.

A l'échelle de la cavité, l'endommagement apparaît de manière aléatoire et non simultanée sur une zone centrale de l'éprouvette après la fin de la décompression, au moment où l'enceinte est à la pression atmosphérique. En fonction des conditions de décompression, la nucléation peut débuter avant ou après la fin de la décompression. Le suivi de cavités isolées dans le volume de l'échantillon a montré qu'elles avaient les mêmes cinétiques de croissance/décroissance. Les cavités croissent plus vite qu'elles ne décroissent. Ces cavités isolées évoluent dans l'échantillon indépendamment les unes des autres, ce qui implique des interactions faibles. Les cavités proches des bords de l'échantillon sont plus petites et se ferment plus vite que celles localisées au centre de l'échantillon.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance/décroissance des cavités et leur possible interaction, les cinétiques expérimentales ont été corrélées à des calculs numériques par Eléments finis. Les calculs faits sur la base d'un *VER* contenant une cavité centrale ont montré qu'à la fin de la décompression, les couches à cœur sont à une concentration en gaz proche de la valeur à la saturation, alors que la concentration en gaz des couches en peau est presque nulle. Par contre, les couches à cœur ont une concentration en gaz proche de la valeur à la fin de la saturation. Ce premier résultat numérique montre que la désorption est plus rapide en surface, ce qui permet d'expliquer le fait que les cavités en proche paroi se ferment plus vite. La cartographie des contraintes locales met en exergue des maxima localisés à l'interface cavité-élastomère. Ces contraintes sont d'autant plus importantes que les cavités sont proches. En effet, les calculs faites sur un *VER* contenant 2 cavités montrent de fortes interactions lorsque les cavités sont proches (d'une distance entre parois équivalente au rayon). La présence d'une deuxième cavité en proche voisinage perturbe la cinétique de désorption de la cavité centrale. Cette dernière désorbe plus vite que si elle était seule dans le *VER* et se vide en partie dans la seconde cavité. Ces interactions sont telles que les cavités sont contraintes, en plus de la pression extérieure en gaz, par l'augmentation de volume consécutive à la diffusion de gaz dans chacune des cavités. Ceci induit une anisotropie dans la forme des cavités. Une partie des contraintes est relaxée pendant le gonflement de la matrice élastomère. L'autre partie est relâchée avec la décroissance des cavités. Les interactions entre cavités sont donc à prendre en compte dans la mise en place d'un modèle de prédiction.

A l'échelle des champs de cavités, l'influence des conditions de décompression sur la répartition spatiale des cavités est analysée : le nombre et la taille des cavités augmentent avec la pression de saturation et la vitesse de décompression. La distribution de tailles des cavités s'homogénéise aussi vers les grandes tailles. Cependant, lorsque les conditions de décompression deviennent très sévères, une seconde population de petites cavités apparaît autour des premières cavités. Cette seconde population fait que l'endommagement s'apparente à un phénomène de moussage. L'homogénéité et l'isotropie de la distribution aux échelles *macroscopique* et *locale* sont étudiées à travers les covariogrammes dynamiques des images de l'endommagement. A l'échelle macroscopique, l'isotropie de l'endommagement est fonction du temps et la distribution spatiale des champs de cavités n'est homogène que durant les premières phases de nucléation et les phases avancées de décroissance et de fermeture des cavités. L'isotropie est donc perdue dans les phases de forte nucléation où la probabilité

d'intercepter des cavités est plus importante suivant  $x$  que suivant  $y$  sur des échantillons rectangulaires. L'apparition de la seconde population de cavités a pour effet de rendre la répartition spatiale des champs de cavités totalement homogène. L'isotropie de l'endommagement qui en découle est intrinsèquement liée à l'homogénéisation de la répartition spatiale des cavités. A l'échelle *locale*, compte tenu des hétérogénéités mises en évidence expérimentalement, le *VER* est isotrope (de forme carrée) et sa taille augmente avec les conditions de décompression. Cette augmentation se fait suivant deux familles de tailles de *VER*. L'appartenance d'une condition de chargement à une des 2 familles dépend de l'instant d'apparition des cavités (pendant ou à la fin de la décompression) mais aussi du nombre de cavités nucléés et de leur taille. Ce résultat montre que les modèles à cavité unique vus dans la littérature restent probants pour de faibles conditions de décompression. Mais ils doivent être réadaptés en fonction des conditions de décompression. Avec l'apparition de la seconde population de cavités, le *VER* devient anisotrope avec une distance de corrélation plus grande suivant  $y$ . Dans ce cas, au lieu de 2 cavités, le *VER* peut contenir 2 clusters de cavités et sa taille est telle qu'il occupe presque la moitié de l'échantillon. Dans ce contexte, la notion de *VER* se perd puisque sa taille occupe presque la moitié de l'échantillon. Ceci suggère d'autres alternatives pour une modélisation macroscopique.

Il a été finalement montré que la morphologie des champs de cavités évolue au cours de cycles successifs. D'abord, le nombre de cavités nucléées durant la cavitation ne peut être le seul paramètre à regarder pour quantifier l'endommagement. Des cavités apparues au premier cycle, ne réapparaissent pas forcément aux cycles suivants. Ensuite, bien que leur taille augmente, seules les cavités ayant atteint une taille critique de  $190\ \mu\text{m}$  sont susceptibles d'apparaître dans tous les cycles. Ce critère laisse supposer un endommagement irréversible de l'échantillon. L'analyse statistique faite sur les champs de cavités souligne que les cavités récurrentes sont en proportion représentatives sur le nombre total de cavités. A l'échelle *macroscopique*, la répartition spatiale des cavités tend vers une isotropie totale lorsque le nombre de cycles augmente. Cette isotropie est marquée par la prédominance des cavités primaires sur l'ensemble des cavités. Néanmoins, les cavités restent très fortement corrélées entre elles, ce qui rend l'endommagement inhomogène dans le volume de l'échantillon. A partir de ce résultat, la définition d'un réel *VER*, à l'échelle *locale*, n'est plus envisageable. Dans ce cas, la solution est d'augmenter la taille de l'échantillon.

La fermeture forcée des cavités par une remise en pression conduit majoritairement à la réouverture des cavités récurrentes. Par ailleurs, les études montrent que la décompression partielle est une voie possible pour retarder ou inhiber l'apparition de l'endommagement.

# **Perspectives**

A la suite de ce travail, de nombreuses questions restent encore ouvertes. La première concerne l'échelle optique de détection des cavités. Dans notre étude, les cavités sont détectées lorsqu'elles atteignent une taille de 26  $\mu\text{m}$ , vraisemblablement à un stade déjà avancé dans leur croissance. A cela s'ajoute le fait que la prise d'images n'est faite que sur un plan de l'échantillon, aucune information n'est obtenue dans l'épaisseur. Il serait donc intéressant de savoir ce qui s'est passé avant notre échelle optique de détection. Une solution serait de réaliser les essais de décompression en micro-tomographie in situ, ce qui permettrait d'avoir en plus d'une vision 3D de l'endommagement, une meilleure résolution pour détecter les premiers stades d'apparition de l'endommagement.

Pour l'ensemble des essais réalisés, les échantillons testés ne sont soumis ni à un chargement de traction, ni à un chargement de compression. Il serait envisageable de superposer au chargement en gaz, un chargement de traction ou de compression aux échantillons testés. Cela aura comme conséquence de faire varier la contrainte hydrostatique au centre du matériau et permettre de mieux définir un critère de cavitation en conditions couplées diffuso-mécanique. Ces tests supplémentaires permettent dans le cadre d'une application telle qu'un joint d'étanchéité, de se rapprocher de ses conditions de service au cours duquel il est soumis en plus de la pression de gaz, à la traction et à la compression.

Les études faites sur le cyclage montrent que la décompression partielle est une condition de chargement qui permet de retarder ou d'inhiber l'apparition des cavités. Pour cela, la décompression doit être partiellement stoppée à une pression supérieure à la pression de cavitation, ce qui suppose de connaître au préalable l'instant de cavitation. Cependant, l'étude n'a été faite que sur une condition de chargement en pression (pression de saturation à 9 MPa et vitesse de décompression à 2,5 MPa) avec seulement 5 cycles. A plus long terme, les investigations devront se poursuivre en prenant en compte un nombre plus important de cycles et en faisant varier les conditions de chargement. Ceci permettra de mieux définir les conditions de chargement pour éviter la cavitation.

Le modèle 3D proposé dans ce document permet de traiter la question des interactions entre proches cavités, ce qui est complètement nouveau pour ce problème par rapport à la littérature. Cependant, est-il réaliste de considérer l'air contenu dans les cavités comme un solide ? Le modèle permet de reproduire les cinétiques expérimentales d'évolution de la cavité dans la matrice élastomère, mais dans des proportions beaucoup plus faibles que celles observées expérimentalement. De même, bien que les simulations reproduisent les courbes d'évolution de la cavité en fonction de la pression de saturation, elles ne reproduisent pas l'augmentation de la taille de la cavité avec la pression de saturation. Une explication avancée est la non prise en compte de la tension de surface et le fait qu'il n'y est pas un vrai modèle de gaz dans la cavité. Un cadre de travail pour progresser serait donc un modèle qui prendrait mieux en compte ces paramètres. D'ailleurs, l'analyse faite au chapitre C sur la morphologie et la statistique de répartition des champs de cavités, fournit des informations pour discuter et renseigner les ingrédients de modèles d'endommagement. Comment utiliser ces informations ?

D'abord, la taille du *VER* et la distance moyenne entre cavités sont directement estimées, pour chaque condition de chargement à partir des covariogrammes. Ensuite, la variable d'endommagement à introduire dans le modèle doit impérativement tenir compte de l'aspect temporel du phénomène de cavitation. La raison étant que les cavités apparaissent à des temps décalés avec chacune ses propres cinétiques de croissance et décroissance. Enfin, les

mécanismes physiques qui gouvernent l'endommagement par cavitation peuvent ou pas interagir sur le comportement du matériau. Ces mécanismes sont :

- La phase de germination des cavités qui sont, à ce stade, encore trop petites pour modifier le comportement macroscopique du matériau ;
- La croissance des cavités qui peut entraîner un adoucissement progressif de l'élastomère ;
- La phase de coalescence entre cavités qui n'est pas toujours systématique et qui peut donner lieu à des fissures macroscopiques ;
- La phase de décroissance et de fermeture des cavités.

