



HAL
open science

Modélisation de la nanostructure d'un élastomère chargé

Aurélie Jean, Sabine Cantournet, Samuel Forest, Dominique Jeulin, Valérie Mounoury, Franck N'guyen

► **To cite this version:**

Aurélie Jean, Sabine Cantournet, Samuel Forest, Dominique Jeulin, Valérie Mounoury, et al.. Modélisation de la nanostructure d'un élastomère chargé. CFM 2007 - 18ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2007, Grenoble, France. hal-03362358

HAL Id: hal-03362358

<https://hal.science/hal-03362358>

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.

Modélisation de la nanostructure d'un élastomère chargé

A. Jean, S. Cantournet, S. Forest, D. Jeulin, V. Mounoury & F. N'Guyen

Mines de Paris - ParisTech
Centre des Matériaux P.M. Fourt CNRS-UMR 7633, Evry cedex, France
Centre de Morphologie Mathématique, Fontainebleau cedex, France
aurelie.jean@ensmp.fr

Résumé :

Les matériaux élastomères chargés en Noir de Carbone constituant la gomme des matériaux pneumatiques sont habituellement considérés comme homogènes à l'échelle de la structure. À une échelle plus fine, de l'ordre du micromètre ils présentent une structure hétérogène. Cette microstructure biphasée (matrice + inclusions) caractérise le mélange polymère-Noir de Carbone (NC).

Les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau élastomère chargé dépendent très fortement de ses caractéristiques microstructurales. On cherche à établir le lien existant entre les deux échelles d'étude (structure et microstructure). On identifie la microstructure par la morphologie des charges de Noir de Carbone dans la matrice polymère et par les propriétés mécaniques de chacun des constituants.

On modélise ici la morphologie du matériau d'étude à l'échelle microscopique pour laquelle les deux phases sont mises en jeu (matrice polymère + NC). La modélisation choisie s'appuie sur des outils de la morphologie mathématique et a largement été étudiée dans de nombreux travaux. L'observation et la caractérisation de la microstructure à modéliser s'effectue à l'aide d'outils tels que la microscopie à transmission ou encore l'analyse d'images.

Abstract :

Several materials, assumed homogeneous at a specific scale, are heterogenous at lower scale. The properties of these materials can be described at one scale only or at different ones, the purpose being to link properties between the different scales.

This study is based on rubber filled with carbon black. Actually, at the nanoscopic scale, the filled rubber is heterogenous regarding microstructure and mechanical properties.

In this work, we propose to describe the morphology of the material at the nanoscopic scale to model it with mathematical morphology approach. The observation and the characterization of the microstructure is based on using of TEM (Transmission Electronic Microscope) and image analysis.

Mots-clefs :

microstructure hétérogène, modélisation, morphologie mathématique

1 Introduction

À partir d'un modèle mathématique décrivant la dispersion d'amas de particules (paragraphe 2.3), on simule la microstructure d'agrégats de Noir de Carbone dans une matrice polymère. On propose ici une méthode d'identification des paramètres de ce modèle à partir des observations de microstructure issues de la microscopie à transmission et des grandeurs morphologiques qui en découlent (paragraphe 2.4).

2 Modélisation de la microstructure

Modéliser la morphologie d'un matériau afin de comprendre son comportement mécanique, c'est avant tout l'observer et le caractériser, avant de proposer un modèle permettant de simuler sa microstructure.

2.1 Observations

Des observations au MET (Microscope Électronique à Transmission) ont permis d'acquérir un ensemble de clichés destinés à la caractérisation (Figure 1a). Il est nécessaire de disposer d'un nombre suffisant de clichés pour obtenir une caractérisation représentative du matériau d'étude. Cette campagne d'acquisition d'images fait suite au travail de recherche de caractérisation microstructurale d'une thèse précédente [Pécastaings, G. (2005)].

