

1. INTRODUCTION	1
2. MECANISME DE CAVITATION DANS DES POLYMERES CHOC ET LES ELASTOMERES	2
2.1. Paramètres micromécaniques de contrôle de la cavitation.....	2
2.2. Cavitation ou croissance de cavité ?	2
2.3. Phénoménologie classique du comportement des élastomères	3
2.3.1. Relation entre les modules d'élasticité linéaire en petites déformations	4
2.3.2. Modèles de comportement hypérelastiques	4
2.4. Mises en évidence du mécanisme de cavitation dans les élastomères	4
2.4.1. Cavitation dans une pièce massive.....	4
2.4.2. Cavitation dans des inclusions d'élastomère.....	5
2.4.3. Cavitation au voisinage d'une particule rigide.....	7
2.4.4. Cavitation dans des réseaux interpénétrés ou certains semi-cristallins	8
2.5. Modèles basés sur les champs de contraintes – instabilité élastique.....	8
2.6. Modèles à énergies surfaciques	10
2.7. Cavitation dans une inclusion d'élastomère.....	13
2.8. Bilan des modèles de cavitation.....	15
2.9. Perspectives pour la modélisation de la cavitation	15
3. INTERACTION MECANIQUE ENTRE HETEROGENEITES SPHERIQUES	17
3.1. Objectifs.....	17
3.2. L'inclusion équivalente et son exploitation	17
3.3. Conclusions et perspectives pour le calcul des interactions.....	17
4. ELEMENTS SUR LA RUPTURE DE POLYMERES	18
4.1. Problématique	18
4.2. Influences de la vitesse de propagation de la fissure	18
4.3. Perspectives pour les études de rupture dynamique	19
5. MODELISATION MICROMECHANIQUE EN GRANDES DEFORMATIONS	19
5.1. Modèle micromécanique	19
5.2. Transition de la cinématique de déformation	19
6. CONCLUSIONS	19
RÉFÉRENCES	23

1. INTRODUCTION

Mon arrivée à l'Ecole d'Application des Hauts Polymères, en octobre 1992, marquait la volonté du Centre National de la Recherche Scientifique de renforcer la modélisation mécanique au sein de l'Institut Charles Sadron, dans le cadre des actions du Pôle Interdisciplinaire pour la Recherche sur les Matériaux. Durant ces dernières années, une équipe mécanique et physique des polymères solides s'y est structurée, sous la direction de Robert Schirrer, autour d'instrumentations expérimentales originales spécifiquement développées pour l'étude des propriétés mécaniques des polymères à l'état solide ainsi que d'outils de simulations numériques adaptés à la mécanique des milieux continus.

La complexité du comportement mécanique des polymères relève principalement de deux aspects. D'une part, à l'échelle moléculaire, les mouvements sont fortement thermo-activés et présentent des coopérativités à échelles variables difficiles à modéliser. De plus, un polymère amorphe en dessous de sa température de transition vitreuse (T_g) se trouve hors équilibre thermodynamique. Certains auteurs considèrent la déformation plastique comme une déformation viscoélastique non recouvrée. L'impossibilité de reptation, ou diffusion des macromolécules, en dessous de T_g se traduit par une limite élongationnelle. En d'autres termes, la reptation permettrait de former expérimentalement des fils à partir de barreaux en traction. Lorsque ceci est impossible, des mécanismes d'endommagement et rupture apparaissent. Leurs apparitions peuvent parfois être modélisées à l'aide du formalisme d'Eyring. L'énergie et le volume d'activation d'un mécanisme, issus de ce formalisme, rendent compte de la nature et de l'étendue des mouvements coopératifs qui lui sont associés. L'approche par la mécanique des milieux continus peut convenir à la description phénoménologique du comportement mécanique mais l'analyse du comportement en relation avec les paramètres physico-chimiques du polymère n'est pas de son ressort.

D'autre part, à l'échelle de la microstructure, lorsque le polymère est multiphasé, les morphologies sont diverses et le comportement des phases est souvent mal connu. En effet, le confinement des polymères aux interfaces peut modifier le comportement des constituants par action physico-chimique. Une modification efficace et rapide des propriétés mécaniques nécessite de pouvoir identifier les contributions d'ordre physico-chimique de celles d'ordre mécanique. Une approche par la mécanique des milieux continus peut parfois permettre de formaliser la loi de mélange pour les propriétés mécaniques ou de quantifier les valeurs locales des champs de sollicitation mécaniques.

Nous avons choisi de centrer nos recherches sur le renfort au choc des polymères par des nodules d'élastomère pour la relative simplicité morphologique de certains d'entre eux. La compréhension des mécanismes d'endommagement et de rupture des polymères renforcés présente un enjeu considérable pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Dans un premier temps, afin de s'affranchir des effets de gradient des champs mécaniques, l'étude de l'endommagement a fait l'objet de sollicitations uniformes et dissociée des considérations de fissuration. De nombreuses et importantes informations ont pu être collectées sous ce mode de déformation et notre compréhension du mécanisme de cavitation a pu progresser. Quoique de nombreux éléments concernant la cavitation dans les élastomères soient encore sujet à controverses, une modélisation du mécanisme de cavitation dans les polymères choc a pu être proposée. Par ailleurs, il se dégage des résultats récents que la cavitation joue plus pleinement son rôle "plastifiant" sous un état de contrainte triaxial du type de ceux rencontrés en sommet de fissure. Malheureusement, à la complexité des gradients de champs liés à la rupture viennent encore s'ajouter des effets inertiels car un frein au développement des polymères choc réside dans la fragilité persistante aux hautes vitesses de sollicitations.

J'ai estimé que la mise au point d'outils de calcul des interactions mécaniques entre les nodules d'élastomère, la compétition entre cavitation et plasticité et la mise au point de

moyens de mesure spécifiques en rupture constituaient des points de passage obligé pour l'amélioration de la compréhension des mécanismes de renforcement de la ténacité et de la ductilité. Depuis 1995, j'ai mené mes recherches sur ces trois fronts en parallèle. Les résultats récents obtenus dans ces domaines correspondent à la rédaction du présent mémoire. En conséquence, il est constitué de parties relativement indépendantes dont certaines sont des articles scientifiques publiés tandis que les autres sont encore inédites. Dans ces dernières, des perspectives sont envisagées pour des développements futurs.

Les résultats concernant mes travaux de recherche en thèse de doctorat d'université ne figurent pas dans ce mémoire car ces travaux n'ont pas été poursuivis après 1992. Néanmoins les approches micromécaniques et expérimentales s'inscrivent dans la continuité.

2. MECANISME DE CAVITATION DANS DES POLYMERES CHOC ET LES ELASTOMERES

2.1. PARAMETRES MICROMECHANIQUES DE CONTROLE DE LA CAVITATION

L'étude de l'endommagement du PMMA choc avait déjà fait l'objet de la thèse d'Olivier Mauzac sous la direction de Robert Schirrer, à l'Ecole d'Application des Hauts Polymères, lorsque j'ai entrepris la poursuite de ce travail en 1992. A cette époque, le mécanisme de cavitation avait donné lieu à de nombreuses observations expérimentales, mais aucune modélisation n'expliquait, par exemple, la sensibilité du mécanisme à la taille des domaines d'élastomère. Nous avons d'abord choisi d'utiliser expérimentalement le blanchiment, lié à l'endommagement, pour collecter des informations sur ce mécanisme et ses transitions (voir page 26). Nous avons ensuite proposé une modélisation du mécanisme de cavitation dans des inclusions sphériques d'élastomères (voir page 40). Il est apparu que le niveau de contrainte hydrostatique en était un facteur clef. Les couplages entre la forme des domaines d'élastomère et l'écoulement plastique dans la matrice avec le niveau de contrainte hydrostatique ont donc été explorés (voir page 59). On montre que, d'une part, les domaines allongés dans la direction perpendiculaire à la plus grande contrainte principale subissent la plus forte dépression hydrostatique et que, d'autre part, la trace du tenseur des contraintes macroscopiques est la variable pertinente à relier à la dépression hydrostatique dans l'élastomère (voir page 75). Il semble que la cavitation n'influence qu'au deuxième ordre la ductilité en ce qui concerne la traction uniaxiale et la poursuite des études avec des sollicitations triaxiales, typiques de celles rencontrées en sommets de fissures, fourniront certainement des résultats intéressants.

Trouver une relation entre les caractéristiques physico-chimiques du réseau macromoléculaires et la propension à la cavitation présente désormais un enjeu considérable pour l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères. Le passage en revue suivant des principaux modèles de cavitation met en évidence la persistance d'une problématique : la mécanique des milieux continus peut-elle résoudre, à elle seule, le problème de la genèse d'une cavité dans les élastomères ?

2.2. CAVITATION OU CROISSANCE DE CAVITE ?

Il convient de distinguer les études concernant la naissance d'une cavité de celles concernant la croissance d'une cavité préexistante. Les études de croissance de cavité dans des matériaux susceptibles de générer un écoulement plastique font généralement apparaître un phénomène stable, du moins en présence d'écrouissage (J. R. Rice et D. M. Tracey, 1969 ; D. M. Tracey, 1971 ; B. Budiansky et al., 1982). A l'opposé, la croissance d'une cavité dans un élastomère présente généralement une instabilité. On pourrait s'interroger sur cette distinction puisque pour un chargement monotone croissant, il est possible d'assimiler un comportement élastique non linéaire à un comportement plastique. De plus, les deux types de matériaux peuvent, en première approximation, également être assimilés à des matériaux

incompressibles. La différence réside essentiellement dans les niveaux de dépression hydrostatique généralement considérés. Pour l'élastomère la dépression envisagée est de l'ordre de grandeur de son module d'Young (module en traction uniaxiale aux petites déformations) alors que pour le polymère vitreux amorphe elle est de l'ordre du seuil d'écoulement plastique, 10 à 100 fois moindre que son module d'Young. Par ailleurs, la plupart des problèmes sont traités en conditions aux limites en contrainte de Cauchy pour les élastomères, alors qu'en général on considère des vitesses de déformations imposées à l'infini pour les matériaux à écoulement. Quoiqu'il en soit, il est montré plus loin que les études de croissance de cavité sont relativement abouties pour la plupart des lois de comportement avec durcissement et en l'absence d'interactions mécaniques entre cavités. En conséquence, essentiellement la naissance d'une cavité dans les élastomères et la croissance d'une cavité en présence d'interactions présentent encore un enjeu considérable pour les matériaux polymères.

L'étude des polymères renforcés au choc par adjonction d'élastomère fait d'abord appel au problème de la naissance d'une cavité dans l'élastomère, puis à la croissance de cette cavité par écoulement viscoplastique. En effet, le mécanisme de cavitation est peu consommateur d'énergie en regard du travail plastique de croissance de cavité. L'analyse de la cavitation est néanmoins essentielle pour le renfort au choc dont le principe est la multiplication des sites de dissipation. Il s'agit que la formation d'une cavité ou d'une craquelure ne conduise pas à une instabilité macroscopique mais seulement à la germination d'une cavité microscopique. L'instabilité est évitée lorsque les concentrations de contraintes sont confinées dans de petits domaines afin de limiter l'extension des nouvelles surfaces internes. Ceci est réalisé le plus souvent en ajustant la fraction volumique d'élastomère, de sorte que les inclusions interagissent mécaniquement.

Enfin, lorsque l'on considère les faibles vitesses de déformation ou la déformation à température proche de la température de transition vitreuse, le matériau accommode la déformation imposée par déformation viscoplastique avant l'apparition de cavité. Bien que ce domaine de sollicitation présente un intérêt scientifique quant aux non-linéarités de comportement, il présente un faible intérêt quant à l'optimisation des matériaux qui sont généralement relativement tenaces sous ces conditions. On s'intéressera donc plus utilement aux domaines où la matrice présente une élasticité dominante qui a tendance à rendre le matériau renforcé fragile.