Un choix s'impose donc par rapport aux deux catégories de modèles d'endommagement qui existent à savoir les modèles découplés (*Oyane, 1980; Rice, 1969*) et les modèles couplés au comportement du matériau (*Gurson, 1977; Rousselier, 1981*). Ces modèles sont tous construits sur la base de chargement purement mécanique mais ils peuvent être adaptés à notre étude.

L'analyse statistique des champs de cavités montre que l'isotropie de l'endommagement dépend du temps et des conditions de décompression.

La variable d'endommagement (ici la fraction surfacique ou volumique des cavités) peut être considérée comme un scalaire et la rupture du matériau est prédit lorsque la fraction le nombre et la taille des cavités atteint une valeur critique. Cette variable peut être définie dans toutes les directions de mesures, ce qui permet de rendre compte d'un endommagement anisotrope. L'apparition de la seconde population de cavités rend l'endommagement complexe. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des lois d'évolution différentes suivant les directions pour décrire avec plus de réalisme l'endommagement. Dans ce cas, l'anisotropie de l'endommagement est décrite à l'aide de variables tensorielles d'ordres 2. Il existe toutefois des modèles qui utilisent comme variables internes, soit un endommagement vectoriel (*Newman, 1998*), soit un tenseur d'ordre 4 (*Chaboche, 1982*) lorsque l'endommagement ne peut pas être décrit uniquement suivant 2 directions.

## **Liste des figures**



Figure 1 : Modèle de chaîne de production et distribution d'hydrogène.....	5
Figure 2 : Cavitation des joints d'étanchéité en contact permanent avec de l'hydrogène.....	6

## Figures A

Figure A-1: Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés mécaniques (G'Sell, 1997).....	9
Figure A-2: Evolution schématique du module de Young d'un élastomère non chargé avec la température.....	9
Figure A-3: Représentation schématique et en coupe de l'essai du « Poker Chip Test » (Gent, 1959).....	14
Figure A-4: Cavitation dans des cylindres en styrène-butadiène de 100 mm de diamètre pour différentes épaisseurs (h), cylindres soumis à une traction suivant leurs faces circulaires (Hocine, 2011).....	15
Figure A-5: Evolution du rayon intérieur d'une cavité sphérique (à gauche) et représentation schématique de cette évolution en fonction de la dépression hydrostatique appliquée (Ball, 1982).....	18
Figure A-6: (a) suivi des dimensions de 2 cavités observées sur un film adhésif et (b) visualisation de ces cavités à deux instants correspondant respectivement à $t = 0$ s avec $P^* = 3$ et à $t = 7$ s avec $P^* = 19$ (Muralidharan, 2006).....	19
Figure A-7 : Formes de cavités obtenues pour différents types de chargement triaxial satisfaisant aux conditions de cavitation (Nakamura, 2012).....	20
Figure A-8 : Evolution de la contrainte macroscopique $\sigma_{33}$ en fonction de la proportion de particules endommagées pour différentes fractions volumiques, en traction uniaxiale (Géhan, 2000).....	22
Figure A-9: Visualisation du pic de dépression hydrostatique avant augmentation rapide du volume du réseau de chaînes (Sixou, 2007).....	22
Figure A-10: Représentation schématique d'un réseau de chaînes saturé en gaz (Stewart, 1970).....	24
Figure A-11: Reconstitution de la cavitation (a) hydrogène dissout à la fin de la saturation, (b) formation de bulles de gaz par agglomérations de molécules d'hydrogène, (c) cavitation par concentrations de contraintes induites par les bulles (Yamabe, 2009).....	24
Figure A-12: Micrographie typique d'une structure microcellulaire (Colton, 1987).....	25
Figure A-13: Développement en étoile de cavités secondaires pour un échantillon soumis à $P_{sat} = 6$ MPa et $\dot{P} = 9$ MPa/min (Jaravel, 2012).....	26
Figure A-14 : Micrographie montrant l'hétérogénéité de nucléation dans un téflon saturé à 300 MPa d'Argon à 100 °C et décomprimé à 100 MPa/s (Stewart, 1970).....	26

Figure A-15: Images représentatives d'un processus de moussage réalisé sur du HDPE saturé à 138 MPa d'azote et décomprimé à 33 MPa/s (McCallum, 2008).....	27
Figure A-16: Effet de la nature du gaz sur le développement de la cavitation dans un EPDM saturé à 10 MPa et 25 °C et décomprimé à 33 MPa/min (Koga, 2012).....	28
Figure A-17 : Diagramme Pression-Température de l'hydrogène et du dioxyde de carbone....	29
Figure A- 18: Effet de la pression de saturation sur un SBR à 25 °C et décomprimé à 100 MPa/s après saturation en Argon (Stewart, 1970).....	30
Figure A-19: Modèle numérique avec prise en compte de la réponse mécanique et de la concentration de gaz pour le gonflement d'une cavité sphérique dans un milieu hyperélastique (Stewart, 1970).....	32
Figure A-20: Représentation multi-échelle du problème (a) échantillon macroscopique soumis à une concentration et une pression mécanique en gaz sur ses surfaces externes, (b) sphère creuse au centre de cet échantillon avec c) détails de notations (Jaravel, 2011).....	34
 <b>Figures B</b>	
Figure B-1 : Stratégie de prélèvement des éprouvettes en EPDM.....	38
Figure B-2 : Visualisation du dispositif Hycomat.....	39
Figure B-3: Evolution de la pression et de la température pour un cycle de saturation suivi d'une décompression de H2 à température ambiante (Jaravel, 2012).....	39
Figure B-4 : Visualisation d'une éprouvette sous décompression obtenue en utilisant l'objectif Avenir TV Zoom Lens 12,5-75 mm F18.....	41
Figure B-5 : Principe d'une soustraction d'images.....	42
Figure B-6 : Schéma général des étapes de traitement d'images.....	43
Figure B-7 : Effets de contraste et de luminosité sur les images durant la décompression.....	44
Figure B-8 : Principe d'une binarisation d'images avec (a) Image brute obtenue après l'étape de soustraction avec 6 cavités visibles et (b) Etape de binarisation avec perte de forme pour certaines cavités et fusion pour d'autres.....	44
Figure B-9 : Etape de séparation et segmentation de cavités (a) localisation des points de séparation (b) séparation et segmentation.....	45
Figure B-10 : Principe de reconstruction d'images. Approximation en cercle des cavités de l'image binarisée (à gauche) et superposition des cavités reconstruites avec l'image brute (à droite).....	46
Figure B-11 : Représentation schématique de cavités dans le volume de la matrice EPDM avec (a) vue de gauche et (b) vue de face correspondant au plan de la camera.....	47
Figure B-12 : Exemple de traitement d'images sur un champ de cavités sous Visilog 6.9 (a) Image brute ; (b) Repérage et (c) Reconstruction des cavités.....	47
Figure B-13 : définition de la surface d'observation.....	49

Figure B-14 : Exemple de covariogrammes obtenus pour un milieu hétérogène.....	50
Figure B-15 : Différentes propriétés du covariogramme.....	50
Figure B-16 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution périodique.....	52
Figure B-17 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution pseudopériodique.....	53
Figure B-18 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution aléatoire.....	54
Figure B-19 : Covariogrammes d'un milieu avec une distribution à double échelle.....	54

## Figures C

Figure C-1: Développement de la cavitation dans un EPDM soumis à 9 MPa de H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimé à 2,5 MPa/min.....	56
Figure C-2 : Evolution du nombre de cavités en fonction du temps dans un EPDM saturé à 9 MPa en H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimé à 2,5 MPa/min.....	57
Figure C-3 : Evolution du diamètre moyen des cavités en fonction du temps dans un EPDM saturé à 9 MPa en H <sub>2</sub> pendant 1h et décomprimé à 2,5 MPa/min.....	57
Figure C-4 : Evolution de 4 cavités isolées dans un EPDM soumis à 9 MPa de H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimé à 2,5 MPa/min.....	58
Figure C-5 : Histogrammes de tailles des cavités pour différents instants de l'endommagement.....	59
Figure C-6 : Evolution de la densité de cavités en fonction du temps pour 2 types d'éprouvettes en EPDM saturées en H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min.....	60
Figure C-7 : Evolution du diamètre moyen des cavités en fonction du temps pour 2 types d'éprouvettes en EPDM saturées en H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min.....	60
Figure C-8 : Evolution à l'échelle macroscopique de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées dans une éprouvette en EPDM saturée à 9 MPa de H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimée à 2,5 MPa/min.....	61
Figure C-9 : Evolution des asymptotes en fonction de $(FS)^2$ .....	62
Figure C-10 : Evolution à l'échelle locale de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées dans une éprouvette en EPDM saturée à 9 MPa de H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimée à 2,5 MPa/min.....	63
Figure C-11 : Evolution à l'échelle locale de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées pour 2 types d'éprouvettes en EPDM saturées à 9 MPa de H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min.....	63
Figure C-12 : Evolution à l'échelle locale de la distance de répulsion entre cavités dans une éprouvette en EPDM saturée à 9 MPa de H <sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimée à 2,5 MPa/min.....	64
Figure C-13 : Instant d'apparition des premières cavités détectables en fonction de la vitesse de décompression pour un EPDM saturé à 9 MPa en H <sub>2</sub> pendant 1h.....	66

Figure C-14 : Instant d'apparition des premières cavités détectables en fonction de la pression de saturation pour un EPDM saturé en H<sub>2</sub> pendant 1h et décomprimé à 2,5 MPa/min.....66

Figure C-15 : Niveau de  $\lambda$  correspondant à  $\lambda_{crit}$  pour différents niveaux de vitesses de décompression et de pression de saturation.....67

Figure C-16 : Epaisseur de couche non endommagée pour différentes vitesses de décompression pour des essais à 9 MPa de saturation en H<sub>2</sub> pendant 1 h.....68

Figure C-17 : Evolution du nombre de cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à 9 MPa de H<sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimées à différentes vitesses de décompression.....69

Figure C-18 : Evolution de la taille moyenne des cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à 9 MPa de H<sub>2</sub> pendant 1h et décomprimées à différentes vitesses de décompression.....69

Figure C-19 : Histogrammes de tailles des cavités pour différentes vitesses de décompression 11 min après apparition de la 1<sup>ère</sup> cavité.....70

Figure C-20 : Evolution de la taille moyenne des cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à différentes pressions de H<sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min.....71

Figure C-21 : Evolution de la fraction surfacique des cavités dans des éprouvettes en EPDM saturées à différentes pressions de H<sub>2</sub> pendant 1 h et décomprimées à 2,5 MPa/min.....71

Figure C-22 : Exemples d'images d'endommagement prises à 10 min après  $t_{cav}$  pour différentes pressions de saturation avec une décompression constante de 2,5 MPa/min.....72