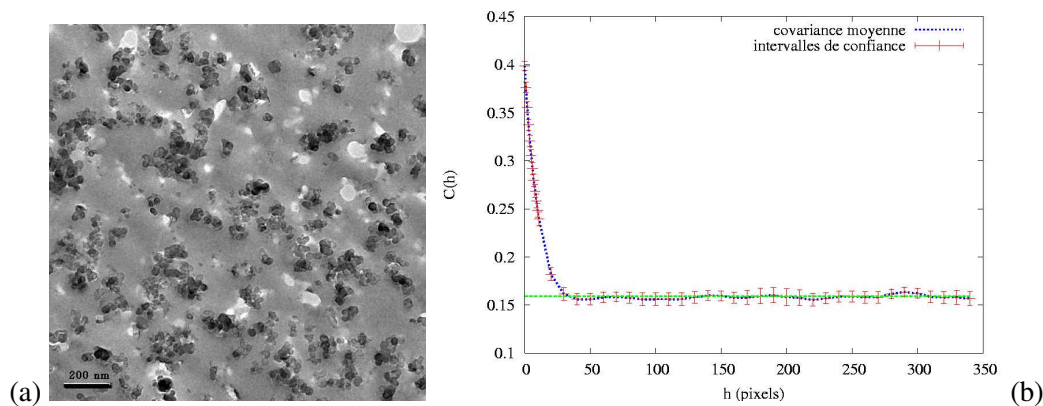


FIG. 1 – (a) : Cliché MET ($e = 40nm$ et $Vv_{NC} = 20\%$ - 1 pixel = $3.2nm$) - (b) : covariance moyenne expérimentale

2.2 Caractérisation

Trois échelles sont identifiées sur les clichés de microscopie ; l'échelle de la particule comme étant la plus petite entité physique de la microstructure, l'échelle de l'agrégat dite d'inclusion qui est la plus petite entité structurante et l'échelle de la matrice polymère que l'on nomme aussi échelle d'exclusion car ne contenant aucun agrégat de noir de carbone. On caractérise la dispersion du Noir de Carbone dans la matrice polymère sur l'ensemble des clichés préalablement segmentés en mesurant la covariance [Matheron, G. (1965), Serra, J. (1982)]. La covariance est définie comme la probabilité qu'un bi-point de distance h appartienne à l'ensemble dont on veut étudier la dispersion (Figure 1b). Sur la courbe de covariance on identifie la fraction volumique de l'ensemble étudié ($C(h = 0) = Vv$). on identifie également la longueur caractéristique de l'ensemble qu'est la longueur $h = L_c$ pour laquelle la covariance atteint sa portée ($C(h = L_c) = C(h \rightarrow \infty) = Vv^2$) et qui se définit comme la plus grande longueur existante au sein de la microstructure. C'est à partir de cet outil que seront identifiés les paramètres du modèle défini ultérieurement (paragraphe 3). On décide d'approcher chacune des ces trois échelles par des modèles aléatoires de sphères.

2.3 Modélisation

On choisit de modéliser les trois échelles par la combinaison de trois schémas Booléens de sphères [Jeulin, D. *et al.* (1996), Jeulin, D. *et al.* (1997), Savary, L. *et al.* (1999), Jeulin, D. *et al.* (2006), Moreaud, M. (2006)], en ne conservant que les particules dont les centres se situent dans l'ensemble résultant de l'intersection des inclusions et du complémentaire des exclusions. Les particules finalement conservées forment les agrégats observés en microscopie.

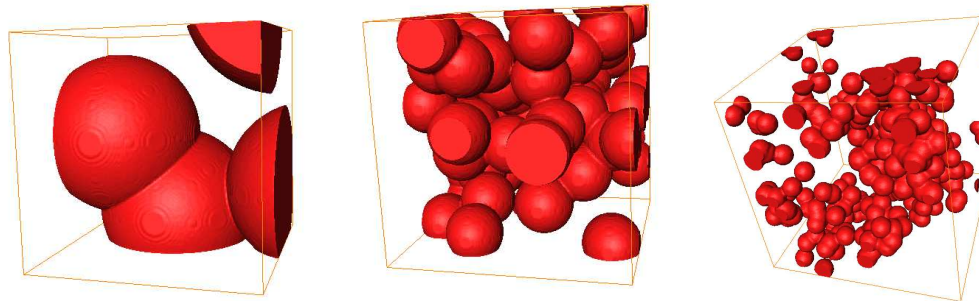


FIG. 2 – exclusions - inclusions - agrégats

L'expression analytique de la covariance d'une telle simulation étant difficilement exploitable, on cale les paramètres du modèle sur la covariance expérimentale par rapport à la covariance analytique d'un modèle d'intersection de trois schémas Booléens basée sur l'équation d'intersection d'ensemble :

