



Influence du noir de carbone sur les mécanismes de rupture par fatigue de caoutchouc HNBR

Séverine Gauchet, Karine Le Gorju, Narayanaswami Ranganathan

► To cite this version:

Séverine Gauchet, Karine Le Gorju, Narayanaswami Ranganathan. Influence du noir de carbone sur les mécanismes de rupture par fatigue de caoutchouc HNBR. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2007, Grenoble, France. <hal-03362054>

HAL Id: hal-03362054

<https://hal.science/hal-03362054v1>

Submitted on 1 Oct 2021

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.



HAL Authorization

Influence du noir de carbone sur les mécanismes de rupture par fatigue de caoutchouc HNBR *

Séverine. Gauchet, Karine Le Gorju** & Narayanaswami Ranganathan

Laboratoire de Mécanique et Rhéologie (LMR –EA : 2640)

Université François Rabelais, 7 Avenue Marcel Dassault 37200 Tours

**Centre de recherche Hutchinson, Rue Gustave Nourry, 45120 Chalette sur Loing

severine.gauchet@univ-tours.fr

* Travail effectué en collaboration avec la Société Hutchinson dans le cadre d'un contrat CIFRE

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans la compréhension des mécanismes d'endommagement mis en jeu dans le comportement en fatigue de caoutchouc utilisé pour la transmission de puissance mécanique. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'influence du noir de carbone sur ces mécanismes. Trois matériaux à matrice HNBR renforcée par du noir de carbone sont formulés à iso module 20%, en faisant varier le type de charge. Des éprouvettes de géométrie axisymétrique sont rompues par traction uniaxiale. Les faciès de rupture sont comparés à ceux obtenus après essais de fatigue sur une machine à asservissement servo-hydraulique. Les analyses effectuées par MEB montrent une géométrie particulière caractéristique du polymère, retrouvée dans les trois systèmes. Les mécanismes mis en jeu sont identiques et ont lieu à des échelles d'observation différentes. Ces observations mettent en évidence que la nature de la charge a une influence sur la vitesse de propagation de fissure dans l'éprouvette.

Abstract :

The aim of this work is to understand damage mechanisms influence on the rubber fatigue behaviour used in mechanical power transmission. In particular, we want to identify the influence of carbon black on these mechanisms. Three model formulations with HNBR matrix are formulated at iso modulus 20% with various type of carbon black. Firstly, axisymmetrical samples were broken in axial tension. The fracture surfaces are compared to these obtained after fatigue test. The SEM analysis shows a particular geometry characteristic of the polymer tested in fatigue which is present in the three formulations. Mechanisms involved are identical and take place at different scales. The nature of the filler has an influence on the crack propagation rate in the sample.

Mots-clefs :

HNBR ; MEB ; propagation de fissure

1 Introduction

La compréhension des mécanismes d'endommagement mis en jeu dans la fatigue du caoutchouc HNBR vulcanisé chargé de noir de carbone nécessite l'étude des faciès de rupture des pièces rompues par fatigue. En effet, l'analyse fractographique effectuée par MEB est une aide à la compréhension du comportement des matériaux car elle permet de déterminer l'origine de la morphologie développée pendant la rupture sur les faciès. Cette morphologie est révélatrice des mécanismes mis en jeu, tels que les sites d'amorçage, le nombre de fissures initiées, la vitesse et le sens de la propagation... La description de la morphologie des surfaces de rupture emploie des termes spécifiques décrits par la figure 1. La rupture des élastomères tels que NR, SBR, EPDM, obtenue suivant des modes différents de sollicitation (traction, déchirement, fatigue, abrasion) a été largement étudiée contrairement au HNBR. Bhowmick *et al.* (1991). A partir d'analyses effectuées par microscopie électronique à balayage, Mathew *et*

al. (1982) ont comparé la texture des surfaces de rupture d'éprouvettes à base de NR et de SBR vulcanisée, avec et sans noir de carbone. Le mode de sollicitation est une traction uniaxiale à 30°C. Dans le cas des systèmes chargés, les surfaces sont caractérisées par la présence de lignes de déchirement courtes et incurvées conduisant à une rugosité élevée. En l'absence de charge, le faciès de rupture présente une surface lisse caractérisée par peu de lignes de déchirement.