Figure C-23 : Chronologie d'apparition de la seconde population de cavités (moussage) à partir d'une unique cavité primaire ( $P_{sat} = 15$  MPa).....72

Figure C-24 : Evolution des asymptotes suivant x pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en H<sub>2</sub> pendant 1 h.....74

Figure C-25 : Evolution des asymptotes suivant y pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en H<sub>2</sub> pendant 1 h.....74

Figure C-26 : Evolution des valeurs des asymptotes pour différentes pressions de saturation...74

Figure C-27 : Evolution des asymptotes en fonction de  $\lambda$  pour différentes pressions de saturation.....75

Figure C-28 : Evolution de la distance de corrélation suivant x pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en H<sub>2</sub> pendant 1 h.....76

Figure C-29 : Evolution de la distance de corrélation suivant y pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante à 9 MPa en H<sub>2</sub> pendant 1 h.....76

Figure C-30 : Evolution de la distance de corrélation suivant x pour différentes pressions de saturation avec une décompression constante de 2,5 MPa/min de H<sub>2</sub>.....78

Figure C-31 : Evolution de la distance de corrélation suivant y pour différentes pressions de saturation avec une décompression constante de 2,5 MPa/min de H<sub>2</sub>.....79

Figure C-32 : Evolution de la distance de répulsion suivant  $x$  pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante de 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h.....80

Figure C-33 : Evolution de la distance de répulsion suivant  $y$  pour différentes vitesses de décompression avec une saturation constante de 9 MPa de  $H_2$  pendant 1 h.....81

## Figures D

Figure D-1 : Partition (a) et maillage (b) du modèle.....87

Figure D-2 : Evolution des modules de compressibilité isostatique et de cisaillement en fonction du coefficient de Poisson de la cavité « solide ».....89

Figure D-3 : Evolution des modules d'Young et de cisaillement en fonction de la pression partielle de gaz dans la cavité « solide ».....90

Figure D-4 : Influence du coefficient de Poisson de la cavité « solide » sur l'évolution de son rayon pendant une saturation à 9 MPa d'hydrogène.....90

Figure D-5 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène dans le volume de l'élastomère (a) et dans la cavité (b) pour une saturation d'1h à 9 MPa.....92

Figure D-6 : Evolution du rayon et de la contrainte hydrostatique de la cavité au cours de la saturation.....93

Figure D-7 : Cartographie des contraintes locales autour de la cavité à la fin de la saturation à 9 MPa.....94

Figure D-8 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène dans le volume de l'élastomère à la fin de la décompression (a) et dans la cavité durant la décompression (b), pour différentes vitesses de décompression.....95

Figure D-9 : Evolution du rayon de la cavité en fonction du temps pour différentes vitesses de décompression.....96

Figure D-10 : Evolution de la contrainte hydrostatique en fonction du temps pour différentes vitesses de décompression.....97

Figure D-11 : Cartographies des contraintes à la fin de la saturation et de la décompression suivant plusieurs vitesses de décompression .....98

Figure D-12 : Evolution de la pression partielle de gaz dans la cavité sous différentes pressions de saturation.....99

Figure D-13 : Evolution du rayon de la cavité durant la saturation pour différentes pressions de saturation.....99

Figure D-14 : Evolution de la contrainte hydrostatique dans la cavité après la décompression pour différentes pression de saturation.....100

Figure D-15 : Evolution du rayon de la cavité à partir de la décompression pour différentes pressions de saturation.....101

Figure D-16 : Zoom sur les deux cavités du calcul Eléments Finis en condition diffusomécanique .....101

Figure D-17 : Choix des nœuds de calcul autours des cavités.....102

Figure D-18 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène reliant sur un chemin reliant les nœuds 0 à 6 pendant la mise en pression, la saturation et la décompression .....103

Figure D-19 : Evolution de la pression partielle de gaz dans les 2 cavités après le début de la décompression .....103

Figure D-20 : Evolution de la contrainte hydrostatique au ligament séparant les 2 cavités.....104

Figure D-21 : Déplacements de la cavité R1 en fonction du temps pour un modèle à cavité unique et un modèle à 3 cavités.....105

Figure D-22 Déplacement de la cavité R2 en fonction du temps.....105

Figure D-23 : Cartographie des contraintes locales à la fin de la saturation à 9 MPa d'hydrogène.....106

Figure D-24 : Cartographie des contraintes locales à la fin de la décompression à 9 MPa d'hydrogène.....107

## Figures E

Figure E-1: Chargement en pression d'hydrogène pour chaque cycle.....109

Figure E-2 : Instant d'apparition des premières cavités détectables en fonction du nombre de cycles en pression H<sub>2</sub> pour différents  $t_{cov}$  .....111

Figure E-3 : Niveau de  $\sigma_{max}$  correspondant à  $\sigma_{crit}$  pour 5 cycles consécutifs de chargement en pression d'hydrogène pour différents  $t_{cov}$  .....112

Figure E-4 : Morphologie d'endommagement d'un EPDM soumis à 5 cycles de chargement en pression de H<sub>2</sub> ( $P_{sat} = 9$  MPa, vitesse de décompression à 2,5 MPa/min et  $t_{cov} = 60$  min); cavités récurrentes (cercle), nouvelles cavités (triangle), cavités n'apparaissant que pour certains cycles (carré et losange).....113

Figure E-5 : Evolution du nombre de cavités en fonction du temps pour les 5 cycles de chargement en hydrogène et pour différents  $t_{cov}$  .....114

Figure E-6 : Cavités récurrentes à tous les cycles après application de l'opération AND aux images .....115

Figure E-7 : Comparaison entre le nombre total de cavités de chaque cycle et du nombre de cavités récurrentes, le signe # informe sur la nature de la comparaison.....116

Figure E-8 : Evolution de la taille moyenne des cavités en fonction du temps pour les 5 cycles de chargement en hydrogène.....116

Figure E-9 : Evolution du diamètre de 5 cavités récurrentes isolées dans un EPDM soumis à 5 cycles de chargement en pression d'hydrogène, pour  $t_{couv} = 60$  min.....118

Figure E-10 : Représentation schématique du passage de la cavité à la fissure.....119

Figure E-11 : Histogrammes de tailles des cavités pour différents cycles de chargement en pression au moment où le diamètre des cavités est maximal, pour  $t_{couv} = 60$  min.....119

Figure E-12 : Evolution à l'échelle macroscopique de l'isotropie de distribution des champs de cavités nucléées au 1er et au dernier cycle de chargement en hydrogène pour  $t_{couv} = 60$  min...121

Figure E-13 : Evolution à l'échelle macroscopique des asymptotes suivants x et y pour les différents cycles de chargement en hydrogène.....122

Figure E-14 : Evolution des asymptotes en fonction de  $\theta$  pour chaque cycle de chargement en hydrogène, pour  $t_{couv} = 60$  min.....122

Figure E-15 : Evolution de la distance de corrélation suivant x pour différentes cycles de chargement en pression d'hydrogène pour  $t_{couv} = 60$  min.....124

Figure E-16 : Evolution de la distance de corrélation suivant y pour différentes cycles de chargement en pression d'hydrogène pour  $t_{couv} = 60$  min.....124

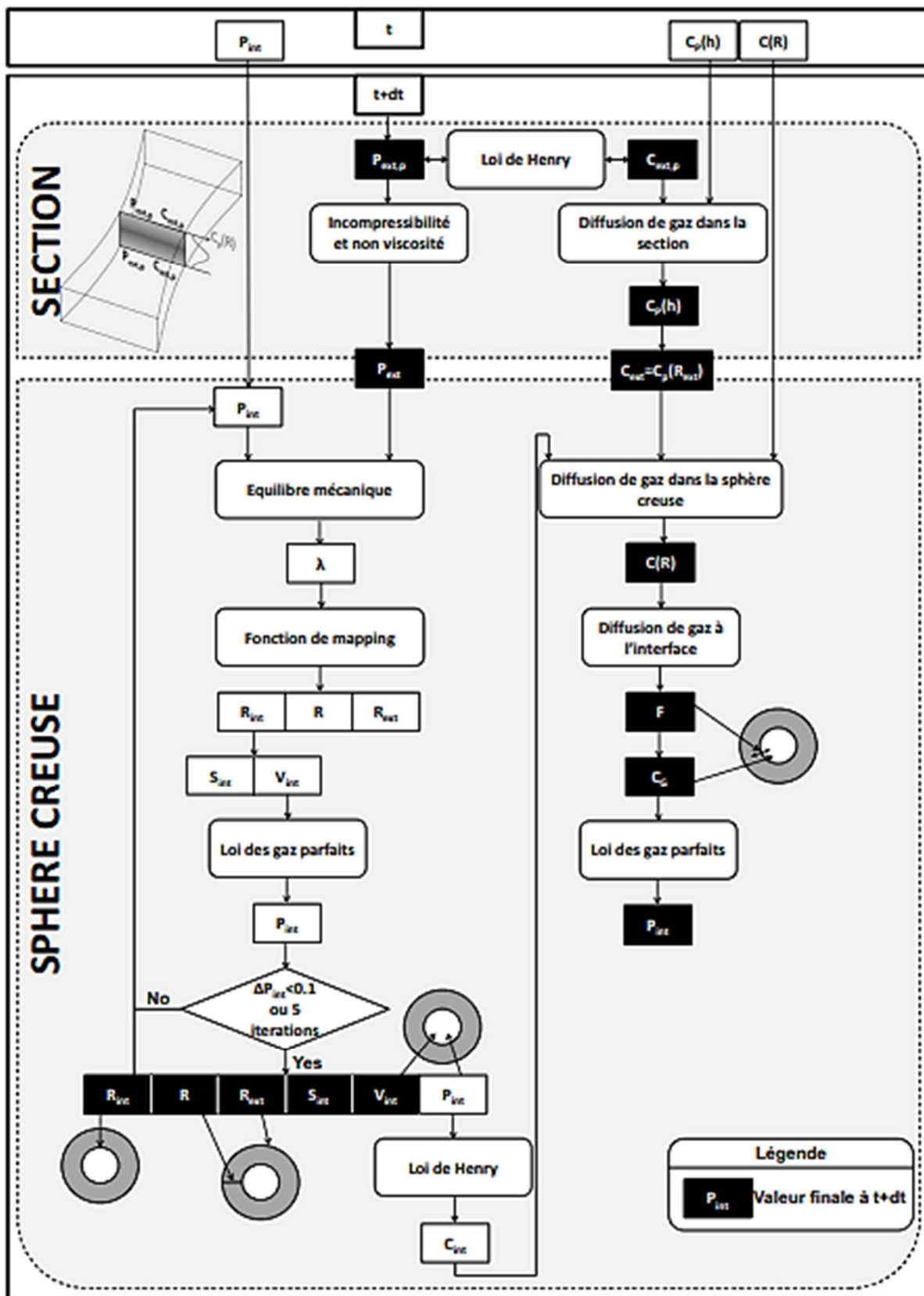
Figure E-17 : Evolution de la distance de répulsion suivant x pour différentes cycles de chargement en pression d'hydrogène.....125