2.3. PHENOMENOLOGIE CLASSIQUE DU COMPORTEMENT DES ELASTOMERES

Glossaire	
ω	densité d'énergie de déformation
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$	Taux d'élongation dans le repère principal du tenseur des déformations de Green Lagrange ($\lambda_i = (l_i + \Delta l_i) / l_i$, où l_i est une longueur)
I_1, I_2, I_3	Invariants du tenseur des déformations $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ $I_2 = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2}$ $I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \Leftrightarrow \Delta V / V = (I_3^{1/2} - 1)$, où V est un volume.
E	module d'Young du matériau, mesuré en petites déformations
μ	module de cisaillement, mesuré en petites déformations
k	module de compressibilité, les déformations volumiques sont généralement naturellement petites
ν	Coefficient de Poisson

2.3.1. Relation entre les modules d'élasticité linéaire en petites déformations

$$\nu = (0.5 - \mu / 3k) / (1 + \mu / 3k) \quad (1)$$

$$\mu = E / (2 (1 + \nu)) \quad (2)$$

généralement pour les élastomères $\mu \ll k$ donc $\nu \approx 0.5$ et $E \approx 3 \mu$. On remarque que ν est connu avec précision au voisinage de 0.5.

2.3.2. Modèles de comportement hypérelastiques

Loi de Mooney – matériau néo-hookéen incompressible

$$\omega = C_1 (I_1 - 3) = E / 6 (I_1 - 3) \quad (3)$$

Loi de Mooney-Rivlin – matériau incompressible

$$\omega = C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3) \quad (4)$$

Loi de Blatz – matériau compressible

$$\omega = (2\mu / n) I_E + B (I_E)^m \quad \text{avec} \quad I_E = \sum_{i=1,n} (\lambda_i^n - 1) / n \quad (5)$$

B, n et m sont des constantes.

Loi de Blatz-Ko – matériau compressible

$$\omega = (\mu f / 2) \{ I_1 - 3 + [(1 - 2\nu) / \nu] I_3^{-2\nu / (1 - 2\nu)} \} + (\mu [1 - f] / 2) \{ I_2 - 3 + [(1 - 2\nu) / \nu] [I_3^{2\nu / (1 - 2\nu)} - 1] \} \quad (6)$$

f est une constante, μ et ν sont mesurés en petites déformations.

2.4. MISES EN EVIDENCE DU MECANISME DE CAVITATION DANS LES ELASTOMERES

2.4.1. Cavitation dans une pièce massive

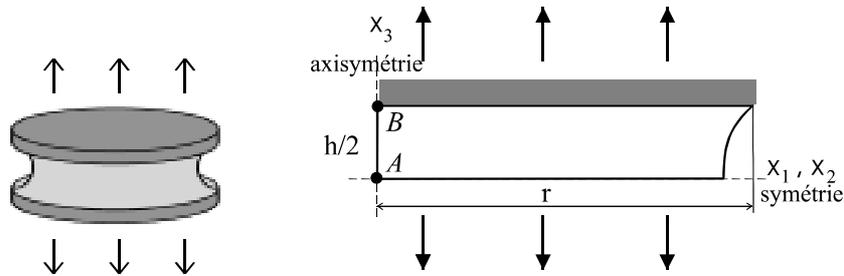


Fig. 1. Géométrie d'essai dite 'Poker Chip Test' générant une composante hydrostatique majoritaire au centre de l'échantillon d'élastomère. L'axe x_3 est l'axe d'axisymétrie.

Parmi les premières expériences de cavitation dans les élastomères, citons celles de A. N. Gent et P. B. Lindley en 1959. Elles consistent à mettre en traction un cylindre plat collé entre deux plateaux métalliques afin de générer une composante hydrostatique de la contrainte majoritaire au centre de l'échantillon (Fig. 1). La courbe de traction manifeste un changement de pente correspondant à l'apparition d'une cavité centrale. Les observations et mesures de G. H. Lindsey en 1967 confirment ce phénomène. Leurs analyses des champs de contraintes indiquent une dépression hydrostatique maximale au centre de l'échantillon (point A sur la Fig. 1).

$$F / S = 1 / 6 \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma}) (1 + 2 h^2 / r^2) \quad \text{pour } 2 < r / h < 30 \quad (7)$$

où F est la traction exercée sur les plateaux, S la surface d'un plateau, r et h respectivement le rayon et la hauteur du cylindre d'élastomère et $\boldsymbol{\sigma}$ le tenseur des contraintes au centre de

l'échantillon. Une analyse détaillée des contraintes en A et B, calculées par éléments finis en grandes déformations, est fournie en Fig. 2 pour des rapports r/h compris entre 1 et 5, pour le modèle de comportement néo-hookéen de l'éq. (3). Lorsque l'hypothèse $h \ll r$ ne vaut plus, le calcul pour un module d'Young $E = 1$ MPa et un module de compressibilité $k = 2$ GPa prédit que la dépression, σ_h , est légèrement plus élevée en B, au niveau des plateaux.

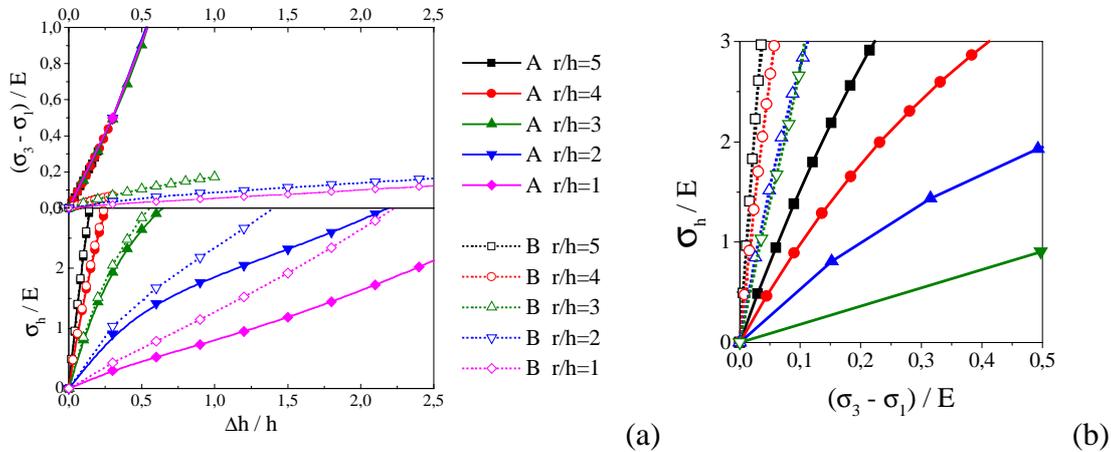


Fig. 2. Evolutions des contraintes aux points A et B pour la géométrie de la Fig. 1, pour divers rapports rayon sur hauteur. – (a) Contraintes hydrostatique et déviatorique en fonction de la déformation globale – (b) Contrainte hydrostatique en fonction de la contrainte déviatorique.

Les résultats de A. N. Gent et P. B. Lindley de 1959, font apparaître une relation linéaire entre la dépression critique déclenchant l'apparition de cavité, précurseur de la rupture (Fig. 3), et le module d'Young, E , du matériau. La pente de la droite est proche de celle ($5E/6$) prédite par l'instabilité élastique dans des matériaux néo-hookéens.

(A. N. Gent & P. B. Lindley, 1959)

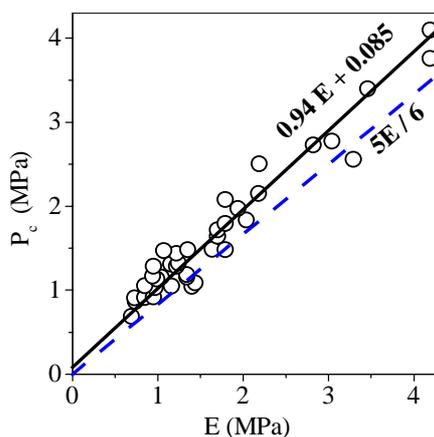


Fig. 3. Corrélation entre la dépression critique conduisant à l'apparition de cavité dans un élastomère et son module d'Young (traction sur un cylindre, $r = 10$ mm, $h = 3$ mm).

2.4.2. Cavitation dans des inclusions d'élastomère

Lorsque l'élastomère est inclus dans une matrice polymère rigide, il se comporte en première approximation comme un fluide compressible (Fond et al., 1996), c'est à dire que les contraintes tangentielles transmises à l'interface sont quasiment nulles. Les sollicitations mécaniques engendrent donc des contraintes essentiellement hydrostatiques dans les inclusions. Dans le cas d'inclusions sphériques à cœur souple, la cavité apparaît généralement au centre, pour une dépression de l'ordre de 30 MPa. On constate expérimentalement une

compétition entre le mécanisme d'écoulement plastique dans la matrice et le mécanisme de cavitation dans les inclusions d'élastomères et le mécanisme de craquelage, lui-même dépendant de la capacité de cavitation des matériaux (R. Schirrer et al., 1996 ; R. Schirrer et C. Fond, 1996).

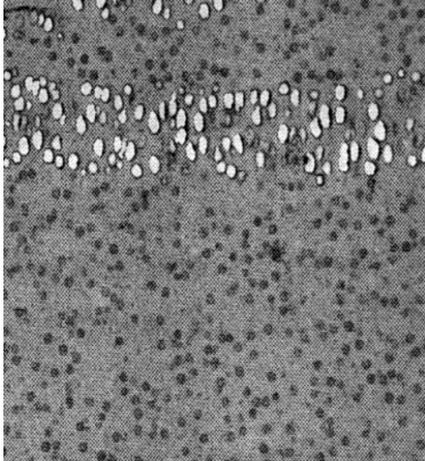


Photo 1. Bande de dilatation observée dans un PC modifié (d'après C. Cheng et al., 1995)

Le renfort au choc est généralement associé aux déformations volumiques (O. Frank et J. Lehmann, 1986 ; P. Béguelin et H. H. Kausch, 1997). Aux vitesses de déformations lentes et températures proches de T_g , la cavitation n'apparaît pas car l'écoulement plastique dans la matrice empêche la dépression hydrostatique dans les inclusions d'atteindre des valeurs critiques. Ceci est visualisé en Fig. 4. Aux vitesses de déformation élevées et basses températures, on observe des cavitations multiples et relativement désordonnées bien avant que l'écoulement plastique ne se manifeste. Dans le régime intermédiaire (Fig. 5) les deux mécanismes sont concomitants et l'on observe, en absence de craquelage, sur la photo 1 la formation de bandes de dilatation (C. Cheng et al., 1995 ; A. Lazzeri et C. B. Bucknall, 1993).

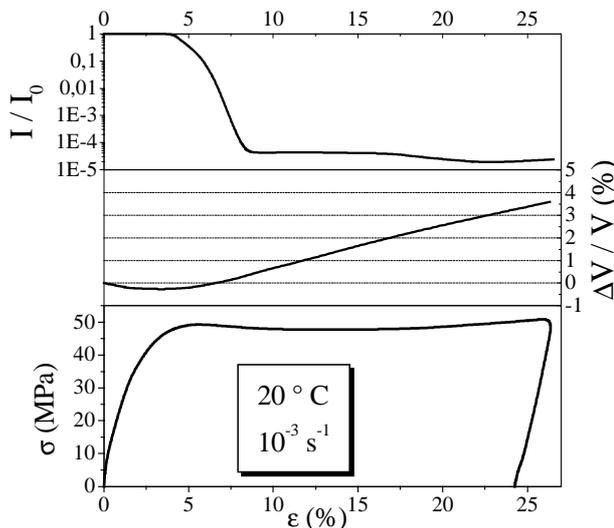


Fig. 4. Essai de traction uniaxiale sur un PMMA choc initialement transparent. (bas) Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie. (milieu) Variation de volume résiduelle en fonction de la déformation vraie. (haut) Intensité lumineuse transmise en fonction de la déformation vraie.