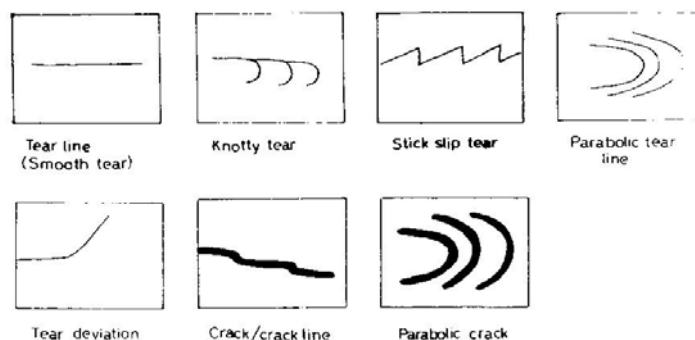


FIG. 1 – Représentation schématique de la nomenclature des différents termes employés dans la description des surfaces de rupture des élastomères - Bhowmick *et al.* (1991)

D'après Kim *et al.* (2005) la rugosité des surfaces de rupture est représentative de la vitesse de propagation de la fissure. Ainsi une surface lisse est obtenue dans le cas d'une propagation rapide où la fissure progresse facilement dans le matériau. Dans le cas de rupture par fatigue, le mode de rupture peut être décrit par trois événements séquentiels conduisant à la défaillance de la pièce : l'initiation, la propagation et la rupture finale. Afin d'appréhender l'influence du noir de carbone sur les mécanismes d'endommagement mis en jeu dans la fatigue de pièces automobiles en HNBR, les faciès de rupture de trois mélanges modèles obtenus par traction uniaxiale et par fatigue sont étudiés par microscopie électronique à balayage.

2 Expériences

2.1 Description du matériau

La matrice caoutchouc employée est un copolymère hydrogéné d'acrylonitrile et de butadiène (HNBR). Dans notre étude, la matrice est chargée avec trois types de noir de carbone : N550, N990, S6000. Les systèmes modèles sont élaborés suivant les formulations du tableau 1. Les noirs de carbone se différencient suivant les caractéristiques du tableau 2.

Dénomination	Fraction vol. HNBR ϕ_p	Fraction vol. noir de carbone ϕ_c
HN550	0,73	0,11
HN990	0,68	0,17
HS6000	0,71	0,13

TAB 1 - Composition des systèmes modèles

Formule	Diamètre moyen (nm)	Surface spécifique N ₂ SA(m ² /g)	DBPA (mL/100g)
N550	47	40	121
N990	560	8	33
S6000	100	21	92

TAB 2 - Caractéristiques des noirs de carbone

La surface spécifique (N₂SA) détermine l'aire effective accessible au caoutchouc par unité de poids de noir de carbone. Elle est proportionnelle à l'activité de surface des sites actifs.

Donnet (2003). La structure primaire du noir de carbone, formée d'agrégats de particules primaires, est mesurée par adsorption de l'huile dibutyl phtalate dans le volume libre interne. Les résultats sont exprimés par millilitre de DBPA pour 100 grammes de noir de carbone. Le polymère peut se loger dans les vides formant le polymère occlus. Gerspacher *et al.*

2.2 Procédures expérimentales

Les essais en traction uniaxiale et en endurance sont réalisés sur une machine de fatigue à asservissement servo-hydraulique de type Instron. En traction uniaxiale, les éprouvettes de type mini diabolo (figure 2) sont sollicitées avec une vitesse de traverse de 500 mm/min jusqu'à rupture à une température de 20°C. Les essais d'endurance sont menés à déplacement imposé, 5 Hz, à l'ambiante et avec un rapport de charge de $R = 0,1$. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope optique équipée d'un système vidéo et d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 6480 VL.

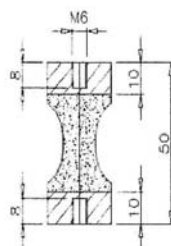


FIG. 2 – Représentation de l'éprouvette de type mini diabolo.

3 Analyses des faciès de rupture après traction uniaxiale

Sur la figure 3, à l'échelle macroscopique, les faciès de rupture sont composés de deux zones comme le rapporte la littérature. Bhowmick *et al.* (1979) :

- une zone d'amorçage comprenant un site d'amorçage très étalé. Il s'agit d'une inclusion très diffuse et non cristalline. Plusieurs lignes de déchirement débutent au site d'amorçage, indiquant que plusieurs microfissures y sont initiées et qu'elles se propagent dans de nombreuses directions qui semblent être aléatoires. Ces lignes de déchirement n'ont pas une progression rectiligne, elles sont incurvées.
- une zone de propagation conduisant à la rupture de l'éprouvette en deux morceaux distincts. Elle est constituée de nombreuses lignes de déchirement incurvées.