Figure E-18 : Evolution de la distance de répulsion suivant y pour différentes cycles de chargement en pression d'hydrogène.....125

# **Annexes**



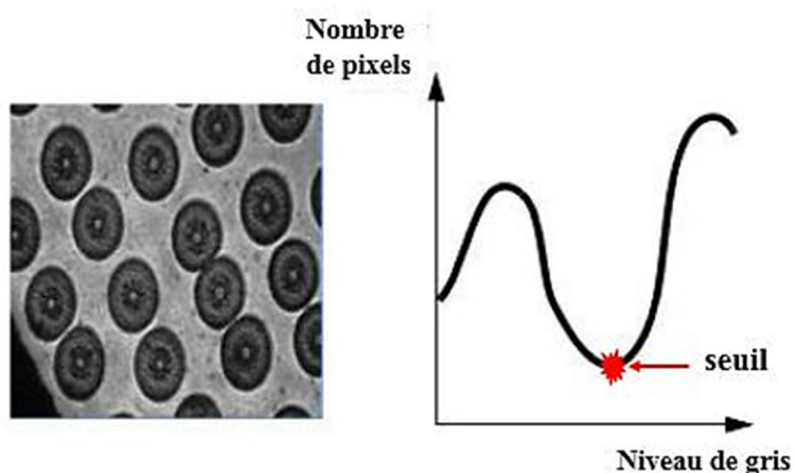
Annexe A: Schéma global de l'algorithme de résolution



## Annexe B : Choix et limites du traitement d'image

### ➤ Choix du seuil de binarisation

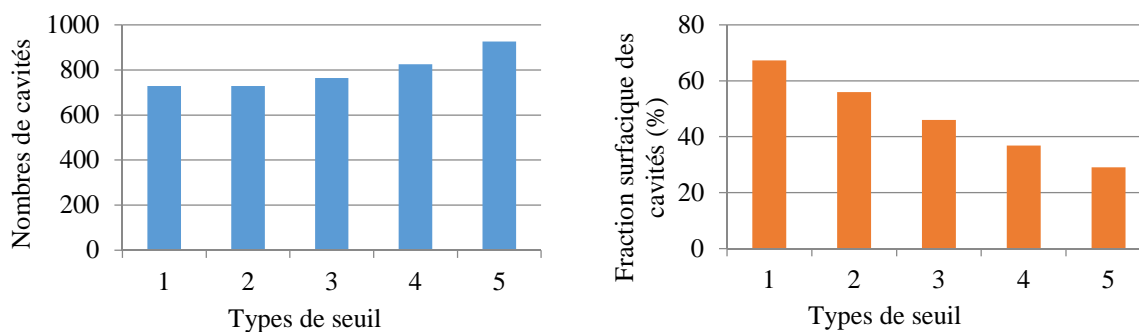
Pour un meilleur choix du seuil à affecter à l'opération de binarisation, il est important de tracer au préalable l'histogramme en niveau de gris de l'image étudiée. La *Figure B-1* présente un exemple de microstructure comparable à une matrice avec des inclusions ou porosités. Le tracé de l'histogramme en niveau de gris de l'image montre deux modes : le premier correspondant aux inclusions de couleur noire et le second à l'arrière-plan qui est gris.



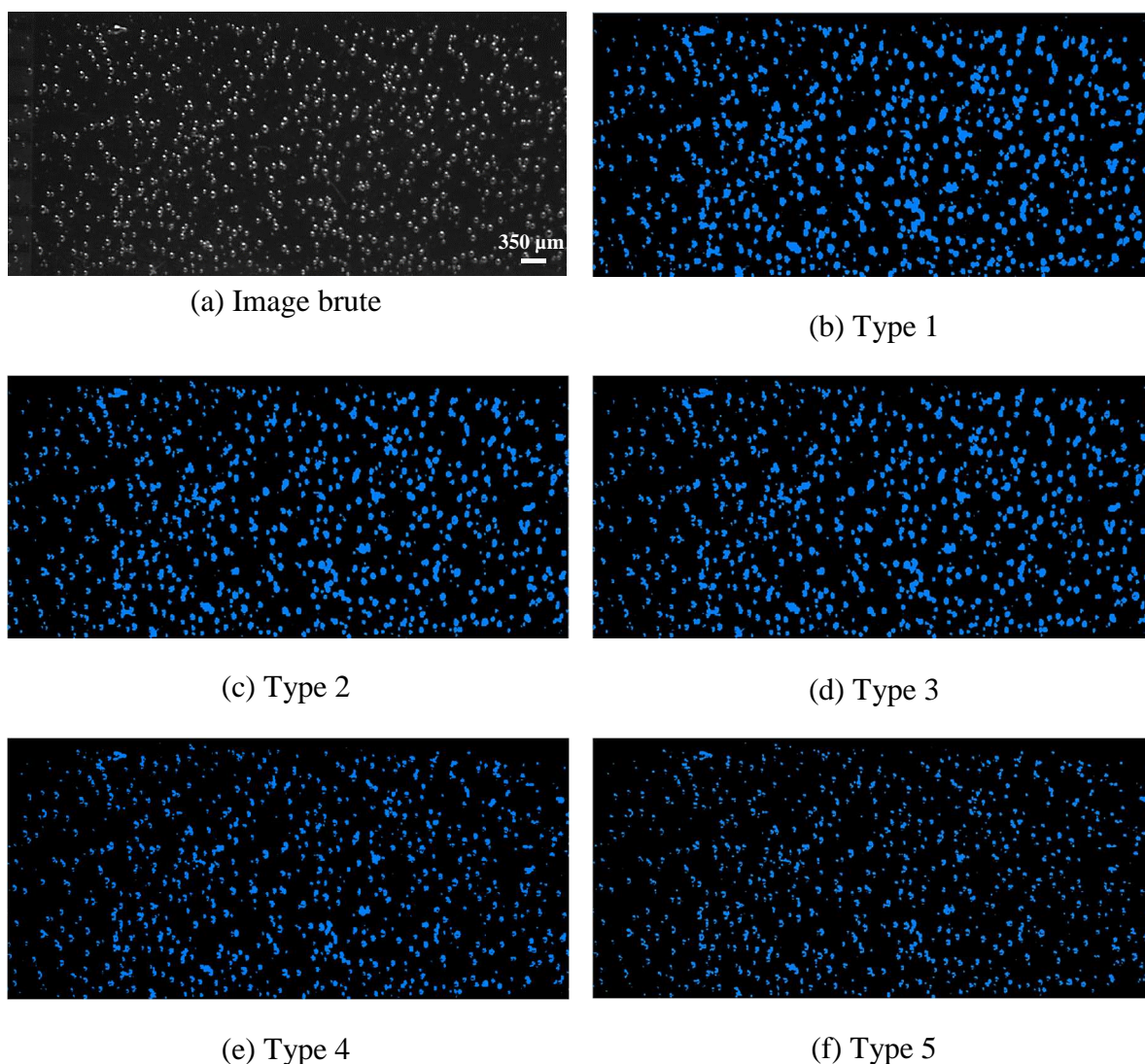
*Figure B-1 : Histogramme bimodal d'un milieu hétérogène*

Le point en rouge sur la courbe de l'histogramme permet de définir la valeur du seuil pour une opération de binarisation.

Afin de vérifier la sensibilité de la binarisation par rapport à ce seuil, nous avons choisi comme exemple une image comportant beaucoup de cavités (cas le plus défavorable pour une binarisation). L'histogramme de cette image (*Figure B-18a*) donne une valeur seuil de binarisation de 55 (type 3 sur les *Figure B-2* et *Figure B-3d*). Nous avons choisi par la suite 4 autres types de seuil : type (1) à 45, type (2) à 50, type (4) à 60 et type (5) à 65. Le but étant de les comparer avec le seuil optimal. Les *Figure B-2* et *Figure B-3* montrent la sensibilité de ces différents seuils de binarisation sur le post-traitement de l'image.



*Figure B-2 : Sensibilité du type de seuil sur le post-traitement des résultats*



*Figure B-3 : Sensibilités du seuillage sur le résultat de de la binarisation*

En prenant comme référence le seuillage optimal de type 3, l'analyse des résultats montre une variation de 7 % sur le nombre de cavités pour un seuil inférieur à 55 et une variation de plus de 20 % lorsque le seuil dépasse 55 ; une diminution de la fraction surfacique des cavités est aussi notée lorsque le seuil de binarisation augmente. Ce qui justifie qu'il soit recommandé de prendre la valeur optimal de seuillage déterminé par le tracé de l'histogramme de l'image. En effet, un seuil trop faible (cas des types 1 et 2) a tendance à diminuer le nombre de cavités en les fusionnant et de ce fait, à augmenter leur fraction surfacique comme le montrent les *Figure B-3b* et *Figure B-3c*. Parallèlement, un seuil trop élevé augmente le nombre de cavités en séparant par exemple une cavité initiale en 2 cavités ; ce qui diminue par conséquent la fraction surfacique (*Figure B-3e* et *Figure B-3f*).

Compte tenu de cela, notre choix s'est porté vers le seuil à 55 donné par l'histogramme.

### ➤ Erreur hors-plan sur la mesure des cavités

Afin de quantifier l'erreur maximale hors-plan commise sur la mesure des cavités sur une image 2D, nous nous sommes placés dans le cas le plus défavorable i.e. le cas où deux cavités sont situées de part et d'autres dans l'épaisseur de l'échantillon (*Figure B-4*).