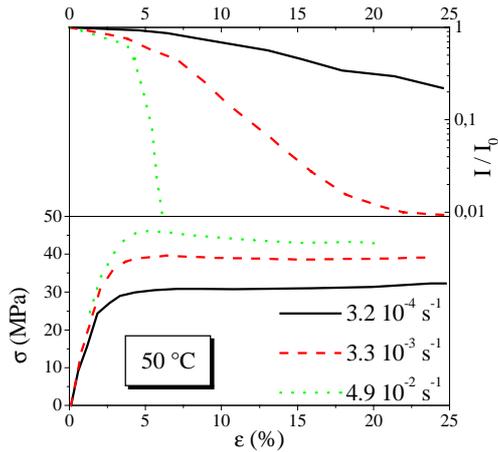


Fig. 5. Essai de traction uniaxiale sur un PMMA choc initialement transparent – effet de la vitesse de déformation. (bas) Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie. (haut) Intensité lumineuse transmise en fonction de la déformation vraie.

2.4.3. Cavitation au voisinage d'une particule rigide

La Fig. 6 montre comment une particule rigide dans une matrice d'élastomère, lorsque celle-ci est soumise à une traction uniaxiale, peut provoquer des cavitations à ses pôles. En effet, cette configuration fait apparaître une concentration de contrainte hydrostatique, visible en Fig. 7, double de la contrainte appliquée aux pôles de la particule. Une telle configuration permet l'observation car elle évite l'instabilité macroscopique de cavitation, la dépression hydrostatique étant confinée aux pôles. Cependant, pour les faibles adhésions élastomère/particule, le mécanisme de décohésion à l'interface devient dominant. Les travaux d'A. N. Gent et B. Park, en 1984, font apparaître que, pour les particules de grande dimension (typiquement 1 mm), le seuil de cavitation est corrélé avec le module d'Young du matériau. Cette même dépendance sera constatée par K. Cho et A. N. Gent, en 1988, dans le cas d'élastomère situé entre deux cylindres métalliques puis deux sphères métalliques. Un effet de taille est mis en évidence dans le cas des sphères, autant pour la cavitation que pour la décohésion d'interface. En effet, pour les petites particules, la contrainte critique semble varier avec la racine carrée de la taille du diamètre de la particule. Cette sensibilité à la taille n'est pas constatée dans le cas des expériences avec deux cylindres.

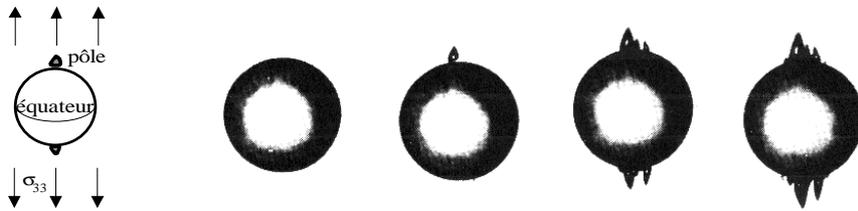


Fig. 6. Cavitation dans un élastomère aux pôles d'une particule rigide, en traction uniaxiale (d'après A. N. Gent et B. Park, 1984).

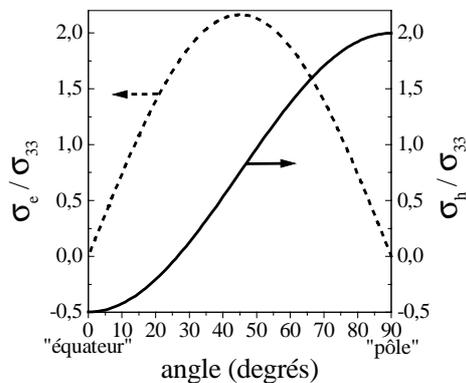


Fig. 7. Concentration des contraintes équivalentes de von Mises, σ_e , et hydrostatique, σ_h , pour cette configuration.

Dans le cas d'une particule sphérique à cœur rigide et écorce souple en élastomère dans une matrice polymère rigide, la cavitation apparaît aussi aux pôles. Les calculs montrent qu'en effet la dépression hydrostatique la plus élevée est rencontrée aux pôles et qu'elle est d'autant plus élevée que la fraction volumique d'élastomère dans la particule est petite (T. Riccò et al., 1978) (T. Riccò et al., 1979) (C. Fond, 2000). La concentration des contraintes ne dépend évidemment pas de la taille de la particule et n'apparaît que pour des fractions volumiques d'élastomère dans la particule inférieures à 0.5.

2.4.4. Cavitation dans des réseaux interpénétrés ou certains semi-cristallins

On observe aussi un blanchiment, donc cavitation, dans les polymères semi-cristallins (Buttler et al., 1998; Castagnet, 1998). La phase amorphe confinée entre les lamelles cristallines se comporte alors comme un élastomère. Mais la mauvaise connaissance de ses propriétés mécaniques ainsi que de la sollicitation locale rendent la modélisation micromécanique et toute quantification difficile.

2.5. MODELES BASES SUR LES CHAMPS DE CONTRAINTES – INSTABILITE ELASTIQUE

A. E. Green et W. Zerna montrent en 1954 que la dépression appliquée sur une sphère creuse, pour un matériau néo-hookéen (loi de Mooney) ne peut dépasser une valeur critique P_c . En effet, le calcul en grandes déformations met en évidence une instabilité élastique qui conduit à une inflation à l'infini pour P_c . On rappelle que dans ce cas, la quasi-incompressibilité permet d'écrire pour une cavité sphérique en milieu infini :

$$P_c < \frac{5}{2} \mu \Leftrightarrow P_c < \frac{5}{6} E \Leftrightarrow P_c < 5 C_1 \quad (8)$$

où P_c est la dépression hydrostatique critique au seuil de cavitation et μ et E sont respectivement les modules de cisaillement et d'Young aux petites déformations du matériau. Utilisant ces résultats, A. N. Gent et P. B. Lindley, en 1959, associent cette dépression critique admissible, P_c , au seuil de cavitation (Fig. 3). A. N. Gent et P. B. Lindley montrent que, pour une loi de type Mooney-Rivlin, décrite par l'éq. (4), il existe aussi une pression critique qui conduit à une instabilité élastique (Fig. 8). Ces analyses par la mécanique des milieux continus rendent le résultat indifférent à la taille de la cavité lorsque celle-ci se situe dans un milieu assimilable à un milieu infiniment grand. Il est donc implicitement admis la présence de micro-cavités préexistantes. L'hypothèse de présence de bulles de gaz dissous pendant l'élaboration est émise (G. H. Lindsey, 1967 ; A. N. Gent et D. Tompkins, 1969).

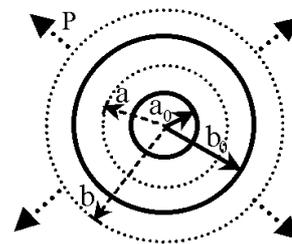
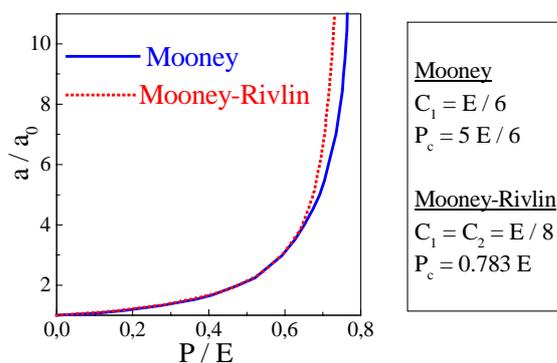


Fig. 8. Evolution de l'inflation du rayon intérieur d'une sphère creuse soumise à une dépression hydrostatique P ($a_0 \ll b_0$).

En 1982, J. M. Ball publie une analyse mathématique détaillée des conditions de stabilité d'une cavité sphérique sous sollicitation purement hydrostatique. Il met en évidence de façon générale l'existence de bifurcations d'équilibre depuis la solution homogène pour une classe de lois de comportement. Il montre que la prise en compte des effets inertiels ne change pas la nature instable de la solution au voisinage de P_c . M. S. Chou-Wang et C. O. Horgan

explorent, en 1989, plus particulièrement les lois de comportement dont la densité d'énergie s'exprime par :

$$\omega = E / 6n (\lambda_1^{2n} + \lambda_2^{2n} + \lambda_3^{2n} - 3) \quad (9)$$

Ils indiquent que l'exposant n doit être supérieur à 0.5 pour assurer l'ellipticité des équations constitutives. La solution est instable pour $n < 1.5$. La Fig. 9 fournit les valeurs de P_c pour des sphères creuses d'épaisseur variable. C. O. Horgan et T. J. Pence proposent, en 1989, une étude de la bifurcation d'équilibre pour des sphères composites, formées de deux sphères concentriques en matériaux incompressibles néo-hookéens, toujours en symétrie sphérique. Leur analyse indique qu'en plus de l'instabilité élastique qui amène à l'inflation à l'infini au-delà de P_c , certaines conditions rendent possible une bifurcation d'équilibre avec un rayon fini de la cavité intérieure.

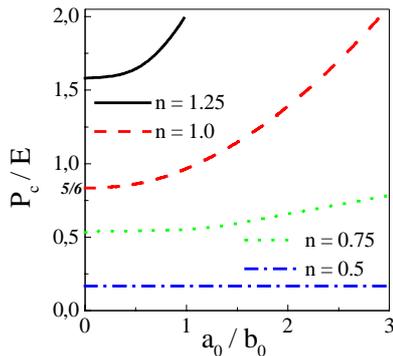


Fig. 9. Evolution de la dépression critique en fonction de l'épaisseur de la sphère creuse pour des lois de comportement élastiques non linéaires avec durcissements différents, décrites par l'exposant n (eq. 9). a_0 et b_0 sont définis en Fig. 8.

C. O. Horgan et R. Abeyaratne étudient, en 1986, le cas d'un cylindre contenant une cavité infiniment petite, en déformations planes, constitué d'un matériau compressible décrit par une loi de Blatz-Ko, décrite par l'éq. (6). Leur problème admet une solution avec bifurcation telle que la cavité ne s'accroît qu'au-delà d'un seuil critique. C. Fond et al., en 1996, calculent, en annexe, la dépression critique pour le problème de A. E. Green et W. Zerna, de 1954, dans le cas où le matériau néo-hookéen serait faiblement compressible ($k/\mu < 50$). Il apparaît que la solution obtenue est quasiment identique à celle d'un matériau idéalement incompressible.

- (Hou H.-S. & Abeyaratne R., 1992)
- - ○ - - (Chang Y.-W. & al., 1993)
- ⋯ □ ⋯ (Ganghoffer J. F. & Schultz J., 1995)

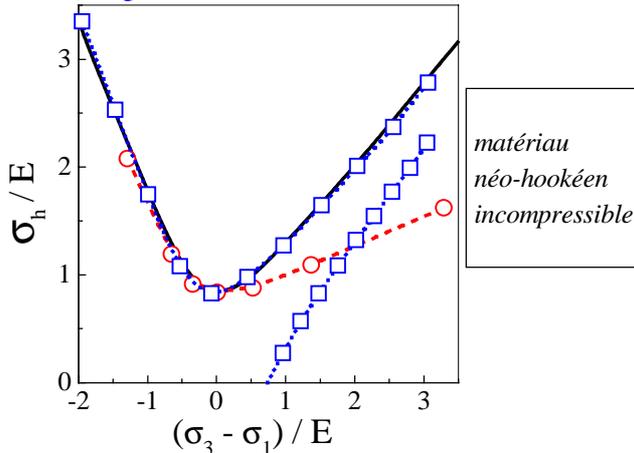


Figure 10. Compilation de résultats récents concernant les surfaces seuils de stabilité de forme de cavité ($\sigma_h = Tr(\sigma)$).