$$A_{NC} = A_p \cap A_i \cap A_e^c \quad (1)$$

$$Vv_{NC} = Vv_p \times Vv_i \times (1 - Vv_e) \quad (2)$$

$$C_{NC}(h) = C_p(h) \times C_i(h) \times Q_e(h) \quad (3)$$

Avec $C(h)$ et $Q(h)$ respectivement la covariance de l'ensemble et de son complémentaire, fonction de Vv la fraction volumique et $r(h) = f(R)$ le covariogramme géométrique normalisé fonction du rayon des sphères. Le modèle est par définition identifiable à partir d'images obtenues sur lames minces différentes des lames destinées à l'observation d'une épaisseur de $40nm$ en moyenne, non négligeable par rapport au rayon des particules. On corrige cette épaisseur dans le modèle par rapport à la covariance et à la fraction volumique des particules. Pour cela, on associe la covariance des particules à un schéma Booléen de sphéro-cylindres [Savary, L. *et al.* (1999)], correspondant à un schéma Booléen de sphères dilatées d'une distance égale à l'épaisseur des lames d'observations.

2.4 Identification des paramètres

On présente dans ce paragraphe une méthodologie d'obtention du jeu de paramètres modélisant le plus justement possible la microstructure à simuler. L'identification s'articule principalement autour de deux étapes (figure 3) ; l'identification d'un premier jeu de paramètres en ajustant la covariance analytique sur la covariance expérimentale et l'optimisation de ce jeu par rapport à la covariance sur le modèle numérique. Pour chaque schéma Booléen deux paramètres sont définis, le rayon et la fraction volumique des sphères. Le rayon des particules est un paramètre supposé connu, cinq paramètres doivent alors être identifiés. Ces paramètres sont les suivants ; Vv_p (particules), R_i , Vv_i (inclusions), R_e , Vv_e (exclusions).

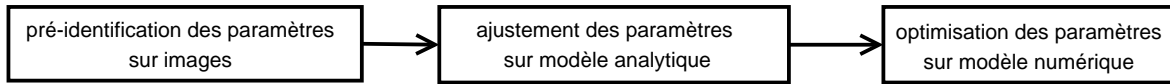


FIG. 3 – Méthode d'identification des paramètres du modèle

On propose de pré-identifier un jeu de paramètres sur les images de MET préalablement segmentées. On identifie les fractions volumiques et les rayons des sphères de chacun des schémas Booléens du modèle par des opérations morphologiques issues de l'analyse d'image (granulométrie par ouverture, mesure d'objets). Cette méthode permet lors de l'ajustement de la covariance analytique sur la covariance expérimentale, en évitant la présence de minima locaux dans le domaine exploré, de converger vers des valeurs physiques appropriées à la microstructure étudiée.

Pour ajuster le modèle analytique on utilise l'optimiseur du code ZéBuLoN (ENSMP - ONERA - NWNumerics).

Le jeu de paramètres finalement ajusté est ensuite optimisé par rapport à la covariance sur le modèle numérique. La covariance numérique est mesurée et moyennée sur une vingtaine de simulations de lames épaisses (figure 4b), ces dernières étant projetées dans le plan afin de récupérer des clichés de microscopie dits clichés de microscopie numérique (figures 4c et 5b). La covariance numérique obtenue est comparée à la covariance expérimentale.



FIG. 4 – (a) : simulation 1600nm de côté - (b) : lame épaisse (40nm) - (c) : cliché MET numérique

L'algorithme choisi, implanté dans ZéBuLoN est l'algorithme Levenberg-Marquardt [Marquardt, D.W. (1963)]