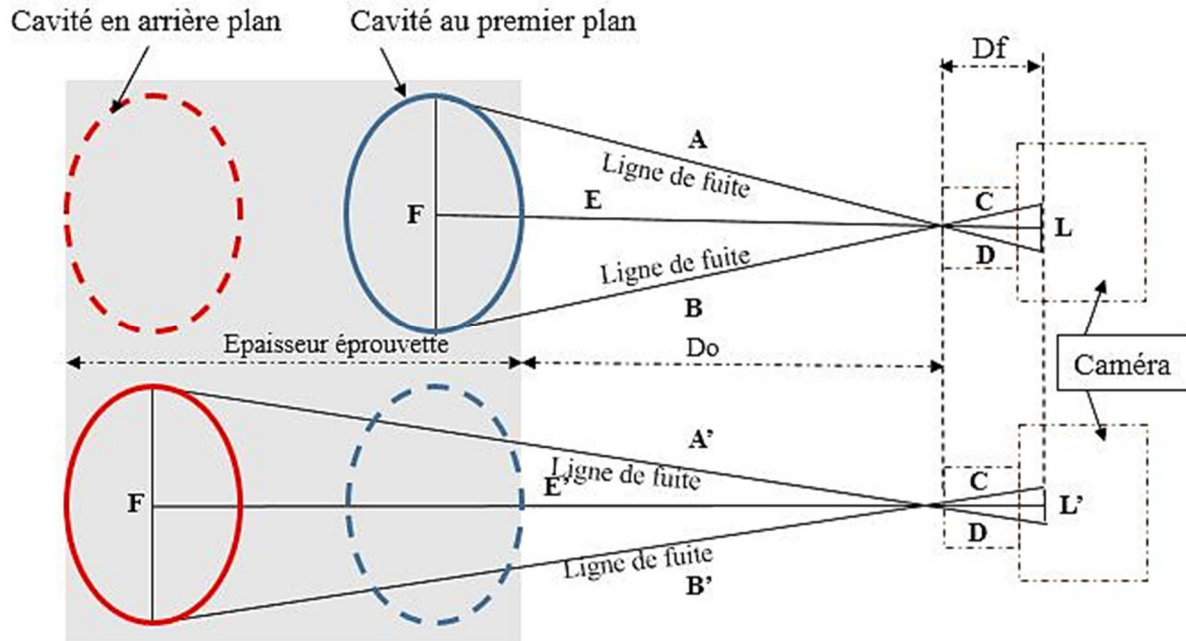


Figure B-4 : Vue schématique de deux cavités dans l'épaisseur de l'échantillon

Le but recherché est de calculer la taille des 2 cavités projetées sur l'image de la caméra en  $L$  et  $L'$ . Ce calcul nous conduit aux équations suivantes :

$$C^2 = D^2 = \left(\frac{L}{2}\right)^2 + Df^2 \quad (\text{B.7})$$

$$A^2 = B^2 = \left(\frac{F}{2}\right)^2 + E^2 \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{L}{F} = \frac{D}{A} = \frac{C}{B} \quad (\text{B.9})$$

La résolution de ces équations permet d'obtenir les deux solutions suivantes :

$$L = \frac{Df \times F}{E} \quad \text{de même} \quad L' = \frac{Df \times F}{E'} \quad (\text{B.10})$$

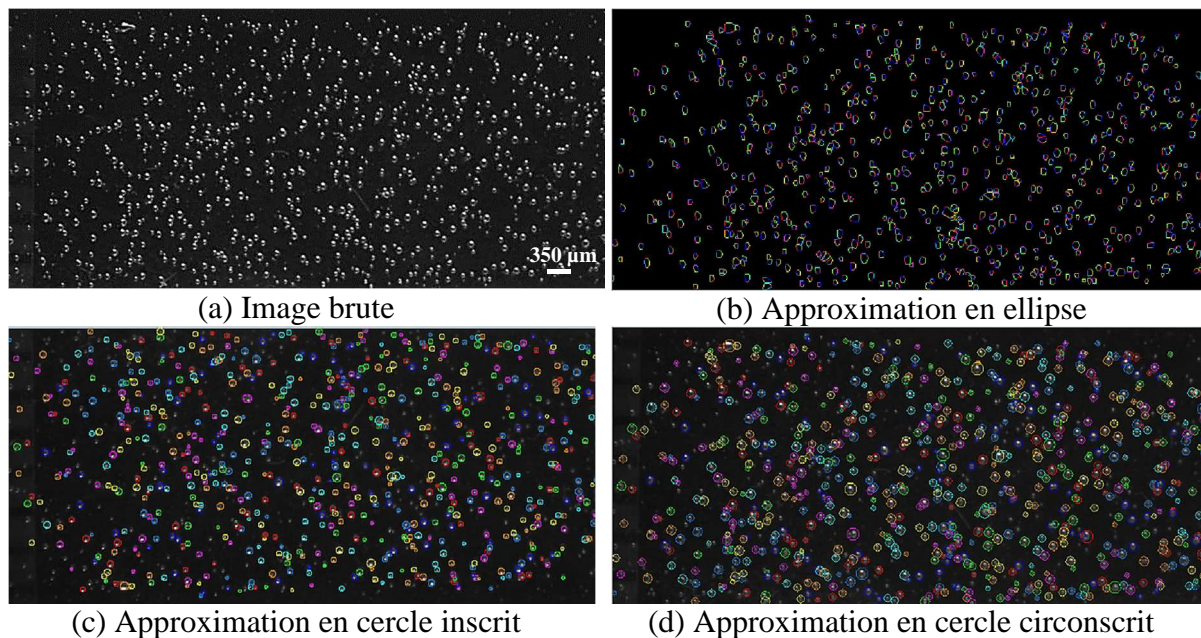
Ainsi, pour une cavité à l'avant du plan en  $L$  de  $250 \mu\text{m}$ , une distance  $D_0$  entre l'objectif de la camera et la surface de l'échantillon contenu dans l'enceinte sous pression égale à  $50 \text{ mm}$  (la moitié de la hauteur de l'enceinte) et une distance focale  $Df$  comprise entre  $150$  et  $450 \text{ mm}$ , l'erreur maximale hors-plan commise sur la mesure de la taille des cavités est de  $2 \%$ . Cela



signifie que pour une cavité en avant du plan de la camera ayant un diamètre de 250  $\mu\text{m}$  (cavité prise comme référence), la cavité en arrière-plan a une taille de 245  $\mu\text{m}$ .

➤ **Choix du type d'approximation de la forme des cavités**

L'approximation de la forme réelle des cavités peut se faire de différentes manières comme représentées sur la *Figure B-5*.



*Figure B-5 : Les différents types d'approximation de formes de cavités*

L'approximation en ellipse n'a pas été utilisée vu que les essais de décompression n'ont pas été combinés avec un chargement mécanique, ce qui a comme effet de déformer les cavités en ellipse. Nous présupposons, lors du traitement d'images, que les cavités gardent une forme sphérique à partir de leur apparition jusqu'à leur fermeture. Comme tenu de ce fait, leur forme sur les images 2D a été approximée au cercle inscrit dans leurs contours : cette approximation s'approche plus de la forme et de la taille réelle des cavités. En effet, comme illustré sur la *Figure B-6*, le fait d'approximer la cavité au cercle circonscrit (en vert) à son contour (après binarisation en bleu) surestime la taille réelle de la cavité. Cette surestimation est visible en faisant la comparaison entre les valeurs de fraction surfacique et de taille de cavités obtenues pour chaque type d'approximation et celles données par les contours de cavités obtenues après binarisation et segmentation. La *Figure B-7* illustre cette comparaison avec les désignations suivantes en abscisses : (1) pour une approximation au cercle circonscrit, (2) pour une approximation au cercle inscrit et (3) pour un contour de cavité obtenue après les opérations de binarisation et de segmentation.

L'approximation au cercle inscrit (en violet) donne le meilleur résultat. D'où notre choix porté à ce type d'approximation.

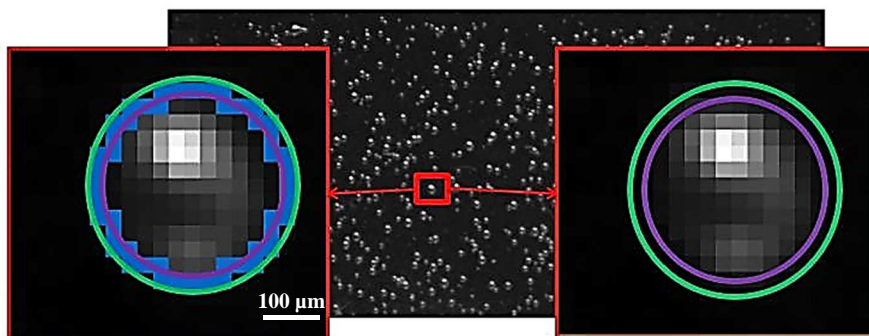


Figure B-6 : Comparaison entre une approximation au cercle inscrit (en violet) et une approximation au cercle circonscrit (en vert) d'une cavité après binarisation (en bleu)

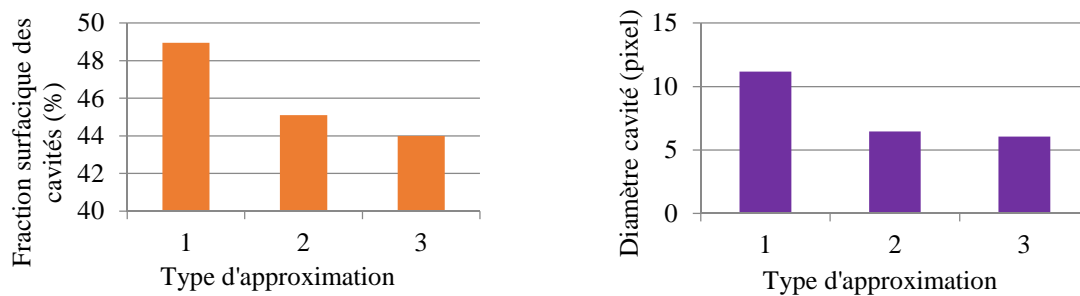


Figure B-7 : Sensibilité du type d'approximation de la forme des cavités

## Annexe E: Méthodologie de suivi des cavités récurrentes sur chaque cycle

### ➤ Description de l'opération AND

Afin d'évaluer la part de cavités récurrentes sur tous les cycles, une opération booléenne AND est appliquée aux images de la *Figure E-4*, l'image du 1er cycle étant choisi comme référence. Cette opération consiste à comparer deux ou plusieurs images et à fournir en sortie les objets ou éléments communs à ces images. De ce fait, en appliquant cette opération à nos images, nous obtenons après traitement une image avec toutes les cavités récurrentes. Toutes les images traitées ci-dessous ont été prises au moment où le nombre de cavités est maximal. Les paramètres de chargement en gaz restent constants et identiques pour tous les 5 cycles de chargement à savoir une vitesse de pressurisation de 1 MPa/min, une saturation à 9 MPa pendant 1 h, une vitesse de décompression de 2,5 MPa/min suivie d'un temps de recouvrance de 60 min.