H.-S. Hou et R. Abeyaratne, en 1992, appliquent le principe des puissances virtuelles au problème de la stabilité de forme de cavité sous sollicitation triaxiale définie en contraintes. L'hypothèse de base est cinématique : tout domaine initialement sphérique centré sur la cavité devient ellipsoïdal. Le modèle s'applique aux matériaux néo-hookéens et plastiques parfaits

incompressibles¹. Les auteurs extraient de leurs solutions approchées une surface seuil de cavitation, qu'il serait préférable, à mon avis, de nommer surface seuil de stabilité de forme de cavité (Fig. 10). Y.-W. Chang et al. utilisent la méthode des éléments finis pour l'analyse de l'instabilité élastique dans les mêmes conditions. Les résultats numériques, quoique sensiblement différents pour la branche en tri-traction suivent la même tendance. Il semble qu'un cisaillement significatif superposé à la dépression hydrostatique retarde l'apparition de l'instabilité. Dans le même esprit, J. F. Ganghoffer et J. Schultz mènent en 1995 une analyse asymptotique. Il en ressort la possibilité d'existence d'une "branche" de bifurcation supplémentaire en traction. Les auteurs font néanmoins remarquer que leur analyse asymptotique d'ordre 1 peut s'avérer insuffisante dans le cas de la croissance d'une cavité de taille initiale nulle. Ainsi considérée, cette solution supplémentaire pourrait être un artefact de calcul.

Revenons à la distribution des contraintes dans le cas de la géométrie de la Fig. 1. Les précédents critères, reportés en Fig. 11, prédisent que la cavité ne pourra plus se former au centre de l'échantillon (point A) lorsque le rapport r/h sera inférieur à typiquement 2. En revanche, la cavitation pourra toujours apparaître sous les plateaux (point B). Le cas des essais de traction uniaxiaux classiques ne devrait donc pas être propice à la cavitation. Cependant, dans le cas d'un matériau néo-hookéen, pour atteindre une contrainte hydrostatique de l'ordre de $5E/6$, il faut un taux d'étirement, λ , de l'ordre de 7.5. Il est cependant difficile de conclure car, en général, le comportement des élastomères est mal décrit au voisinage de leur taux d'étirement limite.

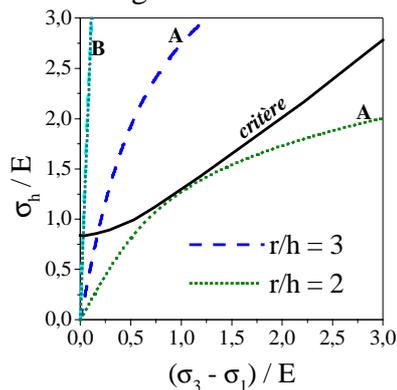


Fig. 11. Courbes de chargement aux point A et B de la Fig. 1 pour un élancement ($r/h = 3$) autorisant la cavitation en A et B et un élancement ($r/h = 2$) autorisant seulement la cavitation en B, selon les critères de H.-S. Hou et R. Abeyaratne, de 1992, ou de J. F. Ganghoffer et J. Schultz, de 1995, (matériau faiblement compressible, $w = E/6 (I_1 - 3)$, $k = 2000 E$).

2.6. MODELES A ENERGIES SURFACIQUES

Le modèle de A. N. Gent et D. A. Tompkins, de 1969, se situe à l'interface des modèles de cavitation basés sur les contraintes et ceux intégrant une énergie surfacique. Son originalité réside dans la prise en compte des forces des liaisons secondaires dans les cavités microscopiques. Ces forces tendent à refermer les cavités naissantes et peuvent être modélisées par une dépression interne P_i :

$$P_i = 2 \gamma / a = 2 \gamma / \lambda_a a_0 \quad (10)$$

où γ est la tension de surface de l'élastomère, a le rayon actuel de la cavité, a_0 le rayon initial et $\lambda_a = a / a_0$ est le taux d'étirement (traction équi-biaxiale) à la paroi interne. En remarquant que P_i tend vers l'infini lorsque a tend vers zéro, on met en évidence la limite de la modélisation des forces inter atomiques par la mécanique des milieux continus. Considérant

¹ Cette hypothèse est discutable en plasticité puisque divers auteurs (par exemple A. C. Steenbrink et al, 1997) ont pu montrer qu'une cavité sphérique pouvait croître en plasticité perpendiculairement à la direction de la plus grande contrainte principale. Etant donné qu'en régime élastique la croissance démarre parallèlement à cette direction, leur solution ne peut être cohérente avec les deux cinématiques à la fois en plasticité.

des bulles formées par du gaz dissous dans le matériau, A. N. Gent et D. A. Tompkins calculent la dépression à appliquer à une sphère contenant une cavité sphérique pour accroître sa taille. La Fig.12 montre que la tension de surface referme la cavité au repos et que la dépression passe par un maximum lorsque a croît. Pour des micro-cavités de taille supérieure à 100 nm, l'effet de la tension de surface est pratiquement insensible. Ce modèle, basé sur les fluides, a l'inconvénient de ne pas prendre en compte le fait que les taux d'étirement en traction équi-biaxiale deviennent vite inadmissibles au niveau de la paroi interne de la cavité.

En effet, M. L. Williams et R. A. Schapery avaient proposé en 1964, d'appliquer le formalisme de Griffith à la déchirure de la paroi interne de la cavité. La croissance par déchirure a lieu si l'inégalité suivante est vérifiée

$$\partial(U_1 + U_2 + U_3) / \partial a_0 < 0 \quad (11)$$

où U_1 est le travail des forces extérieures, U_2 l'énergie de déformation et U_3 l'énergie de création de surface. Le modèle suppose que $U_3 = 4 \pi a_0^2 \Gamma$. On remarque que la force d'extension de fissure s'exprime par $G = -\partial / \partial a_0 (U_1 + U_2)$. En plus de l'inégalité (11), la condition $\partial G / \partial a_0 > -\partial^2 U_3 / \partial a_0^2$ implique une croissance instable. Considérant un matériau néo-hookéen incompressible et une symétrie sphérique, ils montrent que la cavité croît toujours de façon instable lorsque la dépression critique est atteinte. Les dépressions critiques prédites par ce modèle sont reportées en Fig. 13 pour différentes valeurs de l'énergie de déchirure.

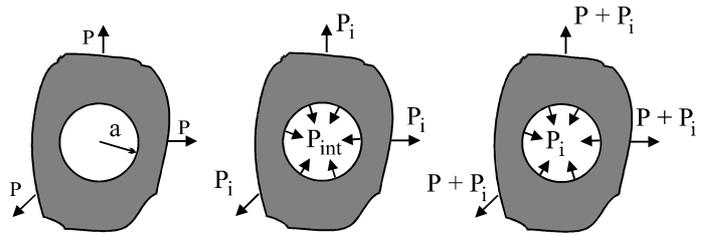
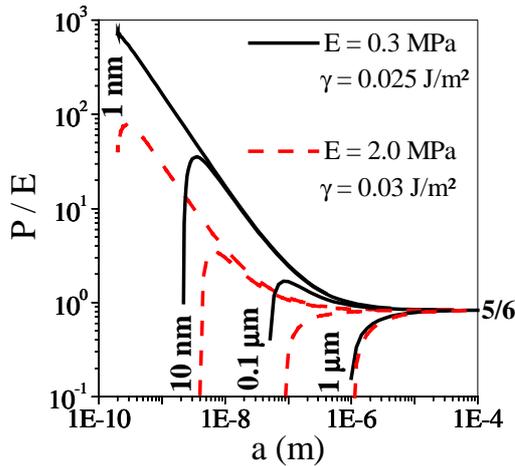


Fig. 12. Modèle de A. N. Gent et D. A. Tompkins, de 1969, prenant en compte la tension de surface dans le modèle de A. E. Green et W. Zerna, de 1954.

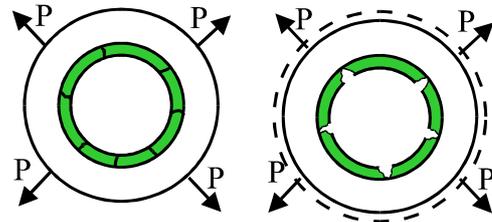
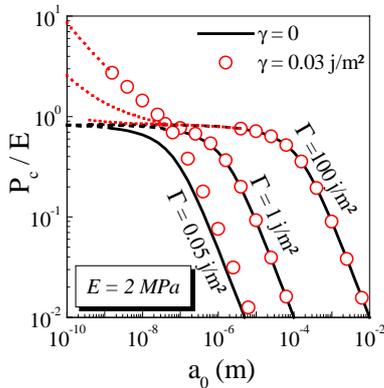


Fig. 13. Modèle de M. L. Williams et R. A. Schapery, proposé en 1964, basé sur le formalisme de Griffith (lignes) et modèle incluant à la fois la tension de surface et le formalisme de Griffith (symboles). Les parties en pointillés indiquent que $\lambda_a > 10$.

La valeur à associer à l'énergie de déchirure est source de controverses. L'énergie de déchirure microscopique, Γ_{micro} , est une énergie concernée par la rupture des chaînes. En général, les auteurs s'accordent à considérer que $\Gamma_{\text{micro}} \approx 2 \gamma$. Mais, pour une fissure macroscopique, l'énergie de déchirure intègre l'hystérésis dans le volume qui entoure le sommet de fissure. Ces termes volumiques sont prépondérants et les énergies macroscopiques

mesurées sont de l'ordre de 10 J/m^2 . Il conviendrait donc de considérer que Γ est une fonction de a_0 . D'autre part, les forces de tension de surface travaillent dans le déplacement de la paroi interne. A l'instar S. H. Goods et L. M. Brown, qui définissent en 1979 une énergie de cohésion dans les métaux, $4 \pi \gamma a^2$, il faut donc inclure cette énergie de création de surface. On remarque que

$$\int_0^a P_1 S dr = 4 \pi a^2 \gamma \quad \text{avec} \quad S = 4 \pi r^2 \quad \text{et} \quad P_1 = 2 \gamma / r \quad (12)$$

L'usage veut que Γ soit considéré dans l'état non déformé alors que l'énergie de création de surface est à considérer dans l'état actuel. On peut donc proposer comme énergie consommée par la croissance de cavité $\Gamma' = \Gamma(a) + \lambda_a \gamma$. De plus, comme le montre la Fig. 13 la tension de surface a pour effet d'augmenter considérablement la dépression critique pour les micro-cavités, comme l'indique le modèle de A. N. Gent et D. A. Tompkins de 1969.

La forme initiale de la cavité est un facteur qui peut différencier les modèles dans une moindre mesure. Le précédent modèle considère une sphère, donc une surface de $4 \pi a_0^2$. La Fig. 14 donne deux autres possibilités : une lentille aplatie et quatre plans à 109° . Dans le premier cas $2 \pi a_0^2$ seront comptés et $3.65 \pi a_0^2$ dans le second.

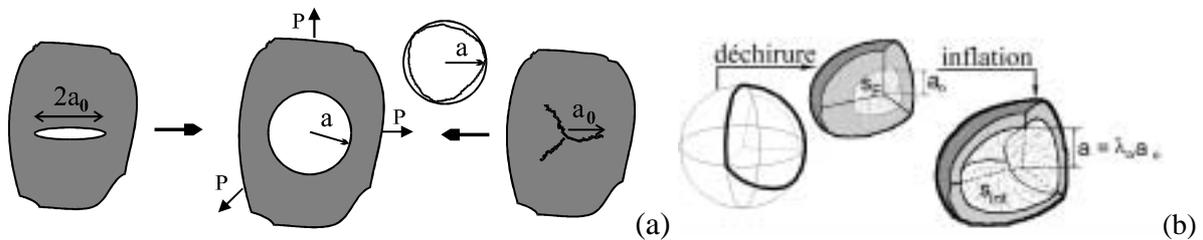


Fig. 14. Schématisation bidimensionnelle (a) et tridimensionnelle (b) de la modélisation des formes de déchirures pouvant conduire à une cavité approximativement sphérique.