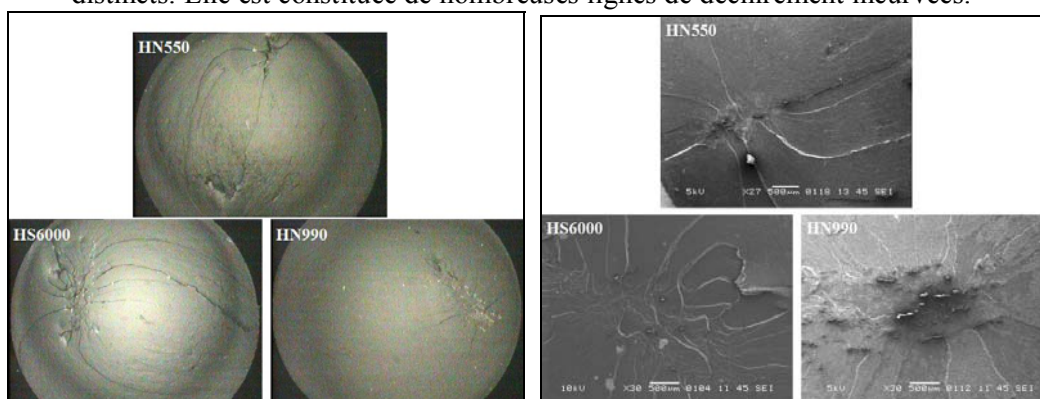


FIG. 3 - A gauche, vue d'ensemble des faciès de rupture en traction statique à 20°C (X25). A droite, les zones d'amorçage de fissures (MEB X27 et X30).

L'analyse par RX du site d'amorçage du mélange à base de S6000 montre que l'inclusion est composée essentiellement de carbone. L'influence du type de noir de carbone est principalement observée sur la texture macroscopique de la zone de propagation. Dans le cas

des mélanges à base de N550 et S6000, nous distinguons clairement les lignes de fissuration contrairement au N990.

4 Analyses des faciès de rupture après fatigue

Les faciès de rupture des différents mélanges testés sont très semblables à l'échelle macroscopique lorsque la rupture est provoquée par une inclusion. Un exemple représentatif est présenté sur la figure 4. Les différentes zones composant les faciès ne seront pas décrites ici en terme de rugosité et de taille car ces deux paramètres varient en fonction du type de noir de carbone. Les faciès de rupture des éprouvettes peuvent être divisés en trois zones :

- une zone d'amorçage, le plus souvent une impureté au cœur de la partie utile de l'éprouvette. Plusieurs fissures sont initiées sur toute la circonférence du site d'amorçage.
- une zone de propagation dite « stable » en forme de « rosace » autour de la zone d'amorçage. La propagation a lieu dans le plan perpendiculaire à la direction de sollicitation. Cette direction correspond à un mode d'ouverture et à une propagation de fissure en mode I. Dans ce plan, les fissures secondaires se propagent selon la direction définie par l'amorçage. Elles coalescent en un point formant ainsi un pétale. Les pétales de la rosace ont une taille variable suivant le type de noir de carbone contenu dans le matériau. Les fissures progressent sur différents plans proches les uns des autres, et parallèles à celui de l'amorçage.
- une zone de rupture finale plus lisse. Des macro fissures sont initiées en périphérie de la zone de propagation pour déboucher en subsurface de l'éprouvette. Elles sont assimilables à des lignes de déchirement (plus ou moins prononcées suivant le mélange) et elles se développent dans la même direction que la propagation. Toutefois ces lignes n'ont pas une progression rectiligne, elles sont incurvées comme dans le cas d'une sollicitation monotone.

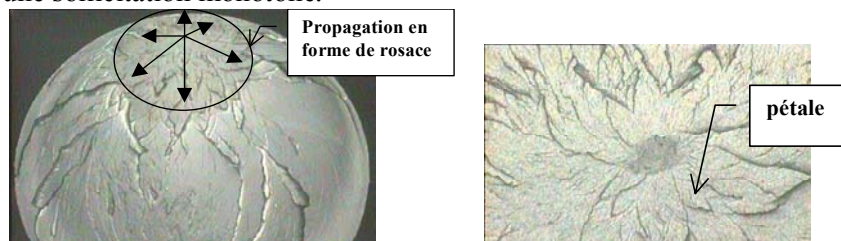


FIG. 4 - Faciès de rupture par fatigue du mélange à base de N550. A gauche vue générale (X25). Les flèches indiquent le sens de la propagation des fissures. A droite la zone d'amorçage et de propagation en forme de « rosace » formée de pétales (X175).