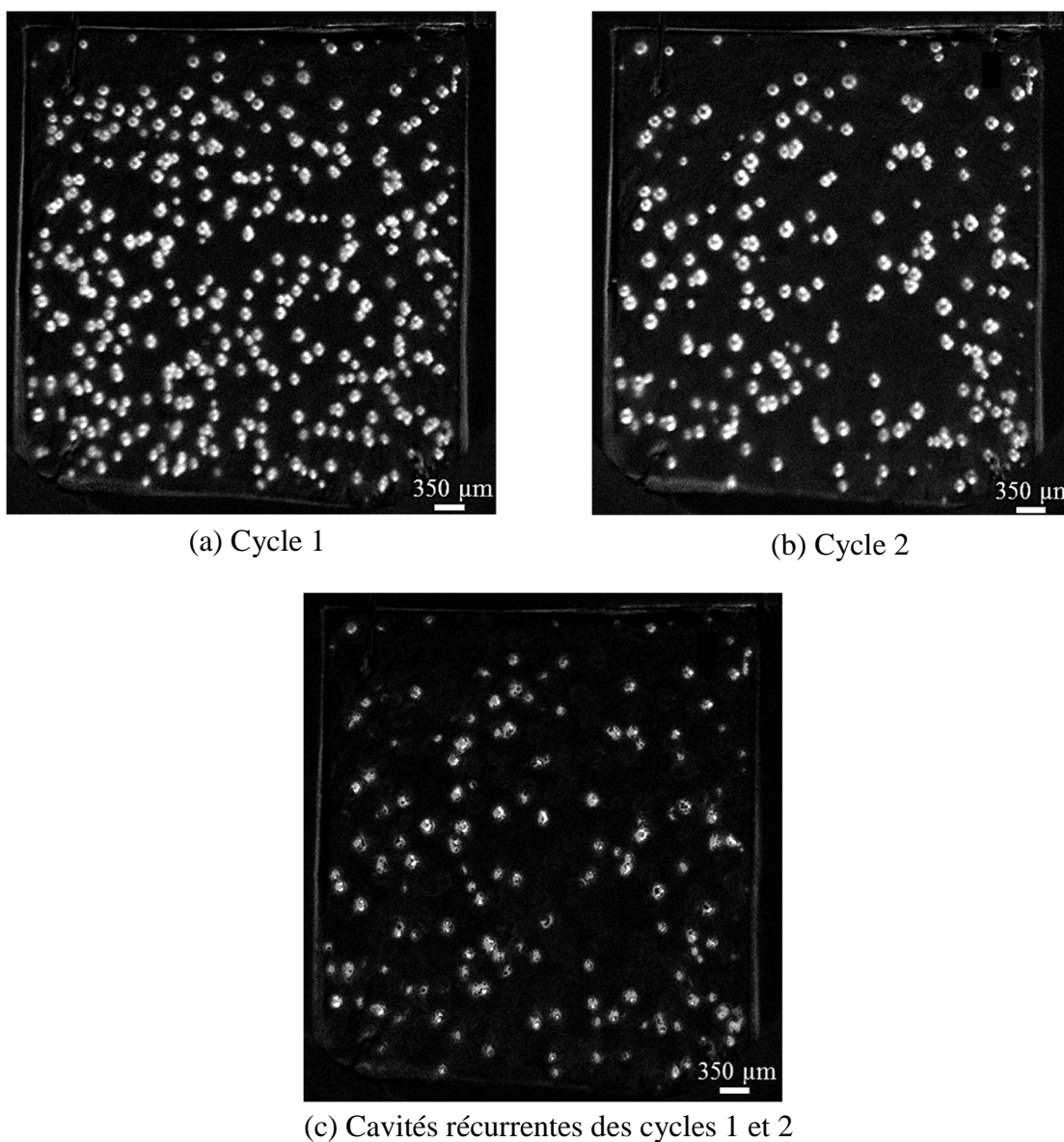


Figure E-19 : Opération AND sur les cycles 1 et 2

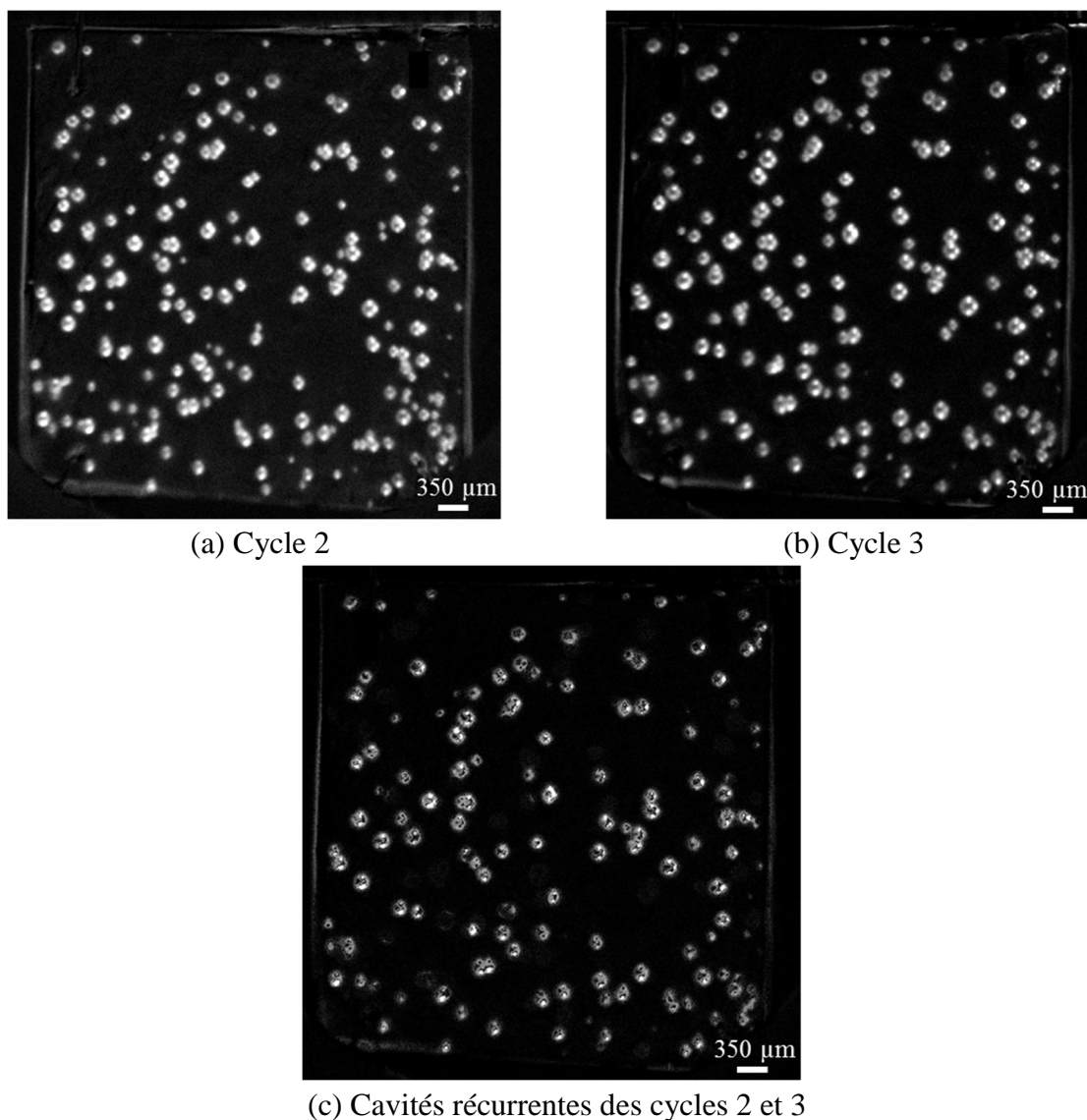


Figure E-20 : Opération AND sur les cycles 2 et 3

Cette opération est effectuée autant de fois que possible jusqu'à obtention de la dernière image comportant toutes les cavités récurrentes présentes sur tous les cycles de pression en hydrogène.

#### ➤ Cavités récurrentes entre cycles

Est considérée comme cavité récurrente, toute cavité présente sur au moins 2 cycles consécutifs. Les paramètres de chargement en gaz restent constants et identiques pour tous les 5 cycles de chargement à savoir une vitesse de pressurisation de 1 MPa/min, une saturation à 9 MPa pendant 1 h, une vitesse de décompression de 2,5 MPa/min suivie d'un temps de recouvrance qui varie entre 30 et 60 min.

Les cages à fond jaune représentent le nombre total de cavité du cycle considéré. Par exemple, pour un temps de recouvrance de 60 min, le cycle 3 a au maximum 174 cavités. Et parmi ces dernières, 97 étaient déjà présentes au 1<sup>er</sup> cycle et 89 au 2<sup>ème</sup> cycle. Les tableaux ci-après donnent le nombre de cavités présentes sur 2 cycles consécutifs.



Pour  $t_{couv} = 60$  min, il ressort de l'analyse que, même si de nouvelles cavités apparaissent sur chaque cycle, le nombre de cavités diminue avec le cyclage (*Tableau E-1*). De plus, le nombre de cavités récurrentes diminue faiblement avec les cycles en pression.

	Cycle1	Cycle2	Cycle3	Cycle4	Cycle5
Cycle1	295	101	97	92	77
Cycle2	101	193	89	86	81
Cycle3	97	89	174	82	75
Cycle4	92	86	82	141	77
Cycle5	77	81	75	77	126

*Tableau E-1 : Cavités récurrentes présentes sur 2 cycles consécutifs pour  $t_{couv} = 60$  min*

	Cycle1	Cycle2	Cycle3	Cycle4	Cycle5
Cycle1	272	152	142	138	132
Cycle2	152	172	146	141	129
Cycle3	142	146	152	143	131
Cycle4	138	141	143	145	133
Cycle5	132	129	131	133	140

*Tableau E-2 : Cavités récurrentes présentes sur 2 cycles consécutifs pour  $t_{couv} = 30$  min*

Pour  $t_{couv} = 30$  min, très peu de nouvelles cavités apparaissent d'un cycle à l'autre (*Tableau E-2*). Les cavités récurrentes sont plus nombreuses en proportion du nombre total de cavités.