Le modèle d'A. N. Gent et C. Wang, en 1991, prolonge celle de M. L. Williams et R. A. Schapery, de 1964, en faisant remarquer qu'à l'étirement limite en traction équi-biaxiale la contrainte dans l'élastomère croît de façon dramatique. Ils proposent d'ajouter un supplément de contrainte au modèle néo-hookéen de sorte que la contrainte en traction équi-biaxiale s'écrive $\sigma = \sigma_{nh} + \Delta\sigma$ où σ_{nh} est la composante néo-hookéenne qui vaut $E/3(\lambda^2 - \lambda^{-4})$ et $\Delta\sigma$ un terme singulier au voisinage de l'étirement maximal, λ_m , qui vaut $\Delta\sigma = k(\lambda - 1)^2 / (\lambda_m - 1)(\lambda_m - \lambda)$. Le problème admet toujours une symétrie sphérique. L'accroissement de la taille de la cavité est toujours basé sur le formalisme de Griffith. Les deux modèles diffèrent sur deux autres points :

- la forme de la cavité est cette fois une lentille aplatie et la surface comptée est πa_0^2 au lieu de celle d'une sphère $4 \pi a_0^2$,

la dérivée des énergies considère le volume total, cavité et élastomère, constant au lieu de considérer la dépression appliquée constante pendant la propagation infinitésimale de la déchirure.

Sur ce dernier point, J. Diani clarifie la situation dans sa thèse, en 1999, en remarquant que ces deux dérivées sont équivalentes pour un milieu infini. L'équation donnée par M. L. Williams et R. A. Schapery, en 1964, est donc une approximation de la solution exacte. Les résultats des Fig. 13 et 15 prennent en compte cette remarque et donnent la solution exacte. Afin de pouvoir comparer ces deux derniers modèles, leurs résultats sont confrontés en Fig. 15 en considérant les surfaces comme sphériques. L'ordre de grandeur de l'énergie de déchirure correspond à des surfaces macroscopiques, typiquement 1 mm. Les modèles n'admettent pas de solution (pas d'extension de la cavité) pour des cavités microscopiques. La rupture est instable dans tous les cas. Le modèle d'A. N. Gent et C. Wang, de 1991, prédit des

dépressions relativement importantes pour accroître les micro cavités. Par contre, pour les cavités macroscopiques, les valeurs de P_c sont anormalement basses. En effet, ces modèles deviennent inopérants lorsque la cavité est peu déformée (typiquement $\lambda_a < 2$) puisque l'on ne peut plus l'assimiler à une sphère dans l'état déformé. D'autre part le milieu considéré autour de la cavité doit pouvoir être assimilé à un milieu infiniment grand.

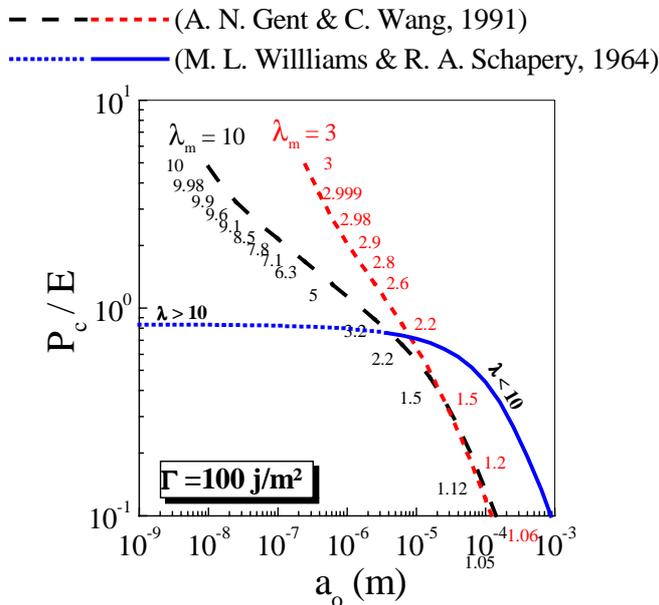


Fig. 15. Comparaison de deux modèles basés sur le formalisme de Griffith, dont un considère que la contrainte tend vers l'infini lorsqu'on atteint un taux d'étirement critique λ_m . Les valeurs indiquées le long des courbes sont les taux d'étirement à la paroi interne.

2.7. CAVITATION DANS UNE INCLUSION D'ELASTOMERE

En 1993, A. Lazzeri et C. B. Bucknall puis en 1994, D. Dompas et G. Groeninckx, ainsi que C. B. Bucknall et al. proposent des modèles pour expliquer la cavitation dans les particules d'élastomère qui constituent le renfort au choc de matrices polymères rigides. Leurs modèles s'accordent à prendre l'énergie stockée dans la particule comme moteur de la cavitation et l'énergie de création de surface comme frein. Comme le schéma de la Fig. 16 le suggère, l'énergie élastique stockée dans la particule est liée à la dépression hydrostatique dans l'élastomère. L'ordre de grandeur de la dépression qui conduit à la cavitation est 20 MPa. A. Lazzeri et C. B. Bucknall considèrent comme terme dissipatif la tension de surface γ , tandis que D. Dompas et G. Groeninckx considèrent à la fois comme énergie de création de surface γ et une énergie de rupture Γ pour la cassure de chaînes macromoléculaires. Ces modèles ne font pas état de l'existence d'une dépression interne, P_i , liée à la tension de surface γ . Ces modèles ne supposant pas l'existence de cavité initiale, il est impossible de calculer les dérivées des énergies, comme pour l'éq. 11, lorsque $a_0 = 0$. Le bilan d'énergie est donc fait entre l'état initial et l'état final et non plus à chaque instant. Il est important de remarquer que ceci peut être de nature à masquer une barrière énergétique pendant le processus de cavitation. Néanmoins, ces modèles indiquent que, conformément aux observations expérimentales de K. Dijkstra et al. de 1994, plus la particule est petite, plus la dépression hydrostatique doit être grande pour déclencher la cavitation.

Toutefois, les modèles de A. Lazzeri et C. B. Bucknall et de C. B. Bucknall et al. négligent la variation volumique de l'élastomère liée à cavitation. En effet, la dépression dans l'élastomère chute brusquement pendant la cavitation, pour atteindre des valeurs très faibles, de l'ordre du module de cisaillement, comme le montre la Fig. 8. Considérant P_i négligeable et des modules de rigidité de l'ordre du MPa, l'élastomère retrouve donc quasiment son volume de l'état non déformé après la cavitation. Utilisant le formalisme de D. Dompas et

G. Groeninckx, il est donc impossible de retrouver les minima énergétiques qui figurent sur les courbes des articles de A. Lazzeri et C. B. Bucknall et de C. B. Bucknall et al.

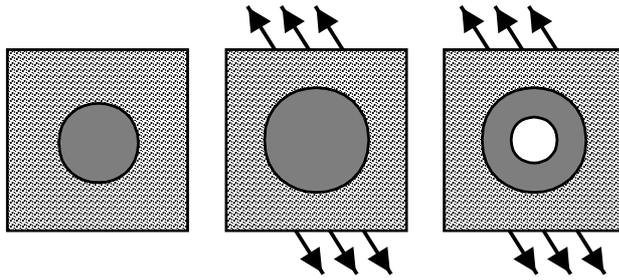


Fig. 16. Cavitation dans une inclusion d'élastomère incluse dans une matrice polymère rigide.

En 1996, C. Fond et al. publient un modèle plus détaillé en ce qui concerne la modélisation micromécanique, basé sur les calculs de l'inclusion élastique de J. D. Eshelby de 1957 et 1959. Ils montrent qu'une particule d'élastomère sphérique isolée dans une matrice élastique est insensible aux contraintes de cisaillement. En effet, seule la part hydrostatique de la contrainte, $\sigma^h = \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma})/3$, génère une dépression dans l'inclusion. Le moteur de la cavitation intègre cette fois l'énergie élastique restituée par la matrice. Les bilans d'énergie intègrent de plus les déformations volumiques et de cisaillement dans la particule endommagée. L'énergie dissipée reprend le terme γ , associé à la surface créée dans l'état déformé, et Γ , associé à la surface créée dans l'état non déformé. Les auteurs proposent en Fig. 14(b) une géométrie de surface créée par déchirure qui pourrait correspondre aux observations microscopiques et minimiser la quantité de nouvelle surface. Le modèle intègre le supplément de dépression, P_i , dû à la tension de surface. La solution des calculs de ce modèle, pour un matériau néo-hookéen, doit respecter les critères suivants :

- le bilan d'énergie doit être nul,
- la contrainte normale est continue au passage de l'interface (admissibilité statique),
- le volume de l'inclusion est égal au volume défini par l'interface matrice/inclusion (admissibilité cinématique),
- le taux d'étirement critique, λ_a , doit être inférieur à typiquement 10.

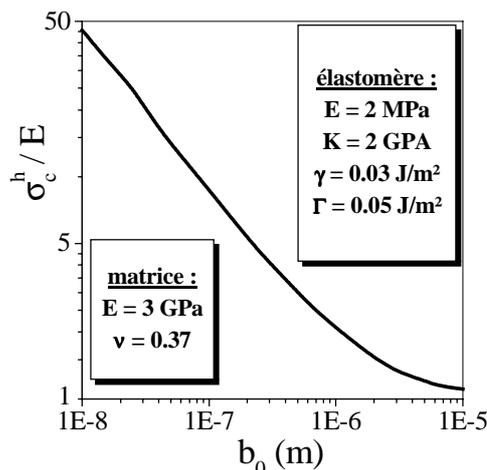


Fig. 17. Critère de cavitation pour une inclusion d'élastomère isolée dans une matrice élastique rigide infinie, d'après le modèle de Fond et al. de 1996.

La part hydrostatique critique, au sens de la cavitation, de la sollicitation extérieure, σ_c^h , est donnée en Fig. 17, pour un polymère choc typique, en fonction du rayon, b_0 , de la particule de renfort. L'effet de taille est important puisque le critère aboutit à un rapport surface sur volume, les énergies disponibles étant proportionnelles au volume de l'inclusion et les énergies dissipées proportionnelles à la surface de la cavité. Pour une particule de taille $b_0 = 100$ nm, on retrouve bien $\sigma_c^h = 17.4$ MPa, c'est à dire cavitation pour $\sigma \approx 50$ MPa en

traction uniaxiale. En revanche, les auteurs font remarquer que pour les grosses particules les valeurs de σ_c^h sont anormalement basses, ce qui laisse supposer qu'un second critère existe, relatif à l'amorçage du processus de cavitation. Ce second critère devrait être indépendant de la taille de la particule et lié à la dépression (ou, de façon équivalente, à densité d'énergie) qui règne dans l'élastomère.

2.8. BILAN DES MODELES DE CAVITATION

Il semble que le problème de la genèse d'une micro cavité ne soit pas totalement résolu. Pour des pièces massives, on peut parfois considérer qu'il existe des micro-cavités initiales puisque les modèles basés sur l'instabilité élastique donnent parfois des résultats plausibles. En effet, si le dégazage lors de l'élaboration du matériau n'est pas total, de micro-bulles peuvent se former par migration des molécules de gaz et ainsi constituer de micro-défauts vis à vis de la rupture. On constate tout de même une volonté d'intégrer dans les modèles actuels des paramètres, comme la tension de surface, l'extension limite ou la rupture de chaînes, permettant d'augmenter la dépression critique pour les plus petites cavités. On remarque en effet que les valeurs données par l'instabilité élastique sous-estiment souvent la limite d'endommagement du matériau. Ces paramètres supplémentaires sont tous de bons candidats pour expliquer la barrière à l'amorçage du processus. Il s'agit donc de pouvoir discerner celui ou ceux qui jouent un rôle de premier ordre. Mais il faut remarquer que l'analyse est d'autant plus ardue que les valeurs à donner à ces paramètres sont difficilement mesurables et peuvent fortement varier avec la dimension de la cavité.