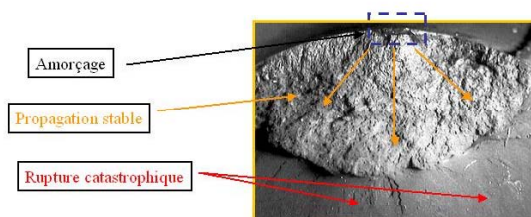


FIG. 5 - Observation au microscope optique du faciès de rupture après fatigue d'un caoutchouc naturel. La zone de propagation stable est une lunule de 1 cm. Le Gorju (1998)

Les mécanismes de rupture rencontrés dans nos formulations à base de HNBR conduisent à une morphologie particulière des surfaces de rupture qui diffère de celle rencontrée dans la littérature. La figure 5 donne un exemple de la morphologie rencontrée dans le caoutchouc naturel chargé et vulcanisé où la zone de propagation stable de la surface de rupture après

fatigue est en forme de lunule. Cette lunule est composée de nombreuses fissures secondaires, formées sous l'effet de la chaleur, qui sont à l'origine d'une rupture suivant différents plans. Les fissures sont perpendiculaires à la direction de propagation.

Le type de noir de carbone a une influence notable sur la morphologie et la rugosité des faciès de rupture par fatigue dans la zone d'amorçage et de propagation stable (figure 6). Par comparaison, on peut noter que les points de différence sont :

- le nombre de microfissures initiées à partir du site d'amorçage qui est plus élevé dans le cas d'un noir à faible surface spécifique,
- l'étendue de la zone de propagation en forme de rosace qui est d'autant plus grande que la surface spécifique du noir est faible,
- la taille des pétales qui sont d'autant plus petits que la surface spécifique est faible,
- le nombre de pétales qui est d'autant plus élevé que la surface spécifique est faible.

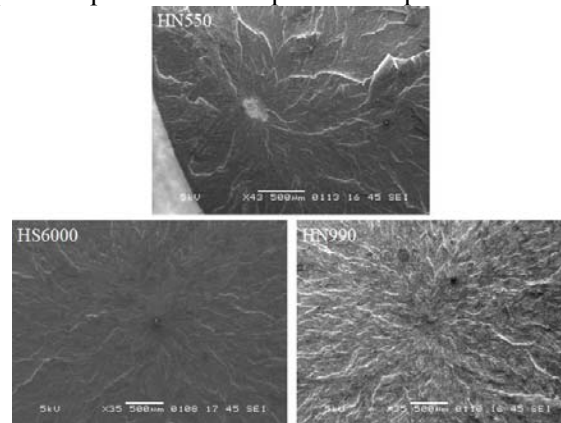


FIG. 6 – Site d'amorçage et zone de propagation stable des faciès de rupture par fatigue des mélanges HNBR à base de N550, S6000 et N990.

Ces mêmes observations sont obtenues sur les faciès de rupture d'éprouvette de type bande après fissuration à partir d'une entaille mécanique. D'après les travaux de Kim *et al.* (2005), le N550 formerait des agglomérats suffisamment grands pour permettre à la fissure de progresser facilement à l'interface matrice-agglomérat. La vitesse de propagation de fissure serait rapide et elle se traduirait par une rugosité des faciès de rupture faible. Le N990 formerait de petits agglomérats qui agiraient comme des points de concentration de contrainte locale. Ces petits agglomérats dévient la fissure conduisant à un déchirement nouveau.

5 Comparaison des faciès de rupture après traction uniaxiale et après fatigue

En comparant les photographies (figure 7) obtenues au MEB à partir des faciès de rupture en traction uniaxiale à 20°C et ceux des essais d'endurance menés à 20°C, on constate :

- l'absence de rosace et de pétales à l'échelle macroscopique pour les essais de traction,
- la présence de rosace et de pétales à l'échelle macroscopique pour les essais de fatigue,
- la présence de pétales peu nombreux à l'échelle microscopique sur les faciès de rupture en traction seulement dans le cas du N550.
- dans le cas du S6000 et du N990, les pétales ne sont pas observés sur les faciès de rupture statique à un grossissement de 170. Des observations à plus fort grossissement montrent uniquement des lignes de déchirement.