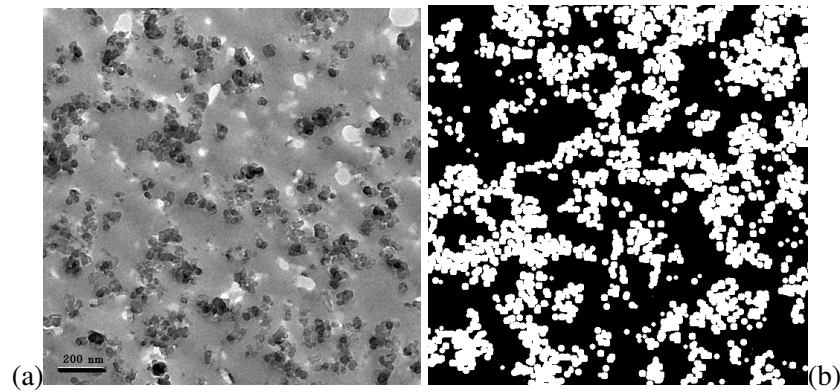


FIG. 5 – Comparaison (a) : MET - (b) : MET-Numérique

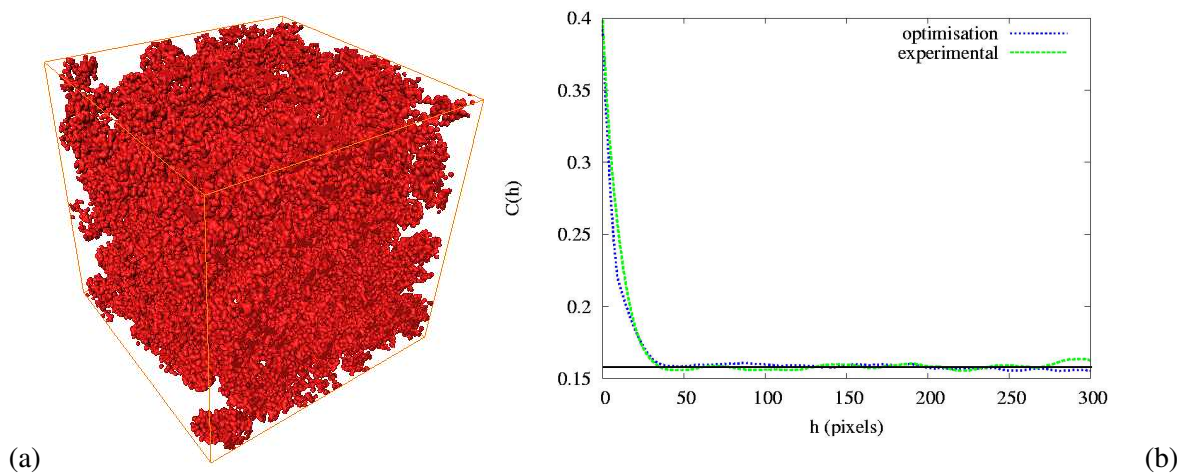


FIG. 6 – (a) : Simulation (1600nm de côté) - (b) : Optimisation de la covariance

3 Conclusions

À partir d'une combinaison de trois schémas Booléens, la microstructure d'un élastomère chargé en Noir de Carbone a été modélisée, simulée et confrontée à des images MET. Cette combinaison est nécessaire pour mettre en évidence le caractère multi-échelles de la microstructure. Une méthodologie d'identification des paramètres du modèle a été proposée.

4 Perspectives

L'objectif à présent, à partir de microstructures tridimensionnelles simulées, de rechercher un VER (Volume Élémentaire Représentatif) pour les caractéristiques retenues. Une étude de VER pour la fraction volumique et donc pour la morphologie est en cours. Par la suite, on envisage de procéder à une recherche de VER pour le module d'Young. Des simulations numériques seront effectuées sur ce VER afin de pouvoir retrouver les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau. Ces propriétés mécaniques macroscopiques sont validées expérimentalement par des essais mécaniques comme des essais de propriétés dynamiques caractérisant la non linéarité du matériau.

Remerciements :

Cette étude est réalisée grâce au concours et au soutien de la société Michelin, notre partenaire industriel.

Références

- Delarue, A. 2001 Prédiction du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie - Doctorat des Mines de Paris
- Moreaud, M. 2006 Propriétés morphologiques multi-échelles et prédiction du comportement diélectrique de nanocomposites - Doctorat des Mines de Paris
- Pécastaing, G. 2005 Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites-noir de carbone - Doctorat de l'Université de Bordeaux I.
- Jeulin, D., Le Coënt, A. 1996 Morphological modeling of random composites *Proceedings of the CMDS8 Conference (Varna, Bulgaria, 11-16 June 1995)*, K.Z. Markov (ed), World Scientific Publishing Company, pp.199-206
- Jeulin, D., Savary, L. 1997 Effective Complex Permittivity of Random Composites *Journal de Physique I France, section Condensed Matter*, 1123-1142
- Matheron, G. 1965 Les variables régionalisées et leur estimation *Paris, Masson, 1965*
- Serra, J. 1982 Image Analysis and mathematical morphology *London Academic Press, 1982*
- Marquardt, D.W. 1963 An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, vol. 11, N.2, 431-441
- Savary, L., Jeulin, D. & Thorel, A. 1999 Morphological Analysis of carbon-polymer composite materials from thick sections *Acta Stereological*, vol. 18, No.3, 297-303
- Jeulin, D. & Moreaud, M. 2006 From Nano to Macro : a multiscale morphological approach of the dielectric permittivity of carbon-black nanocomposites, invited lecture *Proc. International Symposium of the 10th Japanese-European International Conference on Composite Materials (26-28 september 2006)*, Ueda (Japan).