La cavitation dans des inclusions d'élastomère a principalement été traitée avec les outils de l'élasticité. Cependant certains aspects, tels que l'influence de la forme des inclusions, de la plasticité dans la matrice environnante et des interactions entre inclusions, nécessitent encore des développements. Le formalisme déjà développé permet néanmoins d'expliquer un effet dimensionnel. En effet, pour les plus petits domaines d'élastomère, la contrainte de cavitation n'est pas constante et il semble que ceci soit lié à l'énergie disponible dans la particule. Cependant, pour les domaines micrométriques, la quantité d'énergie stockée est plus que suffisante, encore le processus doit-il pouvoir être amorcé. D'autre part, il paraît invraisemblable que les micro-cavités préexistantes se situent systématiquement au centre des domaines ou aux pôles des cœurs rigides. En revanche, il est évident que cette localisation maximise la restitution d'énergie. Les critères exprimés en contrainte seulement semblent donc caduques pour les petites inclusions.

Chercher à trouver des relations entre les caractéristiques physico-chimiques du matériau et sa propension à amorcer une cavitation présente aujourd'hui un réel intérêt, notamment pour l'étude des propriétés à rupture. Le fait que la dépression interne liée à la tension de surface dans une micro-cavité présente une singularité indique que la Mécanique des Milieux Continus (M. M. C.) ne peut résoudre le problème de la genèse. On peut donc penser aux outils de la Simulation Moléculaire (S. M.) pour compléter la modélisation de ce mécanisme (P. H. Mott et al., 1993 ; M.-P. Foulc, 1999). Il se dégage de la revue des modèles de cavitation qu'une hybridation de la mécanique des milieux continus et de la simulation moléculaire est une voie à explorer pour tenter de mieux cerner le mécanisme de cavitation dans les élastomères.

2.9. PERSPECTIVES POUR LA MODELISATION DE LA CAVITATION

A ma connaissance, seule l'étude de P. H. Mott et al. publiée en 1993 concerne à ce jour précisément ce sujet. Leur étude est basée sur la S. M. sans prendre en compte la dynamique moléculaire ($T = 0$ °K). Des V. E. R. sont construits avec typiquement 1000 atomes pour simuler un polypropylène atactique à l'état vitreux. Le milieu est prolongé par périodicité. Les résultats montrent qu'il faut une dilatation de l'ordre de 10 % pour voir des nano-cavités se

former. Les tensions de surfaces ainsi calculées dans les nano-cavités correspondent bien aux valeurs de la littérature.

Les résultats de P. H. Mott et al., de 1993 sont très encourageants pour poursuivre ce type d'approche. Bien sûr la Dynamique Moléculaire (D. M.) devrait être intégrée à ce type de modèle pour voir les nano-cavités se créer "spontanément" sous sollicitation. Cependant, les deux approches, S. M. et D. M. sont souvent découplées pour des raisons de puissance de calcul des ordinateurs. Il semble que principalement deux points soient susceptibles de faire l'objet d'amélioration :

- la cellule étant périodique et de relativement petite dimension, la cavitation forme un milieu poreux. Le réservoir d'énergie est donc limité au V. E. R.,
- l'élasticité caoutchoutique est associée à l'entropie du "nuage de nœuds physiques ou topologiques". Pour les formulations classiques, les moyens de calculs actuels sont, pour la plupart, insuffisants pour restituer de telles propriétés car le nombre de molécules à prendre en compte est considérable.

Afin de résorber les deux limitations précédentes, on peut proposer de juxtaposer la M. M. C. et la S. M. Pour cela, il faut noyer le V. E. R. dans un milieu infini dont les propriétés reflètent celles de l'élastomère. Les potentiels inter atomiques à l'intérieur de V. E. R. peuvent être représentés de façon classique avec le potentiel de Lennard-Jones (A. R. Leach, 1996) avec un rayon de coupure de l'ordre de 2.5 fois le rayon atomique. Pour les atomes considérés comme appartenant à la frontière du V. E. R., les forces inter atomiques sont aussi déduites des potentiels découlant de l'énergie de déformation du milieu infini. Pour une sollicitation équi-triaxiale, les potentiels relatifs aux mouvements normaux à la frontière sont donnés par (C. Fond et al., 1996, annexe 1) pour un milieu néo-hookéen milieu infini faiblement compressible ($K / E > 10^2$) :

$$U = 2\pi \mu r_0^3 \left(\frac{5 \lambda_r^3}{3} - 2\lambda_r^2 + \lambda_r^{-1} - \frac{2}{3} \right) - \frac{\pi \mu^2 r_0^3}{3K} \left[D + (\lambda_r^3 - 1) \left(\frac{359}{30} - \frac{10 \sigma^h}{\mu} \right) \right]$$

$$\text{où } \lambda_r = r / r_0, C = \frac{2 \sigma_r}{\mu} - 4 \lambda_r^{-1} - \lambda_r^{-4}$$

$$\text{et } D = \frac{C^2}{2} + \frac{1}{30} (400 \lambda_r - 80 \lambda_r^4 + 56 \lambda_r^{-2} - \lambda_r^{-5}) + C (4 \lambda_r^2 + \lambda_r^{-1})$$

pour un V. E. R. sphérique de rayon initial r_0 et actuel r , où σ^h est la contrainte hydrostatique appliquée à l'infini et σ_r est la contrainte normale moyenne à l'interface V. E. R. / milieu continu infini. Pour les déplacements tangentiels à la surface, on pourra utiliser les potentiels des fonctions de Green pour les milieux semi-infinis. Pour une sollicitation axisymétrique et un milieu néo-hookéen incompressible, on pourra utiliser les potentiels donnés par H.-S. Hou et R. Abeyaratne en 1992 et la cinématique de déformation en ellipsoïdes.

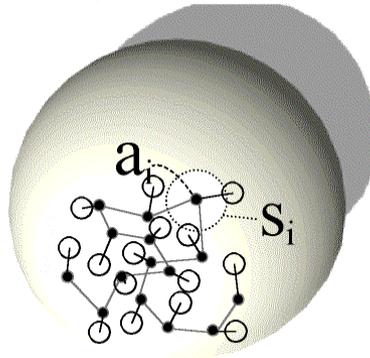


Fig. 18. Schématisation de la quantité de surface associée S_i à un atome a_i appartenant à la frontière d'un V.E.R. sphérique en simulation moléculaire.

Les forces atomiques sur chaque atome a_i de la surface seront déduites des dérivées de ces potentiels par rapports aux mouvements normaux et tangentiels à la surface et pondérées par la part de surface, S_i , associée à cet atome, comme schématisé en Fig. 18. On peut s'attendre à ce qu'une des principales difficultés soit de déterminer la meilleure façon de calculer les surfaces S_i , celles ci devant bien sûr, vérifier $\sum S_i = 3 \pi r^3 / 4$.

La mise en œuvre informatique nécessite de disposer de logiciels suffisamment "ouverts" pour permettre d'intégrer ce type de potentiels. Il semble que des logiciels de simulation moléculaire comme Cerius n'offrent pas de telle capacité actuellement (M.-P. Foulc, 1999), du moins sans collaboration avec l'éditeur du logiciel.

3. INTERACTION MECANIQUE ENTRE HETEROGENEITES SPHERIQUES

3.1. OBJECTIFS

Pour être efficace, le renfort au choc par des particules d'élastomère des matrices amorphes fragiles nécessite que la fraction volumique en particules soit typiquement supérieure à 20 %. La connaissance de l'influence des interactions mécaniques entre inclusions constitue donc un élément capital pour l'avancement de la connaissance de ces matériaux. D'une façon générale, l'analyse des mécanismes d'endommagement passe par la connaissance des tenseurs de localisation et ne se satisfait pas des modèles d'homogénéisation. J'ai choisi de développer un outil de calcul spécifiquement adapté aux morphologies à hétérogénéités sphériques, couramment rencontrées dans les polymères. De plus, afin d'ajuster mes ambitions à la limite du réalisable dans des délais raisonnables, compte tenu de l'état de l'art et de la technologie, les aspects non-linéaires du comportement des phases ne sont pas, pour l'instant, pris en compte. Ce type de développement avait fait l'objet de mes travaux de thèse de doctorat d'université, dans le même esprit : l'optimisation d'un matériau vis à vis d'une propriété demande généralement l'exploration d'un espace à plusieurs dimensions, chaque paramètre de l'élaboration et des constituants du matériau correspondant à une dimension. Même si le modèle ne reflète pas la réalité, mais seulement une partie de celle-ci, il permet, par la formalisation de couplages entre ces paramètres, de réduire la dimension de l'espace à explorer.

3.2. L'INCLUSION EQUIVALENTE ET SON EXPLOITATION

Dans un premier temps, un programme prototype pour le calcul des interactions mécaniques, basé sur la concomitance des déformations induites par des hétérogénéités, avait permis de dégager des tendances relatives à la distribution des contraintes dans un milieu poreux (voir page 85). La formulation utilisée était une vision duale, en déformations, de la méthode de l'inclusion équivalente (MIE, voir page 95), qui correspond à une équivalence en contraintes. Ni l'une, ni l'autre ne sont mathématiquement fondées et seules, des quantifications telles que, par exemple, les résidus de contraintes non équilibrés aux parois des pores permettent de valider les calculs. L'outil développé ensuite, basé sur la MIE a fournit les distributions du niveau de la dépression hydrostatique dans les particules d'élastomère. Ceci pourra constituer une des bases dans le cadre d'un passage "micro-macro". D'autre part, on a pu constater que l'élasticité seule pouvait être responsable d'amas de particules endommagées aux faibles fractions volumiques (voir page 116). Ces amas sont susceptibles de former des pseudo-craquelures et ainsi de fragiliser le matériau.

3.3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES POUR LE CALCUL DES INTERACTIONS

A notre connaissance, la méthode de l'inclusion équivalente pour des inclusions sphériques n'avait jamais été programmée dans un cadre général, jusqu'à l'ordre 3. Quoiqu'ayant nécessité une quantité de travail non négligeable, environ une année à temps

plein, on ne peut pas vraiment qualifier cet ouvrage d'innovation scientifique. En revanche, pour palier l'impossibilité de prouver la convergence de la méthode, un indicateur de qualité de solution original a été proposé. Par la suite, je me suis rendu compte que le formalisme de l'inclusion équivalente pouvait fournir dans certains cas des résultats décevants. Mais mes réflexions concernant la qualité de la solution m'avaient aiguillé sur la voie des méthodes énergétiques. En collaboration avec Pierre Gilormini, nous avons choisi d'envisager d'utiliser les principes variationnels classiques, mais adaptés aux milieux hétérogènes (voir page 127). Ceux-ci ont été établis en 1963 par R. Hill, intrigué par les résultats obtenus par Z. Hashin & S. Shtrickman. Nous avons désormais bon espoir de pouvoir proposer bientôt pour le calcul des interactions une alternative à la méthode de l'inclusion équivalente sur la base des principes variationnels.