## **Références bibliographiques générales**

- ANDREWS, E.H., STEVENSON, A. (1978) Fracture energy of epoxy resin under plane strain conditions. *J. Mater. Sci.*, 13, 1680–1688.
- BALL, J.M. (1982) Discontinuous equilibrium solutions and cavitation in nonlinear elasticity. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 306, 557–611.
- BOYER, S. (2003) Contribution à l'étude du mécanisme d'endommagement de polymères thermoplastiques semi cristallins par décompression explosive de gaz : interactions gaz/polymères à températures et pressions élevées. Clermont-Ferrand 2.
- BRISCOE, B.J., KELLY, C.T. (1995) The plasticization of a polyurethane by carbon dioxide at high pneumatic stresses. *Polymer*, 36, 3099–3102.
- BRISCOE, B.J., LIATSI, D. (1992) Internal crack symmetry phenomena during gas-induced rupture of elastomers. *Rubber Chem. Technol.*, 65, 350–373.
- BRISCOE, B.J., SAVVAS, T., KELLY, C.T. (1994) “Explosive Decompression Failure” of Rubbers: A Review of the Origins of Pneumatic Stress Induced Rupture in Elastomers. *Rubber Chem. Technol.*, 67, 384–416.
- BUBECK, R.A., BUCKLEY JR, D.J., KRAMER, E.J., BROWN, H.R. (1991) Modes of deformation in rubber-modified thermoplastics during tensile impact. *J. Mater. Sci.*, 26, 6249–6259.
- BUSSE, W.F. (1938) Physics of rubber as related to the automobile. *J. Appl. Phys.*, 9, 438–451.
- CAMPION, R.P. (1990) Explosive decompression in elastomers: internal blistering and fracturing in rubbers after high pressure exposure to gases. *Cell. Polym.*, 9, 206–228.
- CAMPION, R.P. (1975) The influence of structure on autohesion (self-tack) and other forms of diffusion into polymers. *J. Adhes.*, 7, 1–23.
- CHABOCHE, J.L. (1982) Le concept de contrainte effective appliqué à l'élasticité et à la viscoplasticité en présence d'un endommagement anisotrope, in: *Mechanical Behavior of Anisotropic Solids/Comportment Mécanique Des Solides Anisotropes*, Springer, pp. 737–760.
- CHAGNON, G., VERRON, E., GORNET, L., MARCKMANN, G., CHARRIER, P. (2004) On the relevance of continuum damage mechanics as applied to the Mullins effect in elastomers. *J. Mech. Phys. Solids*, 52, 1627–1650.
- CHO, K., GENT, A.N. (1988) Cavitation in model elastomeric composites. *J. Mater. Sci.*, 23, 141–144.
- CHO, K., GENT, A.N., LAM, P.S. (1987) Internal fracture in an elastomer containing a rigid inclusion. *J. Mater. Sci.*, 22, 2899–2905.
- COLTON, J.S., SUH, N. (1987a) The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations. *Polym. Eng. Sci.*, 27, 485–492.
- COLTON, J.S., SUH, N.P. (1987) Nucleation of microcellular foam: theory and practice. *Polym. Eng. Sci.*, 27, 500–503.

- COLTON, J.S., SUH, N.P. (1987b) The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion. *Polym. Eng. Sci.*, 27, 493–499.
- COMYN, J. (1985) Polymer Permeability. Springer Science & Business Media.
- COX, V.A. (1985) PRI Discussion Forum and Exhibition on “Offshore Engineering with Elastomers.” Aberdeen.
- CRANK, J., (1975) The mathematics of diffusion. Clarendon press Oxford.
- CRISTIANO, A., MARCELLAN, A., LONG, R., HUI, C.-Y., STOLK, J., CRETON, C. (2010) An experimental investigation of fracture by cavitation of model elastomeric networks. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 48, 1409–1422.
- DAVIES, O.M., ARNOLD, J.C., SULLEY, S. (1999) The mechanical properties of elastomers in high-pressure CO<sub>2</sub>. *J. Mater. Sci.*, 34, 417–422.
- DENECOUR, R.L., GENT, A.N. (1968) Bubble formation in vulcanized rubbers. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.*, 6, 1853–1861.
- DIANI, J. (2001) Irreversible growth of a spherical cavity in rubber-like material: A fracture mechanics description. *Int. J. Fract.*, 112, 151–161.
- DIANI, J., FAYOLLE, B., GILORMINI, P. (2009) A review on the Mullins effect. *Eur. Polym. J.*, 45, 601–612.
- DIJKSTRA, K., VANDERWAL, A., GAYMANS, R.J. (1994) Nylon-6 Rubber Blends. 4. Cavitation and Yield in Nylon Rubber Blends. *J. Mater. Sci.*, 29, 3489–3496.
- DOLLHOFFER, J., CHICHE, A., MURALIDHARAN, V., CRETON, C., HUI, C.Y. (2004) Surface energy effects for cavity growth and nucleation in an incompressible neo-Hookean material— modeling and experiment. *Int. J. Solids Struct.*, 41, 6111–6127.
- DYSON, F.W. (1891) The potentials of ellipsoids of variable densities. *QJ Pure Appl Math*, 25, 259–288.
- EMBURY, P. (2004) High-pressure gas testing of elastomer seals and a practical approach to designing for explosive decompression service. *Seal. Technol.*, 2004, 6–11.
- ENDER, D.H. (1986) Elastomeric seals. *Chemtech*, 16, 52–56.
- ESHELBY, J.D. (1957) The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems, in: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, pp. 376–396.
- FERRERS, N.M. (1877) On the potentials of ellipsoids, ellipsoidal shells, elliptic laminae and elliptic rings of variable densities. *QJ Pure Appl Math*, 14, 1–22.
- FICK, A. (1995) On liquid diffusion. *J. Membr. Sci.*, 100, 33–38.

- FOND, C., LOBBRECHT, A., SCHIRRER, R. (1996) Polymers toughened with rubber microspheres: an analytical solution for stresses and strains in the rubber particles at equilibrium and rupture. *Int. J. Fract.*, 77, 141–159.
- GEHANT, S., FOND, C., SCHIRRER, R. (2000) Distributions de contrainte hydrostatique dans des particules d'élastomère: effets des interactions mécanique en élasticité. *Eur. J. Mech.-ASolids*.
- GENT, A.N. (1990) Cavitation in rubber: a cautionary tale. *Rubber Chem. Technol.*, 63, 49–53.
- GENT, A.N., LINDLEY, P.B. (1959) Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 195–205.
- GENT, A.N., TOMPKINS, D.A. (1969) Nucleation and growth of gas bubbles in elastomers. *J. Appl. Phys.*, 40, 2520–2525.
- GROBLER, J.H.A., MCGILL, W.J. (1994) Effect of network heterogeneity on tensile and tear strengths of radiation, peroxide, efficient and conventional cured polyisoprene. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 32, 287–295.
- GURSON, A.L. (1977) Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth: Part I—Yield criteria and flow rules for porous ductile media. *J. Eng. Mater. Technol.*, 99, 2–15.
- HANG-SHENG, H., ABEYARATNE, R. (1992) Cavitation in elastic and elastic-plastic solids. *J. Mech. Phys. Solids*, 40, 571–592.
- HAWARD, R.N. (1970) Occupied volume of liquids and polymers. *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.*, 4, 191–242.
- HERTZ, D.L. (1981) Hidden Cause of Seal Failure. *MACH Des.*, 53, 209–212.
- HOCINE, N.A., HAMDI, A., ABDELAZIZ, M.N., HEUILLET, P., ZAÏRI, F. (2011) Experimental and finite element investigation of void nucleation in rubber-like materials. *Int. J. Solids Struct.*, 48, 1248–1254.
- HO, E., EDMOND, K., PEACOCK, D. (2002) Effect of temperature and pressure on permeation, ageing and emissions of elastomers. *Seal. Technol.*, 2002, 5–10.
- JARAVEL, J. (2012) Caractérisation in-situ et simulation numérique de la croissance de cavités dans un élastomère sous décompression de gaz. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers.
- JARAVEL, J., CASTAGNET, S., GRANDIDIER, J.-C., BENOÎT, G. (2011) On key parameters influencing cavitation damage upon fast decompression in a hydrogen saturated elastomer. *Polym. Test.*, 30, 811–818.
- JARAVEL, J., CASTAGNET, S., GRANDIDIER, J.-C., BENOIT, G., GUEGUEN, M. (2011) Caractérisation et simulation numérique du comportement de matériaux élastomériques lors de décompressions rapides. *20ème Congrès Fr. Mécanique 28 Août 2 Sept 2011-25044 Besançon Fr.*
- JEULIN, D. (2012) Morphology and effective properties of multi-scale random sets: A review. *Comptes Rendus Mécanique*, 340, 219–229.

- JEULIN, D. (2000) Random texture models for material structures. *Stat. Comput.*, 10, 121–132.
- JARRIN, J., DEWIMILLE, B., DEVAUX, E., OTHERS (1964) SPE 28482 Blistering of Thermoplastic Materials Used in the Petroleum Industry.
- JONES, S.F., EVANS, G.M., GALVIN, K.P. (1999) Bubble nucleation from gas cavities—a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 80, 27–50.
- KAKAVAS, P.A., CHANG, W.V. (1992) Acoustic emission in bonded elastomer discs subjected to compression. I. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 865–869.
- KAKAVAS, P.A., CHANG, W.V. (1991) Acoustic emission in bonded elastomer discs subjected to uniform tension. II. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1997–2004.
- KANIT, T., FOREST, S., GALLIET, I., MOUNOURY, V., JEULIN, D. (2003) Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach. *Int. J. Solids Struct.*, 40, 3647–3679.
- KOGA, A., YAMABE, T., SATO, H., KENICHI, U., NAKAYAMA, J., YAMABE, J., NISHIMURA, S. (2012) Visualizing O-ring behavior with high-pressure gas decompression, in: *International Hydrogen Energy Development Forum*.
- KREMER, K., GREST, G.S. (1990) Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 92, 5057–5086.
- LIEBOWITZ, H. (2013) *Fracture of Nonmetals and Composites*. Elsevier.
- LI, J., MAYAU, D., SONG, F. (2007) A constitutive model for cavitation and cavity growth in rubber-like materials under arbitrary tri-axial loading. *Int. J. Solids Struct.*, 44, 6080–6100.
- LI, J., MAYAU, D., LAGARRIGUE, V. (2008) A constitutive model dealing with damage due to cavity growth and the Mullins effect in rubber-like materials under triaxial loading. *J. Mech. Phys. Solids*, 56, 953–973.
- LINDSEY, G.H. (1967) Triaxial Fracture Studies. *J. Appl. Phys.*, 38, 4843–4852.
- LOPEZ-PAMIES, O. (2009) Onset of cavitation in compressible, isotropic, hyperelastic solids. *J. Elast.*, 94, 115–145.
- LORGE, O., BRISCOE, B.J., DANG, P. (1999) Gas induced damage in poly (vinylidene fluoride) exposed to decompression. *Polymer*, 40, 2981–2991.
- MAJOR, Z., LEDERER, K., SCHWARZ, T., LANG, R.W. (2007) Development of a test and failure analysis methodology for elastomeric seals exposed to rapid gas decompression in oilfield applications. *Eng. Struct. Integr. Res. Dev. Appl. Vols 1, 2*, 754–757.
- MASQUELIER, I., MARCO, Y. (2013) Fatigue damage in carbon black filled natural rubber investigated by X-ray microtomography and scanning electron microscopy. *Const. Models Rubber VIII*, 393.
- MAXWELL, J.C. (1867) On the dynamical theory of gases. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 49–88.