Il semblerait que la formation de pétale ne soit pas liée au mode de sollicitation, le mode ayant uniquement un impact sur leur taille et leur nombre puisqu'ils ne peuvent être identifiés qu'à des échelles d'observation différentes. Il apparaît que les faciès du type pétale sont observés dans toutes les ruptures par fatigue. En rupture statique, il y aurait des petits pétales pour une seule formulation (N550).

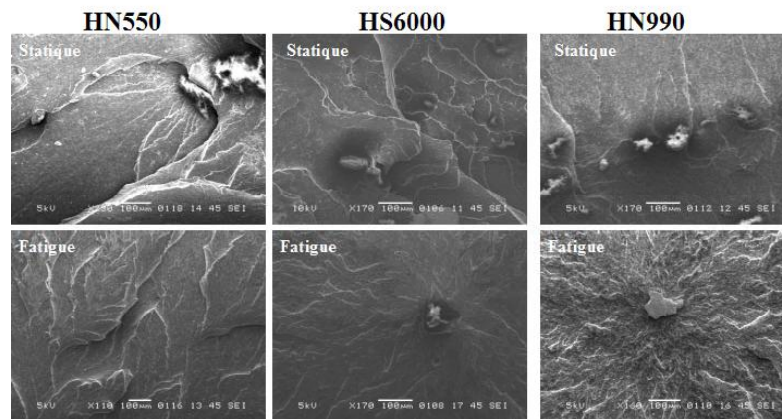


FIG. 7 - Comparaison de la morphologie des faciès de rupture en statique et en dynamique à 20°C.

4 Conclusions

L'analyse par MEB des faciès de rupture de caoutchouc HNBR montre une morphologie particulière de la zone de propagation stable en forme de rosace composée de pétales. Elle permet également de montrer l'influence du type de noir de carbone sur les mécanismes d'endommagement mis en jeu dans le comportement en fatigue. Plus le noir de carbone présente une surface spécifique faible, plus la zone de propagation stable est étendue, plus les pétales sont petits et nombreux. La surface de rupture est alors très rugueuse et représentative d'une vitesse de propagation des microfissures lente. Elles seraient déviées par de petits agglomérats formés par le noir de carbone. Dans le cas du mélange à base de N550, en comparant les faciès de rupture après fatigue à ceux obtenus après traction uniaxiale, nous pouvons constater que la formation de pétales est indépendante du mode de sollicitation, qui aura une incidence uniquement sur la taille et le nombre de ces pétales. Il semblerait que la propagation des fissures formant des pétales soit provoquée par un changement du comportement viscoélastique du matériau sous l'effet de l'augmentation de la température induite par les frictions entre les chaînes macromoléculaires et le noir de carbone sous l'action de la sollicitation dynamique. La dissipation d'énergie sous forme de chaleur serait différente d'un noir de carbone à l'autre. L'observation de pétales sur les faciès de rupture en statique du N550 à une échelle microscopique nous indiquerait un échauffement local du matériau lors d'une traction uniaxiale. L'analyse des faciès de rupture des essais en endurance et en traction uniaxiale menés à haute température confirment que la formation de pétales est dépendante de la température.

Références

- Bhowmick, A.K., De, S.K. 1991 Fractography of rubbery materials. *Elsevier Applied Science*
 Bhowmick, A.K., Basu, S, De, S.K. 1979 Scanning electron microscopy studies of nitrile rubber fractured surfaces. *Rubber Chem. And Technol.* **53**, 321-326
 Donnet, J.B. 2003 Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Comp. Sci. and Technol.* **63**, 1085
 Gerspacher, M., O'Farrell, C.P., Yang, H.H., A proposed mechanism for the reinforcement of elastomers by carbon black
 Kim, J.H., Jeong, H.Y. 2005 A study on the material properties and fatigue life on natural rubber with different carbon blacks. *Intern. J. of Fatigue* **27**, 263-272
 Legorju, K. 1998 Influence de la cristallisation sous contrainte sur l'endurance et la propagation des fissures de fatigue dans les élastomères. Thèse de doctorat du CNAM, Paris
 Mathew, N.M.; Bhowmick, A.K., hindaw, B.K., De, S.K. 1982 Scanning electron microscopy studies on tensile rupture rubber. *J. Of Mat. Sci.* **17**, 2594-2598