4. ELEMENTS SUR LA RUPTURE DE POLYMERES

4.1. PROBLEMATIQUE

Aux moyennes vitesses de déformation, la plupart des polymères présentent leur meilleure ténacité. Aux basses vitesses ou hautes températures, des écoulements viscoplastiques importants sont possibles ce qui fragilise parfois le matériau dans le domaine des ruptures en fluage. Lorsque les vitesses de déformation augmentent ou que la température devient très inférieure à la température de transition vitreuse, un comportement fragile réapparaît toujours. C'est en effet dans ces gammes de sollicitation que l'on recherche généralement les points faibles des polymères vis à vis de la rupture. Pour les vitesses élevées, de chargement ou de propagation de fissure, les effets inertiels perturbent les mesures de ténacité et il faut les évaluer précisément (voir page 137). Il convient aussi de vérifier dans quelle mesure une analyse par la mécanique élastique linéaire de la rupture est valide (voir page 164).

4.2. INFLUENCES DE LA VITESSE DE PROPAGATION DE LA FISSURE

Nos études concernant la rupture du polycarbonate et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pur et choc ont confirmé, s'il en était encore besoin, que la vitesse de propagation d'une fissure est un paramètre observable mais non contrôlable. D'autre part, un sommet de fissure peut être considéré comme un objet de masse nulle, c'est à dire sans inertie. Le PMMA choc présente des phénomènes particuliers. Une particularité est la dépendance à la contrainte dite "T" telle que le matériau peut restituer une sorte de courbe R inversée, c'est à dire que l'énergie de rupture peut diminuer avec la longueur d'entaille (voir page 155). Une autre particularité réside dans la diminution continue de l'énergie de rupture avec la vitesse de propagation de la fissure à l'approche de la vitesse des ondes de Rayleigh. Il est couramment admis qu'une fissure adapte sa vitesse à l'énergie consommable, c'est à dire au taux de restitution d'énergie. Ceci tient du fait que généralement l'énergie de rupture augmente à l'approche de la vitesse des ondes de Rayleigh, comme j'ai pu le mesurer dans le PMMA pur, à l'instar d'autres auteurs. Le cas du PMMA choc est différent puisque l'énergie de rupture diminue dans la même gamme de vitesse. Il est apparu qu'un tel matériau ne pouvant adapter la vitesse du sommet de fissure aux taux de restitution d'énergie adapte la quantité totale de surface créée, par le biais de la rugosité de surface et des branchements "avortés" (voir page 170). Ceci a permis de mettre en évidence qu'à la vitesse particulière que constitue la vitesse de branchement de fissure, que l'on observe généralement être de l'ordre de 0.6 fois la vitesse des ondes de Rayleigh dans les matériaux, il ne peut y avoir unicité de la valeur de l'énergie de rupture.

L'étude de la propagation de fissure rapide avait pour objectif initial la mise en évidence d'une fragilité rémanente et la détermination d'une énergie rupture minimale, point faible, du matériau. Les échantillons ayant donné lieu à branchement avaient dans un premier temps été

ignorés. Lorsque j'ai pu estimer les vitesses de propagation macroscopiques des fissures après branchement, le résultat le plus intéressant est apparu.

4.3. PERSPECTIVES POUR LES ETUDES DE RUPTURE DYNAMIQUE

Il reste à mesurer précisément les quantités de surface créées pour vérifier et valider complètement cette notion. Ceci pourrait aussi permettre de vérifier que les vitesses de propagation microscopiques ne fluctuent pas dans un large intervalle de vitesses lorsque la vitesse macroscopique est la vitesse de branchement. D'autre part, pour parfaire la compréhension des mécanismes à cette vitesse de propagation, l'étude du branchement sur le plan du taux de restitution d'énergie et du champ des contraintes en sommet de fissure devrait faire l'objet de simulations numériques.

5. MODELISATION MICROMECHANIQUE EN GRANDES DEFORMATIONS

5.1. MODELE MICROMECHANIQUE

La prédiction des propriétés mécaniques des caoutchoucs, élastomères et latex rigidifiés par des particules peu déformables nécessite de prendre en compte les non-linéarités de comportement couplées aux non-linéarités géométriques. L'établissement de bases pour l'homogénéisation en grandes déformations est un sujet de recherche difficile d'actualité. Notre étude concernant l'estimation de la loi de comportement de latex contenant des particules de PMMA n'avait pas cette prétention. Il s'agissait simplement de discerner les effets "de mélange" provenant de l'adjonction de particules peu déformables d'éventuelles actions physico-chimiques de type réticulant. La morphologie ordonnée du mélange ainsi que la quasi-incompressibilité de la matrice ont permis d'aboutir à une modélisation relativement simple (voir page 190). Des calculs par éléments finis ont permis de valider les approximations. Dans la mesure où les modèles mécaniques prédictifs fournissaient des résultats en accord avec les observations expérimentales, il est apparu que la loi de comportement de la matrice n'est que peu ou pas modifiée par la présence d'interfaces.

5.2. TRANSITION DE LA CINEMATIQUE DE DEFORMATION

D'autre part, il paraissait probable que la cinématique envisagée pour les déformations locales, initialement identique autour de chaque inclusion, change au-delà d'un seuil de déformation. Cette transition de cinématique de déformation a en effet pu être confirmée expérimentalement et les ordres de grandeurs des seuils de transition sont correctement estimés par le modèle (voir page 198). Il est remarquable que, pour cette fois, le modèle ait prédit une transition de mécanisme avant que les observations microscopiques n'aient été effectuées.

6. CONCLUSIONS

Le dialogue entre la communauté des polyméristes et celle des mécaniciens est fructueux. Le transfert de connaissances y est actuellement en plein essor. Les logiciels d'éléments finis disponibles aujourd'hui intègrent de nombreuses capacités et, dans ce cadre, leur utilisation est précieuse puisque le mécanicien peut souvent apporter des éléments de réponse relativement rapidement aux problèmes posés. Les procédures d'intégrations numériques se sont avérées être suffisamment robustes pour la plupart des études entreprises dans le cadre de la plasticité ou du régime dynamique transitoire. Les lois génériques disponibles facilitent l'exploration des tendances de comportement pour les calculs micromécaniques. Malheureusement le calcul des interactions mécaniques impliquant un grand nombre d'inclusions n'est pas encore accessible par des outils standards. Le maillage automatique de domaines contenant de multiples sous domaines a fait et fait encore l'objet

d'efforts considérables. On pourrait imaginer que la méthode des éléments de frontière répond mieux à la demande en contournant ce problème. Mais il est bien connu que la prise en compte des non-linéarités du comportement des matériaux est beaucoup moins naturelle par cette méthode puisqu'elle se fait par l'intermédiaire de pseudo-forces de volume. De plus, il faut tout de même mailler les zones qui subissent des évolutions dans le domaine non-linéaire du comportement. Si l'on envisage des calculs où la plasticité est envahissante ou intégrant une composante visqueuse, le maillage, respectueusement d'une partie ou de la totalité du domaine, devient indispensable. Le choix pour le développement d'un outil de calcul spécifique pour l'évaluation des interactions s'est basé sur la quasi-linéarité du comportement des polymères en sollicitation rapide ainsi que sur la possibilité de rendre compte de non-linéarités de comportement liées à l'endommagement dans les inclusions.

Avant de poursuivre l'étude des interactions mécaniques entre inclusions sphériques, à l'exception de la détermination du niveau de contrainte hydrostatique dans des particules d'élastomère, il convient d'affiner la méthode de calcul. Le cas du renfort par des billes de verre nécessite en effet une précision accrue sur le calcul des concentrations de contrainte. Il en est de même pour des populations de particules de tailles différentes. La mise en œuvre de la méthode de calcul proposée dans ce mémoire devrait permettre d'aboutir à une méthode plus fondée et plus efficace que la MIE pour le calcul des interactions entre inclusions et ainsi de progresser encore dans l'analyse des mécanismes d'endommagement. La MIE est idéalement adaptée à la prise en compte de déformations plastiques dans les inclusions. En revanche, la prise en compte de non-linéarités de nature viscoélastique ou viscoplastique dans la matrice est difficilement accessible par ce type de méthode. En pratique, l'analyse complète de la plupart des problèmes micromécaniques que j'ai rencontrés dans les polymères implique le comportement viscoplastique de la matrice. L'extension des méthodes développées dans ce mémoire pour le calcul des interactions mécaniques aux non-linéarités de comportement de matrices ne semble pas être un choix judicieux. D'une part, pour la majorité des méthodes numériques, il faut discrétiser les domaines qui subissent des évolutions dans le domaine non-linéaire du comportement. Dans ce cas, les méthodes semi-analytiques du type de la MIE ou des pseudo-tractions perdent l'essentiel de leur intérêt qui réside dans le nombre restreint d'inconnues. D'autre part, l'expression de l'équilibre statique ne découle pas naturellement des équations obtenues et la re-formulation du problème risque d'être complexe. En revanche, les méthodes développées actuellement dans des laboratoires de mécanique, sur la base de développement en série de Fourier ou d'éléments finis, voire de la méthode des éléments de frontière, sont prometteuses pour les calculs micromécaniques non-linéaires. L'accroissement constant des moyens de calcul numérique donne bon espoir que des résultats seront bientôt accessibles par l'usage de tels outils d'analyses. Même si la méthode que je développe connaît des limites, il est bon que se développent en parallèle des méthodes différentes. En effet, il est difficile de valider un résultat lorsqu'aucune solution n'est disponible ni dans la littérature ni par l'utilisation d'un autre outil de calcul. Chaque méthode de calcul possède ses spécificités et avantages et, au travers de validations de résultats, peut servir d'étai à d'autres méthodes.

La poursuite logique de l'étude de l'endommagement comportera l'étude de la cavitation sous sollicitations triaxiales. La finalité est de déterminer les principaux paramètres qui contrôlent la formation d'un macro-défaut dans le matériau. Pour ce faire, les conditions qui conduisent à la formation de craquelures pourront être analysées dans la mesure où l'on connaît à la fois les tenseurs de localisation et les critères de plasticité et de craquelage de la matrice. La transition, formation d'amas – cavitation diffuse, mise en évidence à l'aide de la MIE autorise à penser que la démarche entreprise doit être poursuivie.

La ténacité à l'amorçage de la fissuration dans les polymères résulte à la fois du comportement ultime en traction du polymère, par exemple par le biais de la formation de fibrilles en sommet de fissure, et de l'évolution de la zone de progrès de la fissure. L'étude de

la fibrillation, essentiellement par des physiciens, a fait l'objet d'études dont beaucoup sont aujourd'hui abouties. Par contre la modélisation des zones de progrès de fissures dans les polymères est difficile et peu de ces modèles sont aujourd'hui reconnus. La méconnaissance des gradients des champs mécaniques est identifiée comme un des verrous pour ces derniers développements. L'étude du gradient d'endommagement en sommet de fissure pourra s'appuyer sur l'ensemble des informations collectées par la micromécanique.

La modélisation de la zone de progrès d'une fissure est toujours un défi ambitieux, voire utopique pour certains matériaux. Non seulement elle fait appel au comportement ultime du matériau sous grandes transformations, non mesurable autrement qu'en rupture, mais elle est souvent du ressort de la thermomécanique. Le cas le moins complexe est certainement celui, quasi-isotherme, de la fissuration lente. Une bonne connaissance de la viscoélasticité et la viscoplasticité du matériau peuvent suffire à la modélisation. Ensuite vient celui de la propagation de fissure rapide que l'on peut considérer adiabatique mais qui est associée aux effets inertiels. Il est vraisemblable que, hors de la zone de progrès, la connaissance des modules d'élasticité dynamiques suffisent pour les polymères que j'ai testés. En effet, lorsque la position du sommet de fissure en fonction du temps est donnée par l'expérience, la MELR semble donner de bons résultats. Il faut tout de même remarquer que cette donnée expérimentale fournit implicitement au calcul élastique dynamique le comportement complexe du matériau dans la zone de progrès. Enfin, le cas du chargement rapide pour l'étude de l'amorçage est certainement le plus complexe puisque les couplages thermomécaniques y sont les plus forts et la viscoélasticité et la viscoplasticité du polymère sont généralement difficiles à décrire dans ces gammes de vitesse de déformation. De plus les effets inertiels peuvent être importants sur le plan structural et rendre encore plus ardue l'extraction des informations expérimentales.