- MCCALLUM, T.J., KONTOPOULOU, M., PARK, C.B., WONG, A., KIM, S.G. (2008) Effect of branched PP content on the physical properties and cell growth during foaming of TPOs. *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 817–824.
- MEARES, P. (1954) The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3415–3422.
- MEAR, M.E., LEE, B.J. (1994) Studies of the Growth and Collapse of Voids in Viscous Solids. *Transactions*, 1, 1.
- MICHAELS, A.S., VIETH, W.R., BARRIE, J.A. (1963) Diffusion of gases in polyethylene terephthalate. *J. Appl. Phys.*, 34, 13–20.
- MOROZINIS, A., TZOUMANEKAS, C., THEODOROU, D.N. (2012) Molecular modeling of cavitation in polymer melts and rubbers, in: *15th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers*.
- MOSCHOVIDIS, Z.A., MURA, T. (1975) Two-ellipsoidal inhomogeneities by the equivalent inclusion method. *J. Appl. Mech.*, 42, 847–852.
- MULLINS, L. (1948) Effect of stretching on the properties of rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 21, 281–300.
- MULLINS, L. (1969) Softening of rubber by deformation. *Rubber Chem. Technol.*, 42, 339–362.
- MURAKAMI, Y., KONDO, Y., MATSUOKA, S., NISHIMURA, S. (2012) The mechanism of hydrogen brittleness and the approach of strength design for hydrogen devices.
- MURALIDHARAN, V., HUI, C.-Y., DOLLHOFER, J., CRETON, C., LIN, Y.-Y. (2006) Machine compliance and hardening effects on cavity growth in soft adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 26, 117–124.
- MURA, T. (2012) *Micromechanics of defects in solids*. Springer Science & Business Media.
- MURPHY, J.G., BIWA, S. (1997) Nonmonotonic cavity growth in finite, compressible elasticity. *Int. J. Solids Struct.*, 34, 3859–3872.
- NAIT-ALI, A., KANE DIALLO, O., CASTAGNET, S. (2015) Catching the time evolution of microstructure morphology from dynamic covariograms. *Comptes Rendus Mécanique*, 343, 301–306
- NAITO, Y., KAMIYA, Y., TERADA, K., MIZOGUCHI, K., WANG, J.-S. (1996) Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 945–950.
- NAKAMURA, T., LOPEZ-PAMIES, O. (2012) A finite element approach to study cavitation instabilities in non-linear elastic solids under general loading conditions. *Int. J. Non-Linear Mech.*, 47, 331–340.
- NAQUI, S.I., ROBINSON, I.M. (1993) Tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites. *J. Mater. Sci.*, 28, 1421–1429.
- NAYLOR, T. DE V. (1989) Permeation properties. *Compr. Polym. Sci.*, 2, 643–668.

- NEWMAN, G.U. (1998) The continuous damage theory of brittle materials. *J Appl. Mech*, 48, 809–815.
- OBERTH, A.E., BRUENNER, R.S. (1965) Tear phenomena around solid inclusions in castable elastomers. *Trans. Soc. Rheol. 1957-1977*, 9, 165–185.
- PARK, C.B., BALDWIN, D.F., SUH, N.P. (1995) Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 35, 432–440.
- PARK, C.B., CHEUNG, L.K. (1997) A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams. *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1–10.
- PARK, C.B., SUH, N.P. (1996) Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 34–48.
- PAYNE, A.R. (1962a) The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 57–63.
- PAYNE, A.R. (1962b) The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates. Part II. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 368–372.
- PEREZ, J. (1998) *Physics and Mechanics of Amorphous Polymers*. CRC Press.
- PUGH, T., GOODSON, J. (1992) Developing elastomer seals for downhole safety valves [materials must withstand explosive decompression and methyl alcohol swell]. *Offshore Inc. Oilman*, 52, 39–40.
- ROGERS, C.E. (1985) Permeation of Gases and Vapours in Polymers, in: *Comyn, J. (Ed.), Polymer Permeability*, Springer Netherlands, pp. 11–73.
- ROUSSELIER, G. (1981) Three dimensionnal constitutive relations and ductile fracture, in: *IUTAM Symp.*, pp. 197–226.
- RUSS, J.C. (1986) *Practical Stereology*. Springer Science & Business Media.
- SIXOU, B. (2007) Molecular dynamics simulation of the first stages of the cavitation process in amorphous polymers. *Mol. Simul.*, 33, 965–973.
- STANNETT, V. (1968) Simple gases. *Diffus. Polym.*, 41–73.
- STEVENSON, A., MORGAN, G. (1995) Fracture of elastomers by gas decompression. *Rubber Chem. Technol.*, 68, 197–211.
- STEWART, C.W. (1970) Nucleation and growth of bubbles in elastomers. *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.*, 8, 937–955.
- STURGES, H.A. (1926) The choice of a class interval. *J. Am. Stat. Assoc.*, 21, 65–66.
- TAKAOKA, M., SAKODA, T., OTSUBO, M., AKAIWA, S., IKI, M., NAKANO, S. (2008) Studies of elastic waves in ethylene propylene rubber using acoustic emission sensor. *電気学会論文誌 A*, 128, 641–646.



VAN AMERONGEN, G.J. (1964) Diffusion in Elastomers. *Rubber Chem. Technol.*, 37, 1065–1152.

VAN AMERONGEN, G.J. (1950) Influence of structure of elastomers on their permeability to gases. *J. Polym. Sci.*, 5, 307–332.

VOLOKH, K.Y. (2010) On modeling failure of rubber-like materials. *Mech. Res. Commun.*, 37, 684–689.

VOLOKH, K.Y. (2007) Softening hyperelasticity for modeling material failure: analysis of cavitation in hydrostatic tension. *Int. J. Solids Struct.*, 44, 5043–5055.

XIN-CHUN, S., CHANG-JUN, C. (2001) Exact solution for cavitated bifurcation for compressible hyperelastic materials. *Int. J. Eng. Sci.*, 39, 1101–1117.

YAMABE, J., MATSUMOTO, T., NISHIMURA, S. (2011) Application of acoustic emission method to detection of internal fracture of sealing rubber material by high-pressure hydrogen decompression. *Polym. Test.*, 30, 76–85.

YAMABE, J., NISHIMURA, S. (2009) Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas. *Int. J. Hydrog. Energy*, 34, 1977–1989.

YERZLEY, F.L. (1939) Adhesion of neoprene to metal. *Ind. Eng. Chem.*, 31, 950–956.

ZAKARIA, S., BRISCOE, B.J. (1990) Why rubber explodes. *Chemtech*, 20, 492–495.

.



La morphologie de l'endommagement par cavitation est analysée dans un EPDM non chargé sous différentes conditions de décompression d'hydrogène. Les expériences permettent de visualiser l'évolution de l'endommagement au cours du temps. Les images obtenues sont traitées pour obtenir l'instant d'apparition, le nombre et la distribution de taille des cavités au cours du temps. Elles permettent également de suivre les cinétiques de croissance / décroissance des plus grosses cavités. Le tracé de covariogrammes permet de quantifier la distribution spatiale de ces cavités. L'analyse de cet ensemble de données porte donc sur deux échelles : celle de cavités indépendantes et celle de champs de cavités. A l'échelle de la cavité, les cinétiques expérimentales sont corrélées à des calculs numériques par Eléments Finis en conditions diffuso-mécaniques couplées sur une cellule élémentaire contenant une ou deux cavité(s). Ces calculs permettent par ailleurs d'éclairer les évolutions locales des champs mécaniques et de concentration de gaz, ainsi que les mécanismes d'interaction entre cavités voisines. Les covariogrammes fournissent des éléments pour estimer les caractéristiques d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) (taille, isotropie) et discuter la représentativité d'un tel modèle numérique selon les conditions de décompression. A l'échelle des champs de cavités, les conditions de décompression influencent la répartition spatiale. Le nombre et la taille des cavités augmentent avec la pression de saturation et/ou la vitesse de décompression, et une seconde population de petites cavités apparaît autour des premières sous conditions sévères. L'homogénéité et l'isotropie de la distribution à l'échelle macroscopique sont étudiées. Il est finalement montré que la morphologie des champs de cavités évolue au cours de cycles successifs. Cette analyse fournit des informations pour discuter et renseigner le cadre et les ingrédients de modèles d'endommagement.

Mots clés: EPDM, cavitation, couplage diffuso-mécanique, essais de décompression, covariogramme, Eléments Finis

The morphology of cavitation is analyzed in an unfilled EPDM under different hydrogen decompression conditions. The experimental device allows a time-resolved tracking of the evolution of damage. Images are processed to obtain the onset time, the number and size distribution of cavities over time, and the inflation / deflation kinetics of the biggest cavities. Covariograms quantifies the spatial distribution of cavity fields. The analysis is thus led at two scales: that of independent cavities and that of the full cavity fields. At the cavity scale, kinetics is shown to be identical for independent cavities but different between inflation and deflation. Experimental kinetics is compared to that issued from Finite Element calculations in a cell containing one or two cavities, in coupled diffuso-mechanical conditions. Calculations highlight the evolution of local mechanical and gas content fields, as well as interaction effects between close cavities. At the scale of cavity fields, the spatial distribution is influenced by the decompression conditions. The number and size of cavities increase with saturation pressure and/or decompression rate and a second population of small cavities is nucleated around the first one under severe decompression conditions. The homogeneity and isotropy of the distribution at macroscopic scale are studied. The influence of cycling on the evolution of cavitation morphology is addressed in the final part. It was finally found that the morphology of cavity fields evolves during successive cycles. The analysis provides information to discuss and to inquire the framework and ingredients of damage models.

Keywords: EPDM, cavitation, diffuso-mechanical coupling, decompression tests, covariogram, Finite Element method