Le PMMA choc, par son comportement instable à l'approche de la vitesse des ondes de Rayleigh, s'est avéré être un matériau modèle pour l'étude de la rupture dynamique en relation avec les faciès de rupture. Le développement d'un moyen de mesure précis de la quantité totale de surface créée par la rupture dynamique devrait permettre de valider les conclusions exposées dans ce mémoire relatives à la particularité de la vitesse de branchement macroscopique des fissures. Mais, bien que ce type de comportement fragile présente un intérêt certain pour les études des mécanismes de branchement et des rugosités de surface, il n'est pas souhaitable pour un matériau à usage structural. Pour mieux cerner les paramètres qui conduisent à cette fragilité intrinsèque, il est désormais loisible de chercher les matériaux dont l'évolution de la ténacité avec la vitesse de propagation est similaire et les conditions de températures correspondantes.

Les polymères peuvent constituer des matériaux modèles pour la mécanique grâce à leurs diversités morphologiques ou leurs propriétés particulières. Quoique ce mémoire ne soit pas focalisé sur les expérimentations, l'aller-retour permanent entre la modélisation et l'expérimentation a jusqu'ici été enrichissant. La réalisation de montages expérimentaux originaux donne accès à des points de vue non explorés. Les données expérimentales fournissent la base pour la modélisation. Mais il s'est confirmé, s'il en était encore besoin, que la modélisation, par la définition de besoins précis, pouvait susciter de nouveaux moyens de mesures ou de nouvelles procédures expérimentales. Dans ce cadre, la mesure des paramètres relatifs au gradient d'endommagement en sommet de fissure fera l'objet d'une attention particulière.

Enfin, l'interdisciplinarité pourra à nouveau être mise à profit pour l'étude de la cavitation dans les élastomères. Les outils de la simulation moléculaire ont beaucoup progressé récemment, notamment dans les domaines d'application des polymères. Cependant, il est encore difficile d'intégrer dans une même simulation l'analyse de conformation liée aux champs de forces et la dynamique moléculaire. Par conséquent, la prise en compte des

facteurs de premier ordre constituera un des principaux sujets dans la discussion scientifique intercommunautaire. Toutefois, la seule tentative, à notre connaissance, de modélisation de la cavitation par simulation moléculaire a montré la faisabilité d'une telle approche. En effet, les tensions de surface dans des nano-cavités évaluées par simulations correspondent à la réalité. L'importance du rôle de la tension de surface lors de la cavitation a été soulevée à l'occasion du passage en revue des modèles de cavitation dans ce mémoire. L'obtention de relations entre les paramètres physico-chimiques du matériau et la propension à la cavitation constitue un objectif à moyen terme dans la continuité de l'étude de l'endommagement. La mécanique des milieux continus devrait permettre de fournir des conditions aux limites pour les modèles de simulations moléculaires qui reflètent convenablement la réalité et réduisent les coûts de calcul.

RÉFÉRENCES

- Ball, J. M., *Discontinuous Equilibrium Solutions and Cavitation in Nonlinear Elasticity*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, **306**, (1982), p. 557-611.
- Béguelin Ph, *Approche Expérimentale du Comportement Mécanique des Polymères en Sollicitation Rapide*, Ph. D. Thesis, (1996), 1572, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Béguelin Ph. et H. H. Kausch, *Loading rate Dependence of the Deformation and Fracture Mechanisms in Impact Modified Poly(Methyl Methacrylate)*, J. Phys. IV France, **7** (1997), p. C3-933-C3938.
- Blatz, P. J. et Ko, W. L., *Application of Finite Elastic Theory to the Deformation of rubbery Materials*, Trans. Soc. Rheology, **6**, (1962), p. 223-251.
- Bucknall, C. B., Karpodinis, A. et Zhang, X. C., *A Model for Cavitation in Rubber-Toughened Plastics*, J. Mat. Sci., **29**, (1994), p. 3377-3383.
- Budiansky, B., Hutchinson, J. W. et Slutsky, S., *Void Growth and Collapse in Viscous Solids*, Mechanics of Solids, (1982), ed. H. G. Hopkins & M. J. Sewell, Pergamon Press, p. 13-45.
- Butler, M. F., Donald, A. M. et Ryan, A. J., *Time Resolved Simultaneous Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering During Polyethylene Deformation -II. Cold Drawing of Linear Polyethylene*, Polymer, **39**, 1, (1998), p. 39-52.
- Castagnet, S., *Comportement Mécanique du PVDF : Compétition entre Cavitation et Ecoulement Visqueux*, Ph. D. Thesis, (1998), Université de Poitiers - ENSMA.
- Chang, Y.-W., Gent, A. N. et Padovan, J., *Expansion of a Cavity in a Rubber Block under Unequal Stresses*, Int. J. Fract., **60**, (1993), p. 283-291.
- Cheng, C., Hiltner, A., Baer, E., Soskey P. R. et Mylonakis, S. G., *Cooperative Cavitation in Rubber-Toughened Polycarbonate*, J. Mater. Sci., **30**, (1995), p. 587-595.
- Cho, K. et Gent, A. N., *Cavitation in Model Elastomeric Composite*, J. Mater. Sci., **23**, (1988), p. 141-144.
- Chou-Wang, M. S. et Horgan, C. O., *Void Nucleation and Growth for a Class of Incompressible Nonlinearly Elastic Materials*, Int. J. Solids Structures, (1989), **25**, p. 1239-1254.
- Diani, J., *Contribution à l'Etude du Comportement Elastique et de l'Endommagement des Matériaux Elastomères*, thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, (1999).
- Dijkstra, K., Van Der Wal, A. et Gaymans, R. J., *Nylon-6-Rubber Blends part IV: Cavitation and Yield in Nylon-Rubber Blends*, J. Mat. Sci., **29**, (1994), p. 3489-3496.
- Dompas, D. et Groeninckx, G., *Toughening Behaviour of Rubber-Modified Thermoplastic Polymers Involving Very Small Rubber Particles: 1. A Criterion for Internal Rubber Cavitation*, Pol. 35, (1994), p. 4743-4749.
- Eshelby, J. D., *The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, **241**, (1957), p. 376-396.
- Eshelby, J. D., *The Elastic Field Outside an Ellipsoidal Inclusion*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, **252**, (1959), p. 561-569.
- Fond, C., Lobbrecht, A. et Schirrer, R., *Polymers Toughened with Rubber Microspheres; an Analytical Solution for Stresses and Strains in the Rubber Particles at Equilibrium and Rupture*, Int. J. Fract., (1996), **77**, p. 141-159.

- Foulc, M.-P., *Etude du Phénomène de Cavitation Elastomérique : Approche par Simulation Moléculaire*, Mémoire du D.E.A. de Physico-Chimie des Matériaux Moléculaires et Macromoléculaires, (1999), Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Frank, O. et Lehmann, J., *Determination of Various Deformation Processes in Impact-Modified PMMA at Strain Rates up to 10^5 %/min*, Colloid & Polymer Sci., **264**, (1986), p. 473-481.
- Ganghoffer, J. F. et Schultz, J., *Expansion of a Cavity in a Rubber Block under Stress: application of the Asymptotic Expansion Method to the Analysis of the Stability and Bifurcation Conditions*, Int. J. Fract., **72**, (1995), p. 1-20.
- Gent, A. N. et Lindley, P. B., *Internal Rupture of Bonded Rubber Cylinders in Tension*, Proc. Roy. Soc. Lond. A, **249**, (1959), p. 195-205.
- Gent, A. N. et Park, B., *Failure Processes in Elastomers at or Near a Rigid Spherical Inclusion*, J. Mater. Sci., **19**, (1984), p. 1947-1956.
- Gent, A. N. et Tompkins, D. A., *Surface Energy Effects for Small Holes or Particles in Elastomers*, J. Polym. Sc., A-2, **7**, (1969), p. 1483-1488.
- Gent, A. N. et Wang, C., *Fracture Mechanics and Cavitation in Rubber-like Solids*, J. Mater. Sci., **26**, (1991), p. 3392-3395.
- Goods, S. H. et Brown, L. M., *The Nucleation of Cavities by Plastic Deformation*, Acta Metallurgica, (1979), **27**, p. 1-15.
- Green, A. E. et Zerna, W., *Theoretical Elasticity*, (1954), University Press, Oxford.
- Hort, W. et Johnson, W. C., *Diffusional Boundary Conditions during Coarsening of Elastically Interacting Precipitates*, Metallurgical and Materials Trans. A, (1994), **25**, p. 2695-2703.
- Horgan, C. O. et Abeyaratne, R., *A Bifurcation Problem for a Compressible Nonlinearly Elastic Medium: Growth of a Micro-Void*, J. Elasticity, **16**, (1986), p. 189-200.
- Horgan, C. O. et Pence, T. J., *Void Nucleation in Tensile Dead-Loading of a Composite Incompressible Nonlinearly Elastic Sphere*, J. Elasticity, **21**, (1989), p. 61-82.
- Hou, H.-S. et Abeyaratne, R., *Cavitation in Elastic and Elastic-Plastic Solids*, J. Mech. Phys. Solids, **40**, 3, (1992), p. 571-592.
- Lazzeri, A. et Bucknall, C. B., *Dilatational Bands in Rubber-Toughened Polymers*, J. Mat. Sci., **28**, (1993), p. 6799-6808.
- Leach, A. R., *Molecular Modelling – Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Limited[©], ISBN 0-582-23933-8, (1996).
- Lindsey, G. H., *Triaxial Fracture Studies*, J. Appl. Phys., **38**, 12, (1967), p. 4843-4852.
- Mott, P. H., Argon, A. S. et Suter, U. W., *Atomistic Modelling of Cavitation of Glassy Polymers*, Phil. Mag., **68**, 3, (1993), p. 537-564.
- Riccò, T., Pavan, A. et Danusso, F., *Micromechanical Analysis of a Model for Particulate Composite Materials with Composite Particles-Survey of Craze Initiation*, Pol. Eng. Sci. **18**, 10, (1978), p. 774-780.
- Riccò, T., Pavan, A. et Danusso, F., *Crazing within Glassy Occlusion in Rubber Particles of Toughened Glassy Polymers: a Micromechanical Investigation*, Pol., **20**, (1979), p. 367-370.
- Rice, J. R. et Tracey, D. M., *On the Ductile enlargement of Voids in Triaxial Stress Fields*, J. Mech. Phys. Solids, **17**, (1969), p. 201-217.
- Tracey, D. M., *Strain-Hardening and Interaction Effects on the Growth of Voids in Ductile Fracture*, Eng. Fract. Mech., **3**, (1971), p. 301-315.

- Schirrer, R., Fond, C., et Lobbrecht, A., *Volume Change and Light Scattering During Mechanical Damage in PMMA (Polymethylmethacrylate) Toughened with Core Shell Rubber Particles*, J. Mat. Sc., (1996), **31**, p. 6409 - 6422.
- Schirrer, R. et Fond, C., *Utilisation de la Diffusion de la Lumière pour l'Etude de l'Endommagement de Polymères*, Photomécanique 95, éd. Y. Berthaud, D. Paraskevas et M. Taroni, Eyrolles, ISBN 2-212-08852-3, (1995), p. 75-83.
- Steenbrink, A. C., van der Giessen, E. et Wu, P. D., *Void Growth in Glassy Polymers*, J. Mech. Phys. Sol., **45**, 3, (1997), p. 405-437.
- Williams, M. L. et Schapery, R. A., *Spherical Flaw Instability in Hydrostatic Tension*, Int. J. Fract. Mech., **1**, (1965), p. 64-